Efeitos de Campo Elétrico e Medidas de Frequências em Lasers Moleculares

Edjar Martins Telles

Orientador: Prof. Dr. Daniel Pereira

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

Este exemplar corresponde à redação final da Tese defendida pelo aluno Edjar Martins Telles, e aprovada pela Comissão Julgadora - Campinas 28 de Setembro de 1994 - Daniel Pereira

- Agosto 1994 -

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Banca Examinadora

Prof. Dr. Alvin E. Kiel (IFGW - Unicamp)

Prof. Dr. Antonio Guilhermo José Balbin Villaverde (IFGW-Unicamp)

Prof. Dr. Artemio Scalabrin (IFGW - Unicamp)

Prof. Dr. Daniel Pereira (IFGW - Unicamp , Orientador)

Dr. Nilson Dias Vieira Junior (IPEN)

Prof. Dr. José Roberto Rios Leite (Depto. Física - UFPe)

Prof. Dr. Sérgio Carlor Zilio (IFQSC - USP)

Agradecimentos

A realização deste trabalho contou com a participação direta e indireta de várias pessoas e entidades que foram imprescindíveis para alcançarmos nosso objetivo. Agradecimento especial :

Aos vários setores de apoio à pesquisa do IFGW-Unicamp com destaque :

- Ao Zé Carlos e Roberto pela colaboração nos trabalhos urgentes de vidraria.

- Ao Vasco e Charles pela confecção dos desenhos.

- Ao Carlos " Salles " pelas sugestões técnicas, trabalhos de deposição e amizade durante todo trabalho.

- A Cora, Miyoko e Melita pela simpatia e realização de trabalhos essencias.

Ao corpo técnico do laboratório:

- Ao J. Polaquini pela competência técnica e dedicação essenciais neste tipo de trabalho e amizade durante toda sua realização.

- Ao Mauricio Arruda pelos projetos eletrônicos, execução e presteza durante todo o trabalho.

- Ao João Batista pela cooperação nos trabalhos finais de mecânica.

As agências financiadoras:

- Ao CNPq , FAPESP e FAEP-Unicamp pelo suporte financeiro.

-Aos amigos Carmen, Flávio, Georgina, João, Joca e Marivaldo pelo companheirismo, cooperação e paciência durante todo o trabalho.

- Aos Professores F. Strumia, G. Moruzzi e A. Moretti da Univesidade de Pisa pela oportunidade e receptividade no ínicio deste trabalho.

- Ao Prof Artemio Scalabrin pelo apoio durante o desenvolvimento deste trabalho.

- Ao Prof. Daniel Pereira pela oportunidade de realizar este trabalho, conhecimento científico, criticas construtivas e amizade durante todo o tempo.

- Aos meus pais, Edson e Lázara.

- E a Cristiane pelo convívio, apoio e compreensão e a Izabela pela alegria!

Abstract

This thesis reports the experiments carried through in the high resolution spectroscopy in Far infrared region (FIR ≈ 1 - 10 THz). Laser radiation in this region was generated by molecules of methanol (CH_3OH) and its isotopic varieties through the optical pumping. For that, we have built CO_2 lasers in waveguide as optical pumping source and cavities of Fabry-Perot type as lasers FIR . We have identified new laser FIR emissions in the range of 63 μm to 2615 μm, all characterized according to the wavelength, absorption transition offset, relative polarization and intensity and the optimum working pressure.

We have also studied these emissions' behaviors in the presence of uniform electric field using hybrid FIR cavity (metal-dielectric) and photoacoustic cell with electrodes. We have observed intensity increase in particular emissions (up to 6 times) for fields up to 100 V/cm followed by a drop for higher fields. This increase is explained by the Non-Linear Hanle Effect and allows to evaluate the width of homogeneous, inhomogeneous line broadening and transition saturation parameter involved. In higher fields, we have observed the emission splitting in two adjacent packages compound by Stark components. This additional information allowed to check proposed assignments.

We have also obtained, for the first time in Brasil, frequency measurements of FIR laser lines through the heterodyne technique with reproducibility of 2 parts in 10^7. This technique consists in mixing two FIR laser lines through a non-linear element that generates a beat signal possible of being observed and measured in a spectrum analyzer. The lines have close frequencies being one previously known and the other to be determined. In this experiment, we have used the Metal-Insulator-Metal point contact diode (MIM) as harmonics generator and mixer element. After checking the experimental system we have realized new frequencies measurements in the range of 600 GHz to 1850 GHz.

The experiments realized provided complementary information for a better spectroscopic understanding of active laser molecules, besides enabling the laboratory to realize new frequencies measurements of metrologic interest.

Resumo

Esta tese relata os experimentos realizados no campo da espectroscopia de alta resolução na região do infravermelho longínquo (IVL ≈ 1 - 10 THz). Radiação laser nesta região foi gerada por moléculas do tipo metanol (CH_3OH) através da excitação óptica. Para isso, construímos lasers de CO_2 em guia de onda como fonte de excitação e cavidades do tipo Fabry-Perot como ressonadores lasers IVL. Identificamos novas emissões laser IVL na faixa de 63 μm a 2615 μm todas caracterizadas segundo o comprimento de onda, *offset* da transição de absorção, polarização e intensidade relativas e pressão ótima de trabalho.

Estudamos também, o comportamento destas emissões na presença de campo elétrico uniforme usando cavidade IVL híbrida e celas fotoacústicas com eletrodos. Observamos aumento da intensidade de particulares emissões (até 6 vezes) para campos de até 100 V/cm seguido de queda para campos maiores. Este aumento é explicado pelo efeito Hanle Não-Linear e permite avaliar a largura de linha homogênea, inomogênea e o parâmetro de saturação da transição envolvida. Em campos maiores, observamos o desdobramento da emissão em dois pacotes próximos formados pelas componentes Stark. Estas informações adicionais permitiram checar propostas de indentificação de níveis.

Realizamos ainda, pela primeira vez no Brasil, medidas diretas de frequências de linhas laser IVL através da técnica heterodina com reprodutibilidade de 2 partes em 10^7. Esta técnica consiste em misturar linhas lasers IVL através de um elemento não linear que gera um sinal de batimento possível de ser observado e medido em um analisador de espectro. As linhas possuem frequências próximas sendo uma previamente conhecida e a outra a determinar. Neste experimento, utilizamos o diodo de contato de ponta do tipo Metal-Isolante-Metal (MIM) como elemento misturador e gerador de harmônicos. Após checar o sistema experimental realizamos medidas de novas frequências na faixa de 600 GHz a 1850 GHz.

Os experimentos realizados possibilitaram informações complementares para o melhor entendimento espectroscópico de moléculas laser ativas além de capacitar o laboratório a realizar novas medidas de frequência de linhas IVL de interesse metrológico.

Índice

i

Introdução 1

Capítulo 1. Lasers moleculares excitados opticamente: Geração de novas emissões no infravermelho longínquo. 3

1.1 - Laser IVL 4

1.2 - O metanol como meio ativo 5

1.3 - Sistema Experimental 9

1.4 - Resultados e Comentários 16

1.5 - Conclusão 26

1.6 - Referências 28

Capítulo 2. Efeitos de campo elétrico em lasers moleculares no IVL. 31

2.1 - Sistema Experimental 31

2.2 - Efeito Stark em moléculas do tipo metanol 40

2.3 - Emissões laser IVL na presença de campo elétrico 47

2.4 - Efeito Hanle Não-Linear 59

2.5 - Resultados e Comentários 63

2.6 - Conclusão 88

2.7 - Referências 89

Capítulo 3. Medidas Diretas de frequências na região do infravermelho longínquo. 92

3.1 - Síntese de frequências ópticas 92

3.2 - Características especrais das linhas laser IVL 96

3.3 - Medidas diretas de frequências através da técnica heterodina 97

3.4 - Sistema Experimental 100

3.5 - O diodo de contato de ponta MIM 104

3.6 - Resultados e Comentários 109

3.7 - Conclusão 128

3.8 - Referências 129

Conclusão 133

Apêndice A - Modelos de Vibração-Rotação e Vibro-Roto-Torsional para moléculas do tipo metanol. 134

Índice Remissivo 140

Introdução

A espectroscopia tem sido fundamental para o conhecimento da estrutura da matéria e tem experimentado notável avanço ao longo do tempo. De fato, ela permitiu o desenvolvimento dos princípios da mecânica quântica por Bohr além de importantes descobertas como o spin do elétron, o spin nuclear, os momentos magnéticos nucleares e o momento de quadrupólo nuclear terem sido conseguidas através de informações espectroscópicas. Ela tem também contribuído no desenvolvimento de outras áreas como a física da matéria condensada e astrofísica.

A origem da espectroscopia é do início do século passado com as observações do espectro solar por *Wollaston e Fraunhofer*. De lá para cá, várias técnicas melhores e mais precisas foram desenvolvidas. Com o aperfeiçoamento da resolução dos instrumentos o efeito Doppler, devido a velocidade dos átomos ou moléculas, passou a ser o fator limitante para a resolução dos espectros. Sendo assim, novas técnicas surgiram com o objetivo principal de eliminar as contribuições do efeito Doppler no espectros.

Na década de 50, duas técnicas Sub-Doppler: espectroscopia de dupla ressonância e espectroscopia " *Level-Crossing* " foram desenvolvidas e possibilitaram informações valiosas acerca das estruturas fina e hiperfina de átomos, tempo de vida radioativo e valores para o fator de *Landé*. A invensão do laser no início da década de 60 revolucionou a espectroscopia, principalmente após o aparecimento dos lasers sintonizáveis colaborando para o desenvolvimento de outras técnicas. Na década de 70 várias técnicas com resolução Sub-Doppler surgiram como a espectroscopia de saturação, Stark e de duplo fóton. Porém, a partir da década de 80 a espectroscopia a laser passou a ter sua era de ouro. De fato, inúmeros parâmetros atômicos e moleculares tem sido medidos além da realização de vários experimentos interessantes. Átomos tem sido " resfriados " através de lasers a temperaturas de microKelvin praticamente eliminando por completo o efeito Doppler. Estes átomos " frios " tem sido confinados em armadilhas ópticas e magnéticas criando-se novas e interessantes perspectivas na ciência de uma forma geral.

Nesta tese, relatamos experimentos realizados no campo da espectroscopia de alta resolução particularmente nas regiões do infravermelho (IV) e infravermelho longínquo (IVL) do espectro eletromagnético. Estes experimentos, iniciados em 1990, foram realizados junto ao grupo de " Lasers e Aplicações " do IFGW-Unicamp.

A região do infravermelho longínquo (IVL), compreendida entre as microondas e o visível, foi uma das últimas a ser atingida por radiação laser. Grande avanço ocorreu nesta região do espectro após a descoberta, em 1970, do laser IVL gerado por moléculas polares excitadas opticamente. Este foi o marco da pesquisa no IVL implicando em várias aplicações em outras áreas e possibilitando a observação de importantes fenômenos físicos.

Neste trabalho, radiação laser no IVL foi gerada por bombeamento óptico de moléculas do tipo metanol (CH_3OH). Para isso construimos um complexo sistema

experimental constituído basicamente de lasers de CO_2 como fonte de excitação óptica e cavidades do tipo Fabry Perot como lasers IVL. Os resultados alcançados e análises pertinentes serão apresentados em três capítulos ordenados basicamente segundo a cronologia da realização dos experimentos.

No capítulo 1 analisamos o experimento de geração de novas linhas laser no IVL. Neste capítulo apresentamos o laser IVL bombeado opticamente destacando os princípios físicos que os descrevem assim como as características espectroscópicas do metanol usado como meio ativo. Nosso interesse principal neste experimento era o de identificar linhas previstas teóricamente e elucidar dúvidas existentes em determinados bombeamento. Como ponto de partida usamos dados de espectros à Transformada de Fourier e Fotoacústico do isótopo $^{13}CD_3OH$. Todas as linhas novas identificadas foram completamente caracterizadas segundo comprimento de onda, intensidade e polarização relativas, pressão ótima de trabalho e o *offset* da transição de absorção medido através da técnica Sub-Doppler do Lamb Dip Transferido.

No capítulo 2 descrevemos os efeitos provocados por campo elétrico uniforme nas transições de absorção IV e emissão IVL Os resultados serão analisados segundos os efeitos Hanle Não-Linear e Stark. Exemplificamos o uso do Efeito Hanle Não-Linear, presente em baixos valores de campo, como uma técnica espectroscópica Sub-Doppler e determinamos as larguras de linha homogênea, inomogênea e o parâmetro de saturação de particulares transições. Para isso, usamos celas com eletrodos para observar, através de detecção fotoacústica, o comportamento da absorção IV com o campo. Para estudar o comportamento da emissão IVL na presença de campo elétrico, usamos uma cavidade IVL hibrida (dielétrico-condutor). Para pequenos campos notamos um aumento da intensidade de particulares emissões. Para campos maiores, ocorre desdobramento destas emissões em dois pacotes formados pelas componentes Stark. Este comportamento, fortemente dependente dos números quânticos e regras de seleção envolvidas, foi interpretado segundo o efeito Stark linear e possibilitou checar propostas de identificação das transições envolvidas.

As emissões laser IVL geradas pela excitação óptica apresentam características espectrais particulares que as credenciam para serem usadas em outras áreas. Interesse especial é na área de metrologia onde as linhas laser IVL podem ser aplicadas como padrão secundário de frequência na região entre as microndas (onde o segundo é definido) e o visível. Neste sentido, o conhecimento preciso da frequência da linha laser IVL é indispensável. No capítulo 3 descreveremos o experimento realizado para medidas diretas de frequências de linhas laser no IVL empregando a detecção heterodina. Neste experimento, inédito no Brasil, o elemento misturador e gerador de harmônicos usado é um diodo de contato de ponta do tipo Metal-Isolante-Metal (MIM). A construção deste diodo assim como sua operação será descrita neste capítulo. As novas medidas de frequência realizadas apresentam reprodutibilidade da ordem de 2 partes em 10^7.

Capítulo 1 : Lasers moleculares excitados opticamente: Geração de novas emissões no infravemelho longínquo

Introdução

1.1- Laser IVL excitado opticamente;

1.2- O metanol como meio ativo;

1.3- Sistema experimental;

1.4- Resultados e comentários;

1.5 - Conclusão;

1.6 - Referências.

Ondas eletromagnéticas com comprimento de onda entre poucas dezenas de microns (μm) a alguns milímetros são chamadas de ondas no Infravermelho Longínquo e identificadas por IVL. Esta região do espectro eletromagnético, conexão entre as regiões das microondas e o infravermelho, foi uma das últimas a ser coberta por fontes de radiação coerente. Pesquisas sobre lasers nesta região, foram iniciadas logo após a invenção do laser de HeNe em 1961. O primeiro comprimento de onda identificado foi de 28 μm de um laser de HeNe. Em 1964 foram identificadas duas novas linhas IVL de 85 e 118 μm em um laser de Ne e quase simultaneamente também foram identificadas emissões estimuladas em vapor de água (H_2O e D_2O) com comprimento de onda próximo de 100 μm. Importante passo para o desenvolvimento dos lasers no IVL foi a descoberta de linhas lasers potentes (dezenas de miliwatts) em descargas de HCN, estendendo a região do IVL para centenas de μm. Contudo, o grande avanço nos lasers na região do IVL se deu em 1970 com o trabalho pioneiro de Chang e Bridges [1.1]. Eles obtiveram com sucesso, emissão estimulada em 425, 496 e 521 μm, usando CH_3F como meio laser ativo excitado opticamente por um laser de CO_2 (10 μm). Esta descoberta foi o ínicio de uma nova era no desenvolvimento científico e tecnológico dos lasers no IVL. Atualmente os lasers moleculares no IVL excitados opticamente , cobrem a região de 19 μm [1.2] até 3 mm [1.3], com mais de 2000 linhas tendo sido observadas em cerca de 100 moléculas poliatômicas diferentes utilizadas como meio ativo constituindo-se assim, na principal fonte de radiação coerente nesta região.

Estes lasers são suficientemente potentes, estáveis e monocromáticos para serem usados em outras áreas onde alta resolução é necessário tais como: Espectroscopia Atômica e Molecular, através da análise espectroscópica do próprio meio ativo que será objeto de análise neste trabalho; em Astrofísica onde emissões laser IVL tem sido utilizadas como osciladores locais para detecção heterodina de espécies atômicas e moleculares do espaço interestelar [1.4]; em Metrologia, onde radiações no IVL são utilizadas na síntese de frequência conectando a região das microondas até o vísivel [1.5] ou como padrão secundário de frequência indispensável na interrogação da transição de referência em padrões primários de frequência [1.6] de altas energias. Além dessas aplicações, os lasers no IVL excitados opticamente possuem características que indicam a possibilidade de observar instabilidades e caos [1.7].

Neste capítulo discutiremos e analisaremos o experimento realizado para a identificação de novas linhas laser IVL utilizando a técnica de excitação óptica. Inicialmente apresentaremos os princípios físicos básicos envolvidos nos lasers IVL excitados opticamente. Em seguida analisaremos as características espectroscópicas fundamentais da molécula de metanol - CH_3OH - que contribuem para a eficiência dessa molécula como meio ativo laser IVL. No apêndice A apresentaremos os modelos para cálculo dos espectros de absorção IV e emissão IVL dessa molécula. Após estes aspectos teóricos , apresentaremos o sistema experimental construído para a observação de linhas laser no IVL com as características básicas de cada elemento. Finalmente apresentaremos e analisaremos os resultados obtidos utilizando a forma isotópica $^{13}CD_3OH$ como meio ativo.

Nos últimos anos, sistemáticos estudos com esta molécula permitiram identificar várias linhas laser IVL novas destacando-a como um eficiente meio ativo. Além disso, novos dados a cerca das transições de absorção obtidos de espectros à Transformada de Fourier [1.8] e Fotoacústica [1.9] nos motivaram a reinvestigar o $^{13}CD_3OH$. Nosso interesse principal é o de identificar, com base nas informações conseguidas dos espectros mencionados, linhas laser preditas e/ou esperadas. Fizemos também, uma cuidadosa investigação, para particulares linhas IVL conhecidas, afim de obter sua completa caracterização e elucidar dúvidas existentes.

1.1 - Lasers Moleculares no IVL Excitados Opticamente

A técnica de excitação óptica tem se mostrado a mais eficiente e versátil na geração de linhas laser no IVL. Esta técnica também possibilita o melhor entendimento dos processos físicos envolvidos na ação laser tornando-se uma potente ferramenta espectroscópica para caracterização do próprio meio ativo. Isto é conseguido , em parte, devido a ausência de plasma na cavidade o que permite a aplicação de várias técnicas espectroscópicas intracavidade, tais como: Saturação, Fotoacústica e Stark. Dados obtidos através destas técnicas podem complementar as informações sobre as transições envolvidas na ação laser IVL.

Os lasers moleculares no IVL excitados opticamente constituem-se de um meio ativo formado por moléculas polares com uma transição vibracional no infravermelho (IV) em coincidência com uma linha de excitação de potência suficiente para causar uma inversão de população. Devido a absorção da radiação ressonante, o nível vibracional superior é populado em excesso ao equilíbrio de Boltzmann. Assim, o meio poderá exibir ganho suficiente para iniciar oscilação laser entre níveis rotacionais do estado vibracional excitado que satisfaçam determinadas regras de seleção, do estado vibracional excitado. A figura 1.1 mostra um típico diagrama de níveis de energia, de uma molécula polar, envolvidos no ciclo de absorção IV e emissão laser IVL. É importante, para melhor eficiência deste ciclo laser, que a molécula laser ativa apresente grande momento de dipólo elétrico permanente dado que a probabilidade de transição de dipólo elétrico no IVL é proporcional ao quadrado deste valor.

Um obstáculo para a operação eficiente destes lasers em regime contínuo, é a baixa taxa de desexcitação vibracional (τ_U), relativa à termalização da população dentro do nível vibracional (τ_R). De fato, a termalização é consequência das colisões que ocorrem numa taxa rápida τ_R tipicamente de 10^8 s^{-1}Torr. A relaxação vibracional é dominada por difusão das moléculas para fora do meio ativo onde elas são desexcitadas quando se chocam com as paredes do ressonador ou por transferência de energia via choques entre moléculas. Esta relaxação τ_U é da ordem de 10^3 s^{-1}Torr. Para manter a inversão de população, necessária para a ação laser IVL, a taxa de relaxação vibracional τ_U, do nível laser inferior deverá ser rápida o bastante para evitar o engarrafamento

(*bottle-necking*). Assim, a relaxação vibracional desempenha um importante papel na adequada definição da faixa de pressão ótima de trabalho, das dimensões e geometria da cavidade laser IVL.

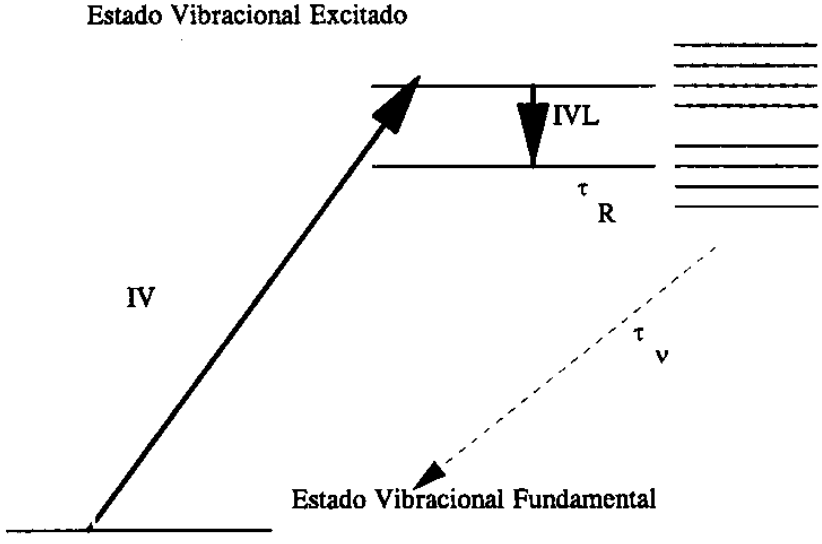


Figura 1.1- Diagrama Esquemático dos níveis envolvidos no laser IVL

Devido às características das taxas descritas anteriormente, inversão de população estável é conseguida somente em pressões suficientemente baixas, na faixa de 5-500 mTorr para operação ótima. Pressões dessa ordem implicam em baixa absorção da radiação de excitação pelo meio ativo. Com isto, a radiação percorrerá várias vezes o interior da cavidade laser caracterizando efeitos de saturação na transição de absorção. Esta característica da transição de absorção implicará na observação de particulares fenômenos não lineares na absorção IV assim como na emissão laser IVL . Estes fenômenos serão decritos e analisados mais adiante.

1.2 - O Metanol como Meio Ativo

A molécula de metanol - CH_3OH - tem sido objeto de vários estudos teóricos e experimentais nos últimos 50 anos. Inicialmente o interesse era de natureza teórica uma vez que esta molécula de 6 átomos, levemente assimétrica , com rotação interna forçada apresenta vários problemas interessantes com descrição apropriada envolvendo a mecânica quântica. A descoberta dos lasers moleculares excitados opticamente contribuiu

fortemente para o estudo espectroscópico do metanol. De fato, em 1970 [1.1] o metanol foi reconhecido como uma eficiente fonte de geração de linhas laser no IVL. Seguido deste trabalho inicial, mais de 1800 linhas laser na faixa de 19 μm à 3 mm tem sido identificadas pela forma normal e formas isotópicas desta molécula. Estas linhas foram recentemente catalogadas, com todas as informações disponíveis para cada linha até o momento, em dois trabalhos de revisão. *G. Moruzzi et. al.* organizaram as linhas geradas pela forma normal do metanol (575 linhas) [1.10] enquanto *D. Pereira et. al.* organizaram as linhas geradas pelas formas isotópicas do metanol (1238 linhas) [1.11]. Atualmente, estudos sistemáticos do espectro de absorção à Tranformada de Fourier (FT) de alta resolução do metanol e formas isotópicas tem contribuido fortemente para a identificação dos níveis envolvidos nas transições laser além de prever novas linhas laser. Como veremos mais adiante, estes estudos tem contribuido decisivamente para o melhor entendimento espectroscópico destas espécies.

A estrutura de equilíbrio do metanol pode ser visualizada na figura 1.2. Ela é levemente assimétrica e possui (6x3)-6 = 12 modos normais de vibração com frequências fundamentais localizadas entre 200 e 4000 cm^{-1}. Estes modos são denominados por: estiramento simétrico e assimétrico do CH_3, deformação simétrica e assimétrica do CH_3, modo *rocking* e estiramento C-O. Destes modos, os dois modos assimétricos do CH_3 e o modo *rocking* são degenerados devido a assimetria da molécula. Os três modos restantes estão associados ao grupo OH: o estiramento O-H, o modo *bending* do C-O-H e o modo torsional O-H. Dentre estes modos dois são de interesse particular: 1- O modo de estiramento C-O devido a sua excelente superposição com a banda de emissão do laser de CO_2 e; 2- O modo torsional do O-H pois se constitui na mais importante característica do metanol. Ele está associado a um grau de liberdade interno onde o grupo O-H pode rodar em torno do eixo de quase simetria da molécula. Esta rotação interna é forçada e triplamente degenerada devido a existência de três posições diferentes, com respeito ao grupo metilíco (CH_3), de igual energia. Estas características asseguram que as transições laser IVL estejam, na maioria, associadas a este modo

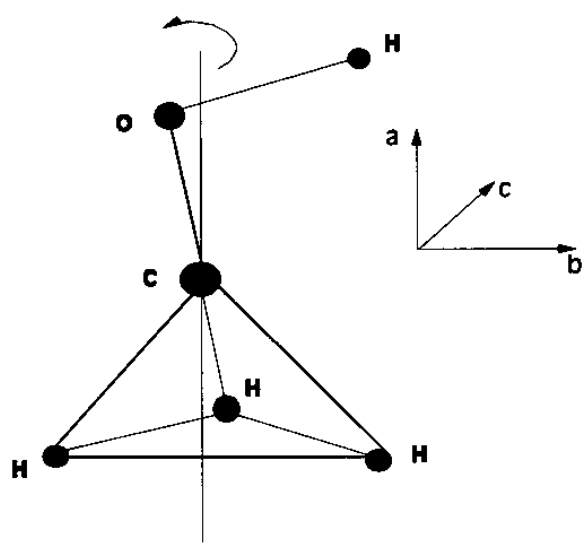


Figura 1.2 - Estrutura de equilíbrio da molécula de Metanol

Assim, o sucesso da molécula de metanol como meio ativo laser é devido a: **1**- Excelente superposição entre a forte banda de absorção do estiramento C-O e o espectro de emissão do laser de CO_2 ; **2**- Complexo espectro roto-vibracional como consequência da presença de rotação interna ; **3**- Valor acentuado do momento de dipólo elétrico permanente da molécula, tanto perpendicular ($\mu_\perp \cong 1.4$ Debye[1]) quanto paralello ($\mu_\parallel \cong 0.89$ Debye) ao eixo de quase simetria da molécula, tornando as regras de seleção menos restritivas. Além disso, a substituição do ^{12}C por ^{13}C ou H por D não provoca apreciável deslocamento na banda de absorção do estiramento C-O o que também garante a eficiência das formas isotópicas do metanol como meio ativo. De fato, para as várias formas isotópicas, o centro da banda de estiramento C-O se localiza na região de 900 cm^{-1} e 1.100 cm^{-1} [1.12].

Os níveis de energia do metanol são identificados através dos números quânticos ν, n, τ, K, J, e M usualmente escritos na forma $(n, \tau, K, J)^\nu$ onde: ν é o número quântico vibracional, n denota o número quântico torsional, $\tau = 1,2$ e 3 relaciona-se com o estado de tunelamento da rotação interna, J é o momento angular total da molécula, K é a projeção de J no eixo de quase simetria da molécula e M é a projeção de J sobre um eixo fixado no laboratório. Na ausência de campo elétrico externo há uma completa degenerescência com respeito a M dai sua omissão na identificação dos níveis de energia.

Os estados quânticos são convenientemente identificados pelas espécies do grupo C_3: A, E_1 e E_2 para $\tau+K = 3N+1$, 3N, 3N+2 respectivamente com N inteiro. Os estados E são ainda duplamente degenerados com respeito a K enquanto os estados A exibem desdobramento com respeito a K, crescente com o valor de J mas fortemente decrescente com o aumento de K.

As transições de dipólo elétrico para moléculas do tipo metanol , em virtude de sua assimetria, podem ser classificadas como:

Transições do tipo-a: Relacionadas com $\mu_\parallel$;

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

Transições do tipo-b: Relacionadas com $\mu_\perp$;

$\Delta J = 0, \pm 1$; $\Delta K = \pm 1$; $\Delta n =$ qualquer

Para a transição de absorção IV somente as do tipo-a são permitidas[2] enquanto para a emissão IVL ambas são possíveis. Além disso, somente transições entre estados de mesma simetria podem ocorrer. As transições envolvendo os estados desdobrados, identificados por A^+ e A^-, devem respeitar uma regra de seleção adicional [1.13] dada por:

---

[1] 1 Debye = 503.44 MHz/kVcm^{-1}.

[2] Devido a vibração do C-O ser realizada essencialmente paralela ao eixo de quase simetria da molécula.

$$\pm \rightarrow \pm \qquad |\Delta J| = 1 \text{ e } |\Delta K| = 0, 1$$
$$\pm \rightarrow \mp \qquad |\Delta J| = 0 \text{ e } |\Delta K| = 0, 1$$

Podemos ainda ressaltar que a regra de seleção $\Delta K = \pm 1$ é responsável pela maioria das linhas laser IVL na região de 100-200 μm enquanto que transições entre diferentes estados da rotação interna ($\Delta n \neq 0$) são responsáveis pelas linhas laser abaixo de 100 μm.

A figura 1.3 mostra transições típicas permitidas para a absorção e emissão laser IVL considerando mesmo estado vibracional e torsional de moléculas assimétricas com grau de liberdade interno do tipo apresentado pelo metanol.

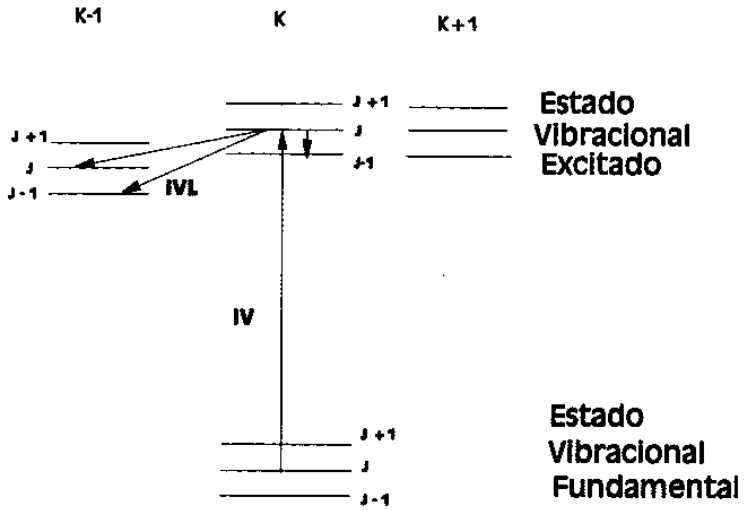


Figura 1.3 - Transições típicas permitidas para a molécula de Metanol

Além das regras de seleção mencionadas anteriormente, a emissão laser IVL possui polarização perpendicular ($\perp$) ou paralela ($\parallel$) ao feixe linearmente polarizado da radiação de excitação. Através de argumentos semiclássicos, Chang-McGee [1.14] propuseram uma regra para a polarização relativa entre as radiações de excitação e emissão, expressa por:

$$\sum \Delta J = \Delta J_{abs} + \Delta J_{emis} = \begin{cases} \text{par} \Rightarrow \parallel \\ \text{ímpar} \Rightarrow \perp \end{cases}$$

onde ΔJ_{abs} e ΔJ_{emis} representam a variação em J, induzidas pelas transições de excitação e emissão, respectivamente. Esta regra da polarização é de suma importância na identificação dos níveis envolvidos no ciclo laser.

1.3 - Sistema Experimental

O sistema experimental utilizado para a geração de linhas laser IVL, conforme esquematizado na figura 1.4, consiste de um laser de CO_2 em guia de onda como fonte de excitação óptica , duas cavidades laser IVL do tipo Fabry-Perot; uma aberta e outra em guia de onda dielétrico e equipamentos de diagnósticos. A radiação do CO_2 é modulada mecânicamente por um *chopper* (frequência ≅ 50 Hz) e focalizada por uma lente de ZnSe (distância focal de 10") na cavidade IVL . A emissão laser IVL gerada, quando apropriadas condições experimentais são combinadas, é detectada por uma cela *Golay e* observada em um osciloscópio e/ou enviado a um *lock-in.* O *lock-in* é conectado através de um barramento GPIB a um microcomputador que faz a aquisição dos dados e controle da varredura do laser de CO_2. Após análise, os dados são enviados para impressão.

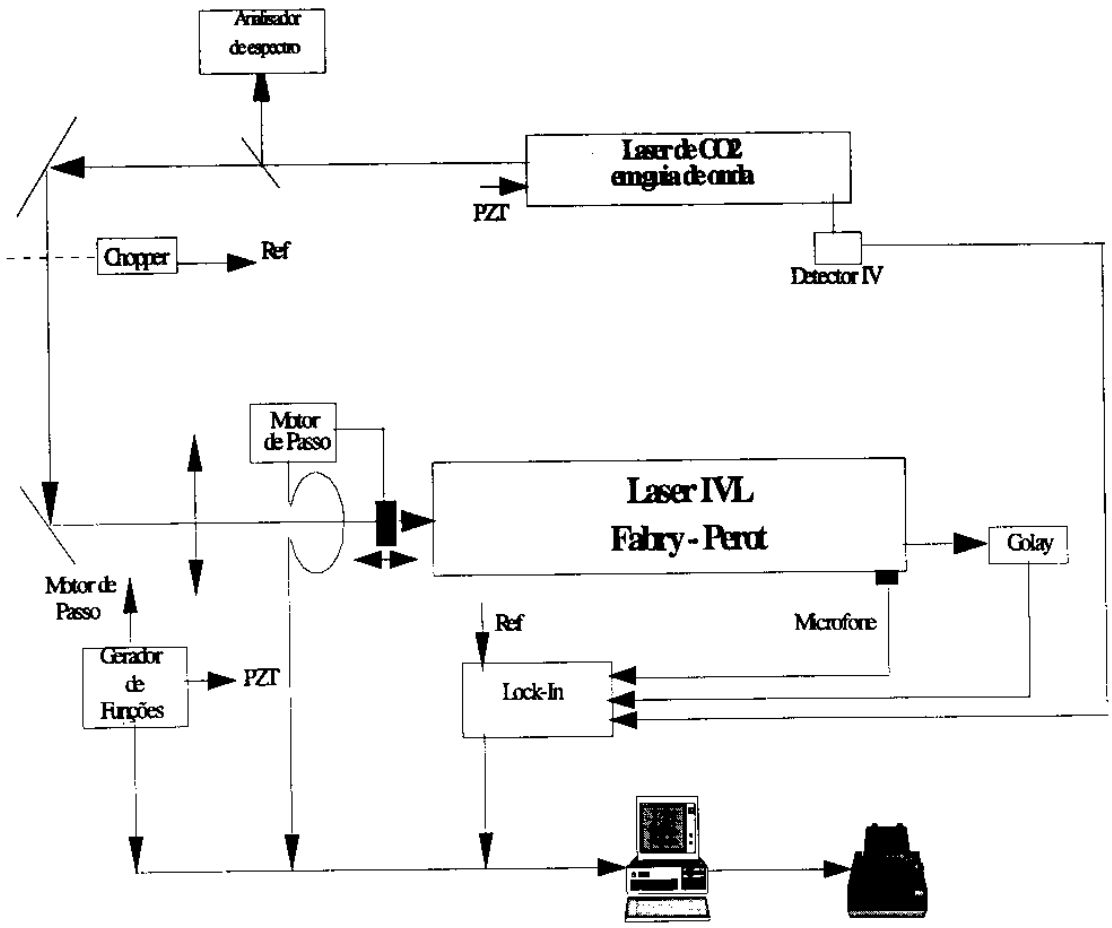


Figura 1.4- Arranjo experimental utilizado em sistemas lasers IVL excitados opticamente

A seguir daremos as características príncipais de cada elemento.

A técnica de excitação óptica para geração de radiação laser no IVL, conforme descrita no ítem 1.1 deste capítulo, apresenta uma limitação intrínseca: necessidade de coincidência entre as frequências das transições de absorção do meio ativo e da radiação de excitação. Esta limitação tem sido minimizada através do desenvolvimento de lasers de excitação na configuração em guia de onda que apresentam maior sintonizabilidade frente aos modelos convencionais. Neste trabalho utilizamos um laser de CO_2 em guia de onda, cujas características, de construção e funcionamento, detalhadas estão descritas na referência [1.15].

Este laser é monomodo com sintonizabilidade de 300 MHz em torno de cada linha. Nas linhas de maior ganho, potência de até 9 W, em regime contínuo, é conseguido. Ele pode também operar em regime pulsado através do chaveamento eletrônico da corrente de descarga, realizado por um adequado sistema eletrônico. Este sistema permite largura de pulso entre 30 e 150 μs e frequência de repetição de 600 a 1200 Hz. O regime pulsado foi o escolhido para a identificação de novas linhas laser uma vez que picos de potência de 30-100 Watts são possíveis neste regime além de suficiente potência no final de modo. O guia de onda é um capilar de quartzo de 3 mm de diâmetro interno e 50 cm de comprimento. Seu comprimento ativo é de 30 cm formado por duas regiões iguais de descarga elétrica. A cavidade óptica é completada por uma rede de difração com 150 linhas/mm e um espelho semi refletor (90%) de ZnSe. A rêde de difração é acoplada a uma câmara que permite a extração do feixe de ordem zero e com isso monitorar a curva de ganho do feixe principal. O espelho semi refletor , por sua vez, é adequadamente fixo a uma cerâmica piezoelétrica (PZT) que permite, através da aplicação de uma tensão dc, a sintonização de cada linha de emissão do CO_2 em aproximadamente ±145 MHz. Este modelo de laser tem se mostrado uma eficiente fonte de excitação óptica para a descoberta de novas linhas laser IVL principalmente devido a sua maior sintonizabilidade em relação aos modelos convencionais ($\cong$ 60 MHz).

A cavidade laser IVL do tipo Fabry Perot aberta, descrita em detalhes na referência [1.3] está esquematizada na figura 1.5. Ela é formada por um tubo de pirex de diâmetro 7.5 cm e comprimento 100 cm terminado por espelhos esféricos. Os espelhos foram confeccionados em substrato de vidro, com depósito de filme fino de Au, de 7.5 cm de diâmetro e 70 cm de distância focal. Um dos espelhos possui um orifício central de 2mm que permite o acoplamento da radiação de excitação. O outro, é adequadamente acoplado a um parafuso micrométrico usado para a sintonização da cavidade. A emissão laser IVL é extraída da cavidade por um pequeno espelho ($\Phi \cong$ 5mm) disposto à 45° com seu eixo, ajustável radialmente para maximização da potência da linha IVL. Este modelo de cavidade apresenta alto fator de qualidade Q e permite a identificação de linhas IVL numa ampla faixa espectral. Além disso, não há nenhuma restrição para a polarização da emissão IVL devido a interação não isotrópica entre a radiação de excitação e as moléculas laser ativas. Se a radiação de excitação for linearmente polarizada a emissão laser IVL gerada também será linearmente polarizada , paralela ou perpendicular à excitação.

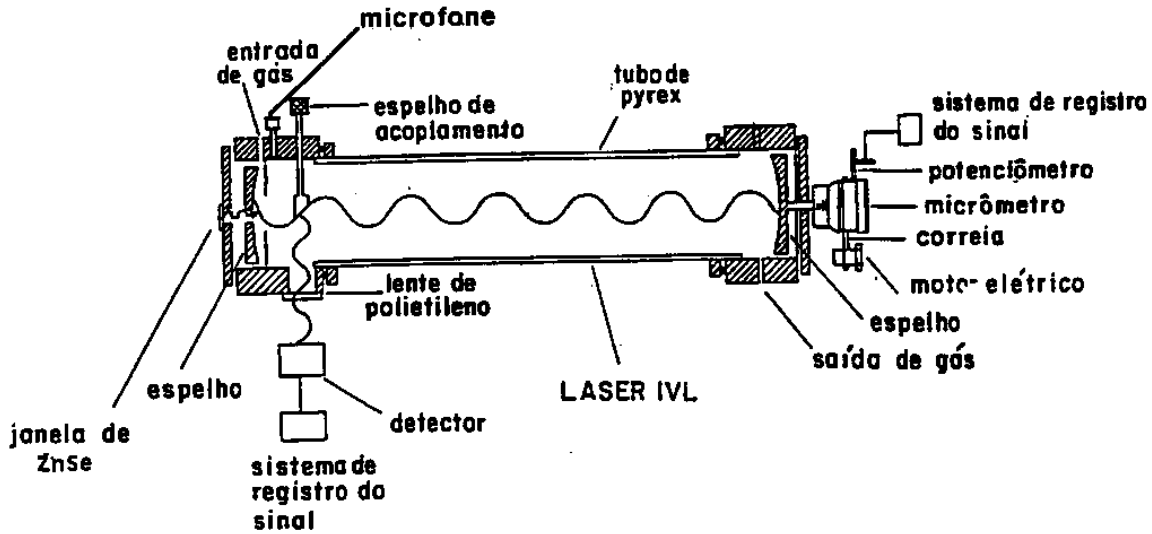


Figura 1.5 - Cavidade Laser IVL Fabry-Perot aberta.

Além deste modelo de cavidade construimos outra cavidade com características particulares. Trata-se de uma cavidade em guia de onda cilíndrico dielétrico conforme esquematizada na figura 1.6. Nesta configuração, ao contrário da aberta, a radiação é guiada e os processos de difusão que governam a relaxação vibracional, são favorecidos. Dessa forma, melhor eficiência de conversão e maior potência de emissão são conseguidas com este modelo [1.16]. Estas características contribuem para sua utilização em outros experimentos tais como de espectroscopia Stark e medidas diretas de frequência , que serão analisados e discutidos nos próximos capítulos. Para isso, realizamos vários experimentos com este modelo de cavidade afim de sua completa caracterização e otimização [1.17].

O guia de onda é um tubo de pyrex de diâmetro interno 4.6 cm e 120 cm de comprimento. Para este tipo de guia (dielétrico) o campo elétrico da emissão laser IVL é linearmente polarizado em uma direção arbitrária. Sendo assim, se a radiação de excitação for linearmente polarizada a polarização da emissão será também linearmente polarizada, paralela ou perpendicular a radiação de excitação, ou seja, da mesma maneira que na cavidade aberta. A cavidade óptica é formada por dois espelhos esféricos com raio de curvatura de 1 m confeccionados em substratos de vidro polido com camada refletora de ouro. O espelho de entrada possui um orifício central de 2 mm de diâmetro, selado por uma janela de ZnSe, para o acoplamento da radiação de excitação. Este espelho é fixado à extremidade de um fole metálico ("bellow"), adequadamente construído e conectado a um dos blocos de alumínio, usados na sustentação mecânica da cavidade. A extremidade do fole, a qual esta fixado o espelho, é acoplada a um translador z, de alta precisão. Estes elementos possibilitam a varredura da cavidade, através de um parafuso micrométrico com resolução de 2 μm/divisão. O outro bloco de sustentação, chamado de saída, possui um suporte para espelhos. Vários espelhos, com características adequadas para maximização da emissão laser IVL, podem ser utilizados individualmente neste suporte. Estes espelhos apresentam um orifício de diâmetro de aproximadamente 3 mm descentralizado ($\cong$ 3 mm) para extração da emissão IVL. A vedação deste orifício é conseguida através de uma janela de quartzo cristalino devido a sua transparência a emissão laser IVL e opacidade à radiação de excitação do CO_2.

A pressão de base nas cavidades descritas é da ordem de 10^{-3} Torr sendo conseguida através de bomba mecânica e medida por um Pirani.

O comprimento de onda da linha laser IVL identificada é medido pelo uso da própria cavidade como um interferômetro Fabry-Perot, através da varredura de seu comprimento. Para isso, um motor dc de baixa rotação é adequadamente acoplado ao micrômetro de varredura da cavidade. Dessa forma, o comprimento de onda medido apresenta precisão de 10^{-3}-10^{-4} .

A polarização relativa da linha laser é medida por um polarizador de mexa metálica e adotado a seguinte convenção para representá-la : $\parallel$ = polarização IVL paralela à do CO_2 e $\perp$ = polarização IVL perpendicular à do CO_2.

As cavidades descritas anteriormente possuem ainda um microfone comercial de eletreto de baixo custo, com sensibilidade de 5 mV/Pa [1.18], instalado em um dos blocos de sustentação mecânica para identificar possíveis transições de absorção do meio ativo. Isto é possível pois quando ocorre uma coincidência entre as frequências de excitação e da transição de absorção um sinal fotoacústico é gerado, consequência da contribuição

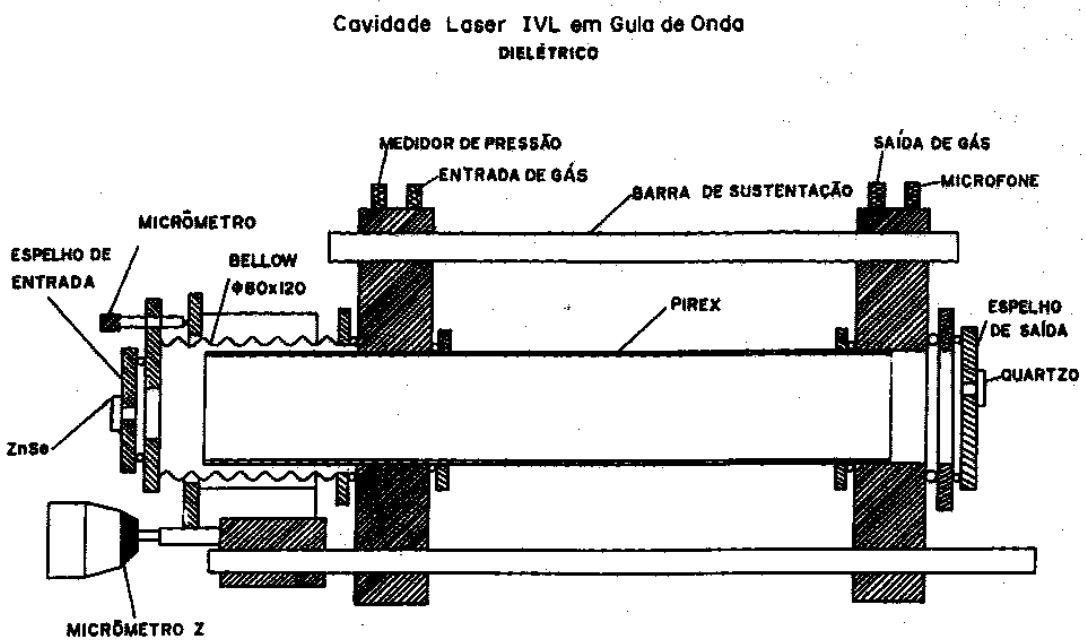


Figura 1.6 - Cavidade Laser IVL em guia de onda Dielétrico

não radiativa da desexcitação, e detectado pelo microfone. Este sinal, modulado na mesma frequência da radiação de excitação, possui razão sinal-ruído grande uma vez que a cavidade desempenha também a função de uma grande cela fotoacústica de múltiplaspassagens. Isto ocorre devido à baixa pressão de trabalho, como mencionado anteriormente.

Sendo assim, o meio ativo laser interage com dois feixes de excitação contrapropagantes no IV e com outros dois no IVL. Consequentemente muitos fenômenos típicos de espectroscopia de saturação e não linear podem ser observados. Por exemplo, um *hole burning* no centro do perfil Doppler da transição de absorção é esperado. Com isto, uma queda na excitação das moléculas provoca também um decréscimo na eficiência da emissão IVL quando excitada exatamente no centro da transição ressonante. Pode-se então determinar exatamente a dessintonia - *offset* - da transição de absorção IV, para a qual existem linhas laser IVL geradas. Esta técnica é conhecida como " Lamb Dip Transferido " (LDT) pois ocorre na absorção e é transferido para a emissão [1.19]. O *dip* é mais acentuado na transição de emissão como consequência da detecção não linear via oscilação laser direto na cavidade IVL. Este sinal, com resolução Sub-Doppler, está associado somente à transição de excitação da linha laser observada, livre de erros devido a superposição de outras linhas de absorção. Deste modo, ele permite uma precisa localização da transição de absorção do meio ativo contribuindo para a identificação dos níveis envolvidos no ciclo laser. Neste trabalho utilizamos esta técnica para determinar o *offset* das linhas laser IVL observadas.

Na figura 1.7 apresentamos um registro típico obtido neste experimento utilizando a linha 10 R(08) do CO_2 para excitação, $^{13}CD_3OH$ como meio ativo e a cavidade do tipo Fabry Perot aberta como laser IVL. Em (a) é registrado a curva de ganho do laser de CO_2 obtido pelo registro da potência em função da tensão aplicada a cerâmica PZT, ou seja, em função da sintonização do CO_2 em torno da linha 10 R(08) (± 145 MHz). Em (b) é registrado o sinal de absorção fotoacústico detectado pelo microfone em função da sintonização do CO_2. É clara uma absorção em *offset* positivo. Este sinal é predominantemente alargado Doppler. Em (c) temos o registro de duas emissões laser IVL mostrando claramente os *Lamb-Dip Transferidos* localizados em +28 MHz (63.0 μm) e em +55 MHz (281.3 μm). Estes sinais registrados simultâneamente são obtidos através da adequada otimização da cavidade laser IVL (pressão, posição do espelho de saída, espelho de entrada) e da sintonização do laser de CO_2. Esta figura será repetida e analisada em detalhes à frente, explorando outras características espectroscópicas da medida.

Para o registro dos sinais fotoacústico e laser IVL usamos um *lock-in (Stanford Research System SR 530)* com a frequência de modulação da excitação adotada como referência. O *lock-in,* como mencionado anteriormente, é conectado através do barramento GPIB ao microcomputador para aquisição dos dados e análise.

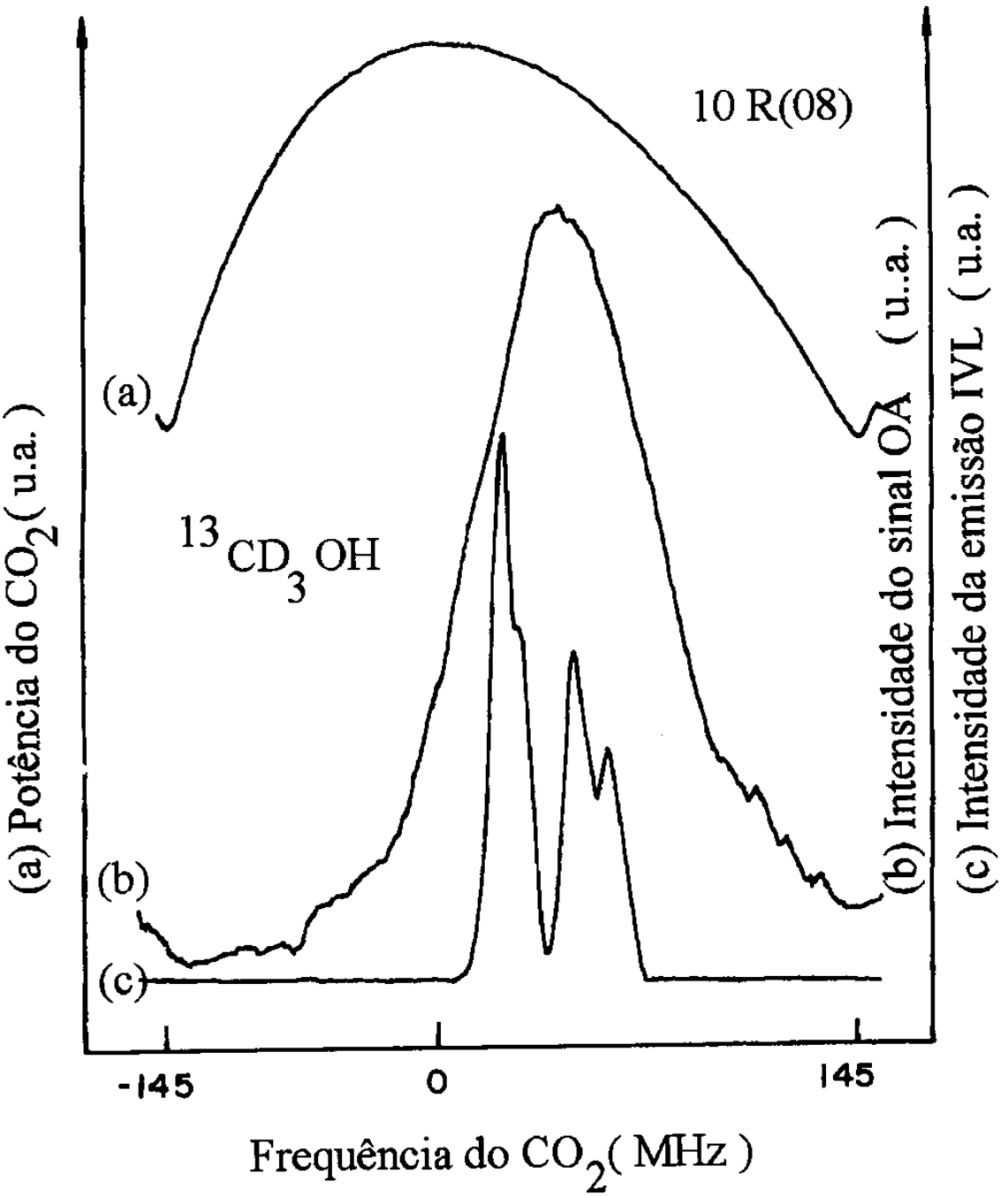


Figura 1.7 Registro do Lamb Dip Transferido: (a) Curva de ganho do laser de CO_2; (b) Espectro de absorção fotoacústico; (c) Emissões laser IVL mostrando Lamb Dip Transferido em +28 MHz (λ = 63.0 μm) e +55 MHz (λ = 281.3 μm).

1.4 - Resultados e Comentários

O $^{13}CD_3OH$ foi inicialmente investigado e reconhecido como uma eficiente fonte de linhas laser IVL por *Inguscio et al.* [1.20]. A identificação da forte linha de 127 μm, a segunda mais intensa linha laser IVL conhecida até hoje [1.21], estimulou a realização de vários trabalhos de pesquisa com este meio ativo. Estudos sistemáticos realizados por *J.C.S. Moraes et. al.* [1.22 - 1.26] recentemente possibilitaram o aumento do número de linhas IVL geradas por este isótopo para 134. Além disso, *L.H. Xu et. al.* [1.27 - 1.30] têm realizado, com sucesso, estudos com este isótopo utilizando espectros de absorção IV de alta resolução (resolução de $4x10^{-3}$ cm^{-1} e $2x10^{-3}$ cm^{-1}) obtidos com espectrômetro à Transformada de Fourier (FT). Estes espectros, em várias regiões de energia, apresentam a estrutura torsional-rotacional das bandas vibracionais completamente resolvida possibilitando sua análise em detalhes. Uma consequência importante deste tipo de estudo é a identificação das transições associadas com o ciclo laser IVL e a previsão de novas linhas laser IVL. Na figura 1.8 visualizamos o espectro FT de baixa resolução na região de 800-1350 cm^{-1} mostrando as bandas vibracionais IV do $^{13}CD_3OH$ [1.28].

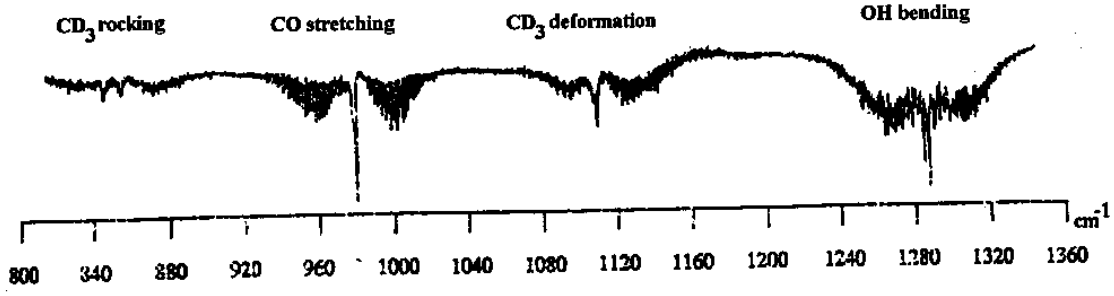


Figura 1.8 - Espectro à Transformada de Fourier de baixa resolução do $^{13}CD_3OH$

Acrescido aos dados dos espectros FT, outros dados conseguidos através de espectros de absorção fotoacústicos (OA) [1.9] nos motivaram a reestudar o $^{13}CD_3OH$ afim de observar as linhas laser preditas e/ou esperadas pelas análises teóricas dos espectros FT e OA. A identificação destas linhas seria fundamental para confirmar os *assignments* propostos e auxiliar em futuras propostas e assim, contribuir para o melhor entendimento teórico deste eficiente meio ativo. Vale ressaltar que as expressões : " identificação das transições " ou " *assignment* " significam determinar, de maneira unívoca, os números quânticos dos níveis envolvidos nas transições do ciclo laser em estudo assim como os autovalores de energia associados às transições.

Na Tabela 1.1 resumimos as medidas realizadas utilizando amostra de $^{13}CD_3OH$ enriquecida 99% de D e também 99% de ^{13}C. Utilizamos também como meio ativo, para particulares excitações do CO_2, a espécie completamente deuterada $^{13}CD_3OD$. Os resultados conseguidos também fazem parte da Tabela 1.1. Caracterizamos cada linha laser IVL observada segundo o comprimento de onda , *offset* da transição de absorção, polarização relativa, pressão ótima de trabalho e intensidade relativa.

Medimos o comprimento de onda com precisão de ± 0.5 μm através da varredura do comprimento da cavidade. A maior precisão apresentada para alguns valores de comprimento de onda indica que medida direta da frequência da linha também foi realizada. Assim, o comprimento de onda é obtido com o uso do valor velocidade da luz no vácuo de 299.792.458 m/s. Este assunto será tratado com detalhes no capitulo 3.

O *offset* da transição de absorção foi determinado pela técnica do Lamb Dip Transferido, descrita anteriormente, com precisão de ± 5 MHz.. O número entre os parênteses na coluna do *offset* indica o *offset* medido do espectro FT [1.8,1.27]. Notamos uma boa concordância, dentro da precisão de cada medida, entre os valores medidos por técnicas diferentes. O sinal (*) assinalado em alguns valores da tabela indica nova medida realizada neste trabalho para uma linha laser IVL observada anteriormente.

Denotamos a intensidade relativa da linha laser observada por Muito Forte (**VS**), Forte (**S**), Média (**M**) e Fraca (**W**) visto que uma indicação quantitativa está associada fortemente às condições experimentais empregadas (potência de excitação, modelo da cavidade). Esta convenção foi estabelecida comparando-se (no osciloscópio) a intensidade da linha observada com linhas previamente caracterizadas em intensidade segundo o critério [1.31]: Muito Forte (VS) para linhas com potência > 10 mW; Forte (S) com potência entre 1-10 mW; Média (M) com potência entre 0.1-1 mW e Fraca (W) para potência inferior a 0.1 mW.

Tabela 1.1 - Novas Linhas Laser IVL do $^{13}CD_3OH$.

Linha do CO_2	IVL (μm)	Offset (MHz)	Pol. Rel.	Pressão (mTorr)	Intens. Rel.	Comentários
10 P(42)	280.3	+5	||	180	M	Nova
10 P(22)	313 (2)	-98	||	120	W	Nova
10 P(14)	192.846	-75	||	100	S	Nova, $^{13}CD_3OD$
	343.229	-75	⊥	180	M	Nova, $^{13}CD_3OD$
	115.1*	+80	⊥*	150	W	ref [1.22]
	162.2	+80	||*	150	M	ref [1.22]
10 P(16)	222.8	+56	||	180	M	Nova
10 R(06)	51.7*	+24*	⊥	150	M	ref [1.22]
10 R(08)	63.0	+28	⊥	190	M	Nova
	281.39	+55*(+60)	||	150	VS	ref [1.22]
	464.454	-15*	||	150	S	ref[1.34] $^{13}CD_3OD$
10 R(24)	64.5	-10	⊥	150	M	Nova
	82.5	+40	⊥	150	M	Nova

Tabela 1.1 (contin.) - Novas Linhas Laser IVL do $^{13}CD_3OH$.

Linha do CO_2	IVL (μm)	Offset (MHz)	Pol. Rel.	Pressão (mTorr)	Intens. Rel.	Comentários
10 R(26)	197.04	-30*	⊥	140	VS	ref [1.20]
	273.8	-25*	⊥	140	M	ref [1.25]
	316.19	-25*	∥	140	S	ref [1.25]
	468.96	-25*	∥	140	M	ref [1.20]
	655.0	-25*	⊥	120	W	Nova
	2615	-25*	⊥	150	M	Nova
	146.32	-12*	⊥	140	M	ref [1.20]
	209.0	-12*	∥	150	M	ref [1.20]
9 R(30)	309.7	(-24)	∥	190	M	Nova
9 R(26)	91.8	+83(+102)	⊥	210	M	Nova
9 R(20)	242.4	+46 (+67)	∥	210	M	Nova
9 R(14)	118.55	-20 *(-14)	∥	150	S	ref [1.20]
	353.5	-20 *(-14)	∥	150	S	ref [1.22]
	99.8	+20	∥	160	M	Nova, $^{13}CD_3OD$
	561.8	+20	∥	110	M	Nova, $^{13}CD_3OD$

Comentários:

A seguir, analisaremos os resultados obtidos para algumas linhas de excitação do CO_2.

10 P(14): Para esta linha de bombeamento (949.4793 cm^{-1}), *Moraes et. al.* [1.22] identificaram quatro linhas laser IVL localizadas em três *offsets* diferentes. O estudo deste bombeamento foi realizado com o intuito de identificar a terceira linha possível na absorção em +80 MHz que completaria uma tríade de emissão.A baixa intensidade na transição de absorção observada no espectro FT mostrado na figura 1.9a, indica transições com o número torsional *n* diferente de zero. O deslocamento para altas energias, com respeito ao forte multipleto *n=0*, P(23) sugere *n=1*, P(22) para o *assignment* deste multipleto. Neste trabalho, remedimos o comprimento de onda da emissão de 112.3 μm obtendo o valor 115.1 μm , além da polarização relativa da linha de 162.2 μm como sendo paralela.

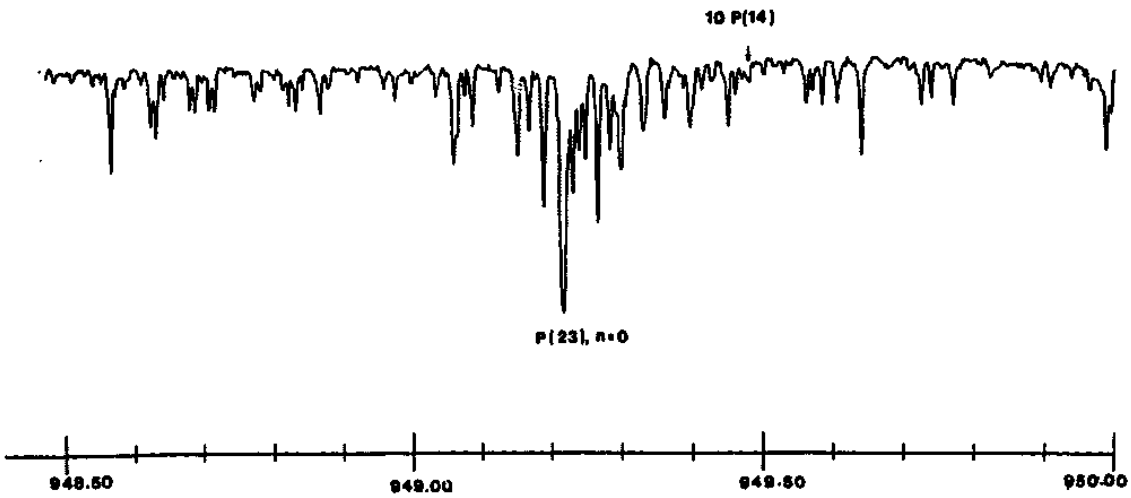


Figura 1.9a - Espectro à Transformada de Fourier[3] entre 948.50 e 950.00 cm^{-1} do $^{13}CD_3OH$ em coincidência com a linha de excitação 10 P(14) do CO_2. Resolução de $4x10^{-3}$ cm^{-1}.

Fizemos também um estudo neste bombeamento utilizando a espécie completamente deuterada $^{13}CD_3OD$ como meio ativo. Identificamos duas novas emissões laser de 192.846 e 343.229 μm em -75 MHz de *offset*. A precisão indicada nos comprimentos de onda é devido a realização da medida da frequência dessas linhas que será analisado em detalhes no capítulo 3 desta tese.

[3] Obtido em um Espectrômetro Bomem DA3.002 FT da Universidade de Bologna/Itália.

Dado as características das novas emissões identificadas do $^{13}CD_3OD$, ou seja, transição de absorção comum (mesmo nível superior) e medida precisa da frequência das linhas, tentamos um *assignment para* as transições do ciclo laser considerando-as como pertencentes a uma triade de emissão satisfazendo as regras de seleção, polarização relativa e energia [1.32]. A seguir, descreveremos as considerações a serem inicialmente checadas no sentido de validar um *assignment* proposto.

A frequência de excitação do CO_2, 949.4793 cm^{-1}, é menor que a frequência vibracional de 974.9 cm^{-1} deste modo [1.12], temos então, uma transição de absorção do ramo P ($\Delta J_{abs} = -1$). Considerando a linha de 192.846 μm (51.8548 cm^{-1}) associada a transição com $\Delta J_{emis} = -1$, $\Delta K = 0$ e a relação[4] $\nu = 2BJ$, calculamos 41 para o valor de J do nível laser superior. Para isso, numa primeira aproximação, atribuimos o valor 0,64 cm^{-1} [1.28] para a constante rotacional B. Se utilizarmos este valor de J para determinarmos a frequência da transição de absorção (com os apropriados valores dos parâmetros moleculares [1.33]) através da expressão (4) do apêndice A , resulta aproximadamenmte 917 cm^{-1}. Este valor é muito diferente de 949.4793 cm^{-1} correspondente a excitação do CO_2 o que inválida o valor 41 calculado para J. Assim, para o correto *assignment* das transições analisadas necessitamos de outras informações, por exemplo, a identificação da terceira linha IVL associada à suposta triade.

A figura 1.9b mostra o espectro FT com resolução de 0.12 cm^{-1} para a espécie $^{13}CD_3OD$ [1.12]. Notamos a complexidade do espectro próximo a frequência de bombeamento indicando que para a análise precisa desta região outras contribuições deveram ser consideradas.

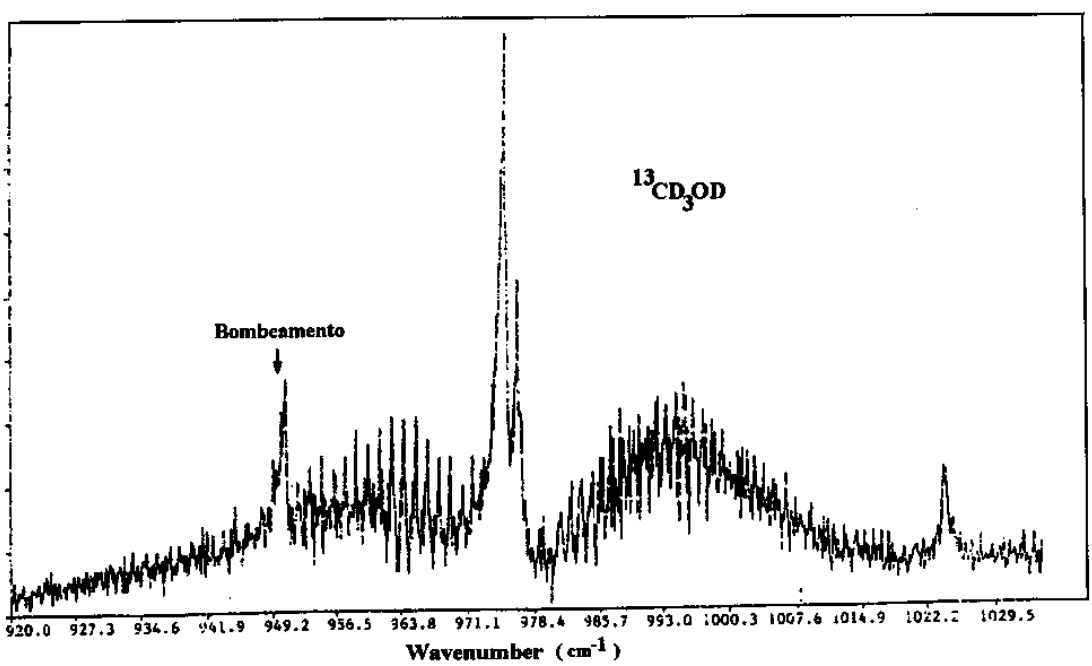


Figura 1.9b - Espectro à Transformada de Fourier do $^{13}CD_3OD$ na região do estiramento C-O . Resolução 0.12 cm^{-1}. [1.12]

[4] A energia rotacional de uma molécula simétrica, em primeira ordem, é dada por:
$W_R = BJ(J+1)+(A-B)K^2$. Assim, para as regras de seleção $\Delta J = 1$, $\Delta K = 0$ a frequência emitida é $\nu \approx 2BJ$.

10 R(26): A frequência desta linha de excitação (979.705 cm^{-1}) está em boa coincidência com a forte banda de absorção do ramo **Q** da molécula como podemos observar na figura 1.8. Doze linhas laser IVL foram identificadas anteriormente associadas a sete diferentes *offsets* da absorção [1.20,1.25]. Atenção particular foi dada à absorção em -25 MHz responsável por duas emissões IVL: 273.8 μm (36.52 cm^{-1}) e 468.9 μm (21.32 cm^{-1}). Recentemente, *L.H. Xu et al.* [1.27] propuseram uma terceira emissão de 653.2 μm (15.31 cm^{-1}) para este *offset* que completaria uma triade de emissão conforme indicada abaixo e esquematizada na figura 1.10. Os números quânticos dos níveis estão escritos na forma usual ($n\tau K, J$).

Transição Laser IVL	ν_{obs} (cm^{-1})	ν_{cal} (cm^{-1})	**Polarização Relativa**
(038,12) →(038,11)	------	15.3098	⊥
→(017,12)	21.3236	21.3229	∥
→(017,11)	36.5230	36.6362	⊥

Neste trabalho, realizamos uma cuidadosa investigação com as absorções centrais para elucidar dúvidas existentes quanto ao *offset* correto de cada linha IVL conhecida. O correto valor para os respectivos *offsets* foi determinado e é apresentado na tabela 1.1. Além disso, na absorção em -25 MHz, identificamos a terceira linha que completaria a triade proposta com comprimento de onda medido de 655.0 μm e polarização relativa perpendicular. Estas medidas concordam perfeitamente com o *assignment* proposto. Realizamos também um estudo adicional de espectroscopia Stark para a linha de 273.8 μm. Os resultados conseguidos nos asseguram a validade do *assignment* proposto. A descrição detalhada deste experimento e análise dos dados obtidos serão assuntos do próximo capítulo.

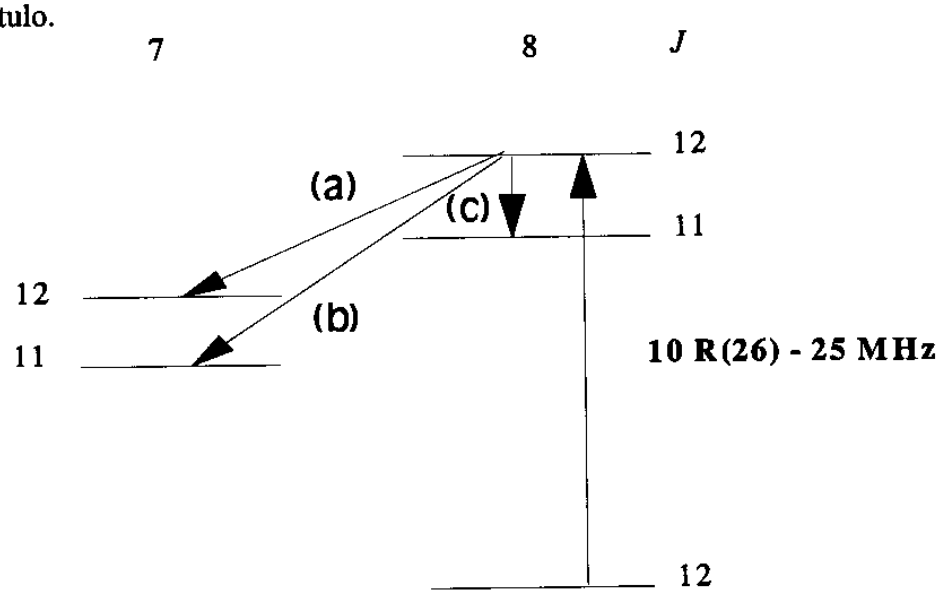


*Figura 1.10 - Níveis de energia e diagrama das transições do $^{13}CD_3OH$ excitadas pela 10 R(26) + 25 MHz: **(a)** 21.3229 cm^{-1} ; **(b)** 36.6362 cm^{-1} ; **(c)** 15.3098 cm^{-1} .[1.27]*

Além de identificarmos a linha laser predita de 655 μm, identificamos outra linha IVL nova associada a este mesmo *offset*. Seu comprimento de onda foi medido em 2.6 mm (2615 μm), a polarização relativa é perpendicular e de intensidade média. Esta nova linha laser se destaca como a de maior comprimento de onda observado até hoje para a espécie $^{13}CD_3OH$ e no terceiro maior comprimento de onda dentre todas as linhas laser IVL geradas pelo metanol e formas isotópicas. A oscilação deste comprimento de onda grande demonstra a eficiência da cavidade Fabry-Perot do tipo aberta na identificação de linhas laser numa grande faixa espectral. Na figura 1.11 mostramos o interferograma da intensidade das linhas laser em função do varredura da cavidade IVL. Para este registro fixamos o laser de CO_2 em ressonância com a transição de absorção do $^{13}CD_3OH$ e varremos, de modo constante através de um motor dc, o comprimento da cavidade IVL. Três linhas oscilam simultâneamente em -25 MHz cujos comprimentos de onda são: 468.9μm (*), 655.0 μm (•) e 2615 μm (✱). Resumindo, temos agora 14 linhas laser IVL associadas a linha 10 R(26) do laser de CO_2, várias das quais ainda pemanecem sem *assignment,* refletindo a complexidade do espectro roto-vibracional na região do ramo **Q**.

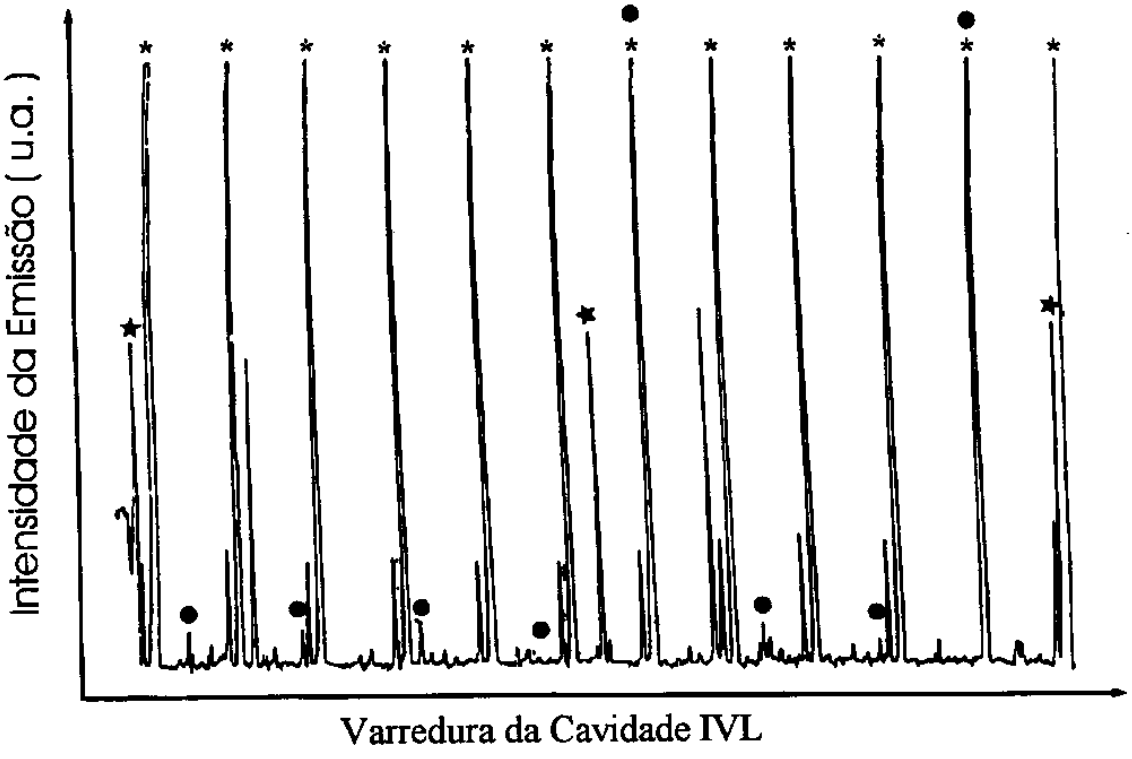


Figura 1.11- Intensidade laser IVL vs varredura da cavidade para a linha 10 R(26) do CO_2.Três linhas oscilam simultâneamente em -25 MHz: ***468.9μm (*), 655.0 μm (•) e 2615 μm (✱).*** *Note que mais de um modo é apresentado para cada linha.*

10 R(24): A frequência desta linha de excitação (978.472 cm^{-1}) também está próxima da banda de absorção do ramo **Q** da molécula conforme figura 1.8. Onze linhas laser localizadas em seis diferentes *offsets* foram identifidadas anteriormente [1.20;1.25]. Dentre estas linhas, somente cinco possuem proposta de identificação. O *assignment* das linhas laser em +126 MHz foi independentemente proposto por *Moraes et. al.* [1.25] e *L.H. Xu et.al.* [1.27] e esta associado a uma triade de emissão de nível superior comum (019,24). *Moraes et. al.* também propuseram um *assignment* para as linhas em -100 MHz.

Reinvestigamos este bombeamento nos experimentos de espectroscopia Stark, que serão analisados no próximo capítulo, e identificamos duas novas linhas laser IVL em *offsets* diferentes. O comprimento de onda medido para estas linhas é da ordem de 100 μm o que evidencia, numa primeira análise, transições envolvendo níveis com diferentes números quânticos torsional *n* , como descrito no ítem 1.2 deste capítulo. A primeira linha foi medida em 82.5 μm, polarização[5] perpendicular e localizada no *offset* de + 40MHz. Neste *offset* também oscila uma linha conhecida de 90.3 μm. A outra linha nova é de 64.5 μm (155.03 cm^{-1}), polarização perpendicular no *offset* de - 10 MHz. Neste *offset*, duas outras linhas, de 61.68 μm (162.12 cm^{-1}) e 128.1 μm (78.06 cm^{-1}), eram conhecidas. A discriminação das novas linhas diante das conhecidas, devido a proximidade dos comprimentos de onda, foi possível principalmente devido aos comportamentos diferentes na presença de campo elétrico (a intensidade de uma decresce enquanto da outra cresce com o campo).

Recentemente a absorção em -10 MHz foi reestudada por *L.H. Xu et. .al.* [1.28] como parte de um trabalho mais extenso. Eles analisaram cuidadosamente o espectro FT e concluiram que o *assignment* correto para esta transição é (234,4)[6] e não (235,5) proposto anteriormente [1.29]. Além disso, propuseram outras duas novas linhas juntas (mesmo nível laser superior) com a conhecida de 61.68 μm (162.12 cm^{-1}). Estas novas linhas seriam de 64.2 μm (155.75 cm^{-1}), polarização paralela e 1573.3 μm(6.36 cm^{-1}), polarização perpendicular. Assim, os níveis seriam identificados como:

Transição Laser IVL	ν_{obs} (cm^{-1})	ν_{cal} (cm^{-1})	**Polarização Relativa**
(234,5) → (234,4)	------	6.3561	⊥
→ (113,5)	------	155.7558	∥
→ (113,4)	162.1218	162.12113	⊥

Neste trabalho, identificamos a linha prevista de 64.2 μm com comprimento de onda medido em 64.5 μm (155.03 cm^{-1}) mas de polarização perpendicular, contrária ao proposto. Fizemos também para esta nova linha um estudo de Espectroscopia Stark. Os resultados obtidos serão analisados em detalhes no próximo capítulo mas de antemão concordam com as previsões teóricas.

---

[5] Obtida usando-se a cavidade IVL em guia de onda dielétrica.

[6] Eles argumentam que a correta identificação do valor de *K* é baseada na identificação dos valores de *J* de partida da banda, e as linhas iniciais nas bandas *R* e *P* são bem fracas para a transição com $n = 2$.

10 R(08) : Recentemente, *Moraes et. al.* [1.22] identificaram uma absorção do $^{13}CD_3OH$ para esta linha de excitação localizada em + 21 MHz . *L.H. Xu et al.* [1.27] , através da análise do espectro FT, observaram um fraco pico de absorção localizado próximo de 60 MHz. Eles propuseram que esta absorção pertence a uma transição P (039,10) cujo nível superior apresenta ressonância de Fermi com o estado torsional excitado de $n = 4$ do estado vibracional fundamental. De acordo com o esquema de níveis de energia, proposto por *L.H. Xu et al.* duas novas linhas laser IVL foram previstas: uma de 416 μm com polarização perpendicular e outra de 281 μm com polarização paralela. Na verdade, esta última linha foi identificada em [1.22] com comprimento de onda de 281.39 μm, polarização paralela e aproximadamente +40 MHz de *offset.* A figura 1.12 (igual a 1.7) exemplifica o trabalho de reinvestigação realizado para este bombeamento. A curva (a) mostra a curva de ganho do laser de CO_2 de sintonizabilidade 300 MHz. Em (b) temos o sinal de absorção fotoacústico com limitação Doppler, centrado em +40 MHz. Remedimos o *offset* da linha de 281.3 μm , através da técnica do Lamb Dip Transferido, obtendo +55 MHz (curva c) em acordo com medida realizada do FT. Não foi possível identificarmos a linha prevista de 416 μm neste *offset* entretanto, identificamos uma nova linha IVL com comprimento de onda de 63 μm localizada no *offset* de +28 MHZ. Assim, na região analisada pelo sinal fotoacústico ou espectro FT existem, na verdade, duas absorções diferentes. Isto evidencia a natureza Sub-Doppler do Lamb Dip Transferido caracterizado na emissão.

9 R(30), 9 R(26) e 9 R(20): A frequência destas linhas de bombeamento (1084.635 , 1082.296 , 1078.590 cm^{-1}) estão em coincidência com a fraca absorção do modo assimétrico *bending* do grupo $^{13}CD_3$ do $^{13}CD_3OH$ [1.12]. Através de dados de espectroscopia FT [1.8] e OA [1.9] foi possível identificar três novas linhas IVL, uma para cada linha de excitação. Os *offsets* medidos através do Lamb Dip Transferido concordam com os medidos do espectro FT (indicados entre os parentêses na Tabela 1). Estes novos dados contribuem fortemente para a análise espectroscópica deste particular modo de absorção, uma vez que são poucos os resultados experimentais nesta região. De fato, esta região apresenta características interessantes e ao mesmo tempo complicadas devido a presença de interações como ressonâncias de Fermi e Coriolis [1.28].

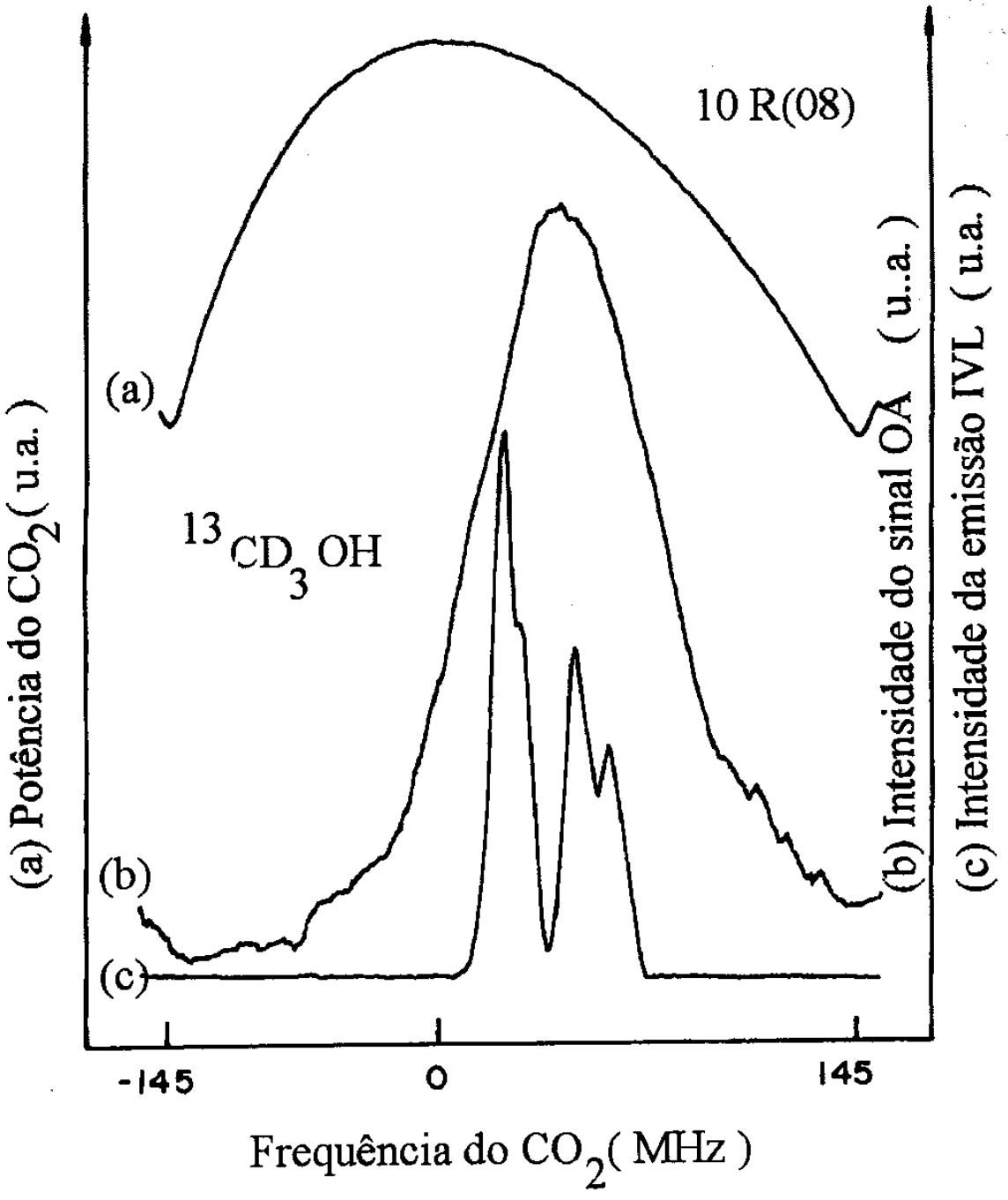


*Figura 1.12- Sinais fotoacústico e Laser IVL para a linha 10 R(08) do laser de CO_2. **(a)**Curva de ganho do laser de CO_2 (a assimetria é devida a não linearidade do PZT); **(b)**Espectro de absorção fotoacústico limitado Doppler; **(c)**Emissões laser IVL mostrando Lamb Dip Transferido em +28 MHz (λ=63.0 μm) e +55 MHz (λ=281.3 μm).*

9 R(14): Esta linha de excitação (1074.646 cm^{-1}) também está em coincidência com a absorção do modo assimétrico *bending* do grupo $^{13}CD_3$ do $^{13}CD_3OH$. Há uma absorção identificada no espectro FT centrada no *offset* -14 MHz [1.8]. No trabalho inicial de linhas laser IVL geradas pela espécie $^{13}CD_3OD$ [1.34], foram observadas três linhas laser IVL , com comprimento de onda medidos em 118.5, 353.3 e 82.4 μm sem, no entanto, medida do *offset* da absorção. Neste trabalho, também foi alertado que trocas de deutério por hidrogênio, no grupo hidroxílico, podem ocorrer para esta espécie (facilitada pelo fato da amostra não ser 100% pura) . Com isto, atenção particular deve se ter para a correta atribuição do meio ativo ($^{13}CD_3OD$ ou $^{13}CD_3OH$). Usando uma espécie estável de $^{13}CD_3OH$, *Moraes et. al.* [1.22] remediram o comprimento de onda e mediram a frequência da linha de 118.5 μm. Eles concluiram que esta linha é gerada pela espécie $^{13}CD_3OH$. Além disso, identificaram uma linha nova, na mesma absorção, de 353.3 μm, polarização paralela e intensidade forte.

Neste trabalho, usamos amostras das duas espécies para determinarmos o *offset* destas emissões e eliminarmos possíveis dúvidas com respeito ao meio ativo. Realmente, as linhas de 118.5 μm e 353.3 μm se localizam no mesmo *offset*, medido em -20 MHz e pertencem ao $^{13}CD_3OH$. Este *offset* está em boa concordância com -14 MHz obtido através do espectro FT . Utilizando o $^{13}CD_3OD$, nós ainda continuamos a observar estas linhas entretanto, com menor intensidade. Dessa forma, é reforçada a conclusão anterior de que estas linhas são geradas pelo $^{13}CD_3OH$. Além disso, usamos a espécie completamente deuterada em fluxo pela cavidade laser, afim de evitar possíveis trocas de D por H, para identificar e remedir a linha de 82.4 μm. Esta linha esta em outro *offset* medido em +20 MHz. Neste *offset* também foi possível identificarmos duas novas linhas laser IVL cujos comprimentos de onda medidos foram em 99.8 μm e 561.8 μm , ambas com polarização relativa paralela. Concluimos, através desta investigação que as três últimas linhas pertencem a espécie $^{13}CD_3OD$.

1.5 - Conclusão

Reinvestigamos o $^{13}CD_3OH$ com a finalidade de identificar novas linhas laser IVL . Esta espécie têm sido objeto de vários trabalhos teóricos e experimentais nos últimos anos caracterizando-se como um eficiente meio ativo laser IVL. O interesse principal foi identificar linhas previstas ou esperadas, baseado em dados de espectroscopia à Transformada de Fourier e Fotoacústica, além de considerações teóricas. Utilizamos para isso, um laser de CO_2 na configuração guia de onda com sintonizabilidade de 300 MHz como fonte de excitação óptica e cavidades do tipo Fabry-Perot aberta e em guia de onda como laser IVL.

As novas linhas laser identificadas, quatro associadas com a espécie completamente deuterada ($^{13}CD_3OD$) e onze associadas com o $^{13}CD_3OH$, foram completamente caracterizadas segundo seu comprimento de onda (± 0.5 μm), *offset* da transição de absorção, medido através do Lamb-Dip Transferido (± 5 MHz), polarização

relativa , pressão ótima de operação e intensidade relativa. Além disso, realizamos medidas complementares a cerca de linhas IVL já conhecidas. Dentre as linhas estudadas podemos destacar a identificação de duas linhas previstas teoricamente (10 R(26) 655.0 μm e 10 R(24) 64.5 μm) que tornam válidos os *assignments* propostos para os níveis envolvidos na ação laser; a observação da linha com comprimento de onda medido de 2615 μm que se colocado no maior comprimento de onda medido até então para este isótopo e no terceiro maior dentre todas as linhas laser IVL; a identificação de três novas linhas IVL que estão associadas às transições de absorção pertencentes ao modo assimétrico *bending* do $^{13}CD_3$. Os *offsets* medidos para estas linhas concordam com os valores obtidos do espectro FT. Vale ressaltar, a versatilidade apresentada pela cavidade Fabry Perot aberta utilizada para identificar linhas de comprimento de onda numa grande faixa espectral. Propomos também, com base na análise do espectro FT , o valor do número quântico torsional *n* para a absorção em coincidência com a linha de excitação 10 P(14).

Os resultados alcançados vem confirmar a eficiência da técnica de bombeamento óptico, equipamentos utilizados e meio ativo empregado para a geração de radiação coerente no IVL. Os novos dados por sua vez, são importantes para o melhor entendimento espectroscópico das formas moleculares utilizadas e confrontar os modelos teóricos atuais que as descrevem . Além disso, contribuem para o aumento do número de linhas laser nesta importante região do espectro eletromagnético dado a sua aplicação em outras áreas da ciência e tecnologia.

1.6 - Referências

1.1 T.Y. Chang, T.J. Bridges and E.G. Burkhardt, "CW Submillimeter Laser Action in Optically Pumped Methyl Fluoride, Methyl Alcohol, and Vinyl Chloride Gases", Appl. Phys. Letter **17**, no. 6, 249-251 (1970).

1.2 J.C. Petersen, G. Duxbury, "Observation and assignment of submillimeter laser lines from CH_3OH Pumped by isotopic CO_2 lasers ", Appl. Phys. **B 27**, 19-25(1982).

1.3 D. Pereira, C. A. Ferrari, A. Scalabrin, " New optically pumped FIR laser lines in CD_3OH ," Int. Jour. of Infrared and Millimeter Waves, **vol 7**, 8,1241-1249(1986).

1.4 G. Carelli, N. Ioli, A. Moretti, D. Pereira, F. Strumia, " Frequency and efficiency measurement on FIR laser lines close to the $N^+ {}^3P_2$-$^3P_1$ transition "Appl. Phys **B 45**, 97-100(1988).

1.5 K.M. Evenson, D.A. Jennings, F.R Petersen, J.S. Wells, R.E. Drullinger " Optical frequency synthesis spectroscopy " , Prog. Quant. Electr., **vol 8**, 143-151(1984).

1.6 G. Carelli, A. Moretti, D. Pereira, F. Strumia, " Heterodyne frequency measurements of Far-Infrared laser lines around 1.6 and 1.2 THz ", submetido.

1.7 C.O Weiss, " Observation of instabilities and chaos in optically pumped Far-Infrared lasers, " J. Opt. Soc. Am. B **vol 2**, n° 1, 137-140(1985).

1.8 L. H. Xu, R. M. Lees - dados não publicados.

1.9 J. C. S. Moraes, E. M. Telles, F. C. Cruz, A. Scalabrin, D. Pereira, G. Carelli, N. Ioli, A. Moretti, F. Strumia, " Experimental investigation of $^{13}CD_3OH$ infrared transitions by means of optoacoustic spectroscopy , " Int. Jour. of Infrared and Millimeter Waves, **Vol 13**, 1801-1821(1992).

1.10 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).

1.11 D. Pereira, J. C. S. Moraes, E. M. Telles, A. Scalabrin, F. Strumia, A. Moretti, G. Carelli, C. A. Massa, "A review of optically pumped Far-Infrared laser lines from methanol isotopes, " Int. J. of Infrared and Millimeter Waves, **15**,11-44 (1994).

1.12 F.C. Cruz, A. Scalabrin, D. Pereira, P.A.M. Vazquez, Y. Hase, F. Strumia, "The infraredabsorption spectra and normal coordinate analysis of $^{13}CH_3OH$ $^{13}CD_3OH$ $^{13}CD_3OD$", Journ. Molec. Spectr. **156**,22-38(1992).

1.13 R.M. Lees, J.G. Baker, J. of Chem. Phys. V48, n°12, 5299(1968).

1.14 Y. Chang, J.D. McGee- Appl. Phys 19,103 (1971).

1.15 D. Pereira, F. Madeira, E.M. Telles, J.C.S. Moraes, H. Onisto, A Scalabrin, " Laser de CO_2 guia de onda em operação contínua e pulsada ", Revista de Física Aplicada e Instrumentação **Vol5,** 242-258(1990).

1.16 A. Labate, N.R. Heckenberg, R. Meucci, M. Ciofini, " The influence of vibrational relaxation on the operation of the 119 μm CH_3OH laser " Appl. Phys. **B 56**, 307-311(1993).

1.17 E.M. Telles, J.C.S. Moraes, D. Pereira, A Scalabrin, " Lasers no infravermelho longínquo com cavidade em guia de onda dielétrico e híbrida:aplicações à espectroscopia molecular a alta resolução , " Revista de Física Aplicada e Instrumentação **Vol 7,** 130-145(1992).

1.18 D. Pereira, E.M. Telles, J.C.S. Moraes, A Scalabrin " Espectrômetro optoacústico sub-Doppler: aplicações a espectroscopia molecular, " Revista de Física Aplicada e Instrumentação **vol 5,** 356-368(1990).

1.19 . Inguscio, A. Moretti and F. Strumia. " IR-FIR Transferred Lamb-Dip Spectroscopy in Optically Pumped Molecular Lasers ", Opt. Comm.**30,** 3, 355-360 (1979).

1.20 M. Inguscio, K. M. Evenson, F. R. Petersen, F. Strumia, E. C. C. Vasconcellos, " A new efficient Far infrared lasing molecule:$^{13}CD_3OH$, " Int. Jour. of Infrared and Millimeter Waves, **vol 5,** 1289-1295(1984).

1.21 N. Ioli, A. Moretti , F. Strumia , " High efficency CW Far Infrared lasers at 119 μm e 127 μm , " Appl. Phys. **B48,** 305-309(1989).

1.22 J. C. S. Moraes, E. M. Telles, F. C. Cruz, A. Scalabrin, D. Pereira, G. Carelli, N. Ioli, A. Moretti, F. Strumia, " New FIR laser lines and frequency measurements from optically pumped $^{13}CD_3OH$," Int. Jour. of Infrared and Millimeter Waves, **vol 12,** 1475-1486(1991).

1.23 D. Pereira, A. Scalabrin, G.P. Galvão, K.M. Evenson, " $^{13}CD_3OH$ and $^{12}CD_3OH$ Optically Pumped by a $^{13}CO_2$ Laser: Observation and Assignments of FIR Laser Lines". Int. Journal of Infr. and MM Waves, **v13,** no. 4, 497-506 (1992).

1.24 J. C. S. Moraes, A. Scalabrin, D. Pereira, G. Carelli, N. Ioli, A. Moretti, F. Strumia, " IR and FIR spectroscopy of $^{13}CD_3OH$ around the 10 P(22) and 10 P(24) CO_2 laser lines: new FIR laser emissions, frequency measurements and assignments, " Appl. Phys. **B 54,** 24-28(1992).

1.25 J. C. S. Moraes, A. Scalabrin, D. Pereira, G. Carelli, N. Ioli, A. Moretti, F. Strumia, " Spectroscopy of the excited C-O stretching Q branch of $^{13}CD_3OH$: Measurement and assignment of new FIR laser lines ," Infr. Phys., **vol 33**, 133 -139(1992).

1.26 J.C.S Moraes, A. Scalabrin, D. Pereira, G. Di Lonardo, F,. Fusina " Infrared Fourier Transform spectroscopy of $^{13}CD_3OH$ in the 10 μm region, " Infr. Phys., **vol 31**,365-372(1991).

1.27 L. H. Xu, R. M. Lees, I. Mukhopadhyay, J. W. C. Johns, " Fourier transform spectroscopy of $^{13}CD_3OH$: assignment of Far-Infrared laser lines , " J. Molec. Spectrosc., **vol 153**, 181-196(1992).

1.28 L. H. Xu, R. M. Lees, "Fourier transform infrared spectroscopy, torsion-vibration coupling, and new far-infrared laser assignments for $^{13}CD_3OH$ methanol," J. Opt. Soc. Am. **B, vol 11,** 1, 155-169(1994).

1.29 L.H. Xu, R.M. Lees, J.W.C. Johns, G. Moruzzi, " Fourier transform spectroscopy of $^{13}CD_3OH$: the CO - stretching fundamental band, "J. Mol. Spectroscopy **157**, 447-466(1993).

1.30 L. H. Xu, R. M. Lees, " FIR laser assignments and frequency preditions for optically pumped $^{13}CD_3OH$ by high resolution Fourier transform spectroscopy, " Int. J. Infrared Millimeter Waves, **Vol 14**, 569-586(1993).

1.31 G. Carelli, N. Ioli, A. Moretti, D. Pereira, F. Strumia, " New large offset Far-Infrared laser lines from CD_3OH, "Appl. Phys. **B44**, 111-117(1987).

1.32 J.O. Henningsen, " Molecular Spectroscopy by Far-Infrared laser emission " in Infrared and Millimeter Waves, **Vol 5** , chapter 2, 29-128(1982).

1.33 I. Mukhopadhyay, R.M. Lees, W. Lewis-Bevan, " Identification of the high efficiency 127 μm FIR laser line of $^{13}CD_3OH$, " Int. J. Infrared Millimeter Waves **Vol 9**, 545-553(1988).

1.34 E.C.C. Vasconcellos, K.M. Evenson, " New FIR infrared laser lines obtained by optically pumping $^{13}CD_3OD$, " Int. Jour. of Infrared and Millimeter Waves, **vol 6**, 1157-1167(1985).

Capítulo 2: Efeitos de campo elétrico em lasers moleculares no IVL

Introdução

2.1- Sistema experimental;

2.2- Efeito Stark em moléculas do tipo metanol;

2.3- Emissões laser IVL na presença de campo elétrico;

2.4- Efeito Hanle Não-Linear;

2.5- Resultados e Comentários;

2.6- Conclusão;

2.7-Referências.

A descoberta dos lasers moleculares excitados opticamente no IVL abriu novas oportunidades de pesquisa nesta região do espectro. Em particular, a ausência de plasma na cavidade permite a aplicação de campos elétricos e magnéticos externos interagindo com o meio ativo e com isso importantes fenômenos são observados. De fato, como as moléculas lasers ativas são polares, seus níveis de energia podem sofrer a ação de campos elétricos externos e mudanças no espectro rotovibracional são induzidas. Estas mudanças são dependentes dos números quânticos e regras de seleção envolvidas. Sendo assim, sua observação proporcionará informações adicionais, algumas vezes exclusivas, acerca do meio ativo.

Neste capítulo discutiremos e analisaremos efeitos de campo elétrico sobre as transições de absorção IV e emissão IVL de moléculas do tipo metanol. Para isso, estudaremos o comportamento destas transições na presença de campo utilizando celas fotoacústicas e cavidade IVL em guia de onda hibrído. O comportamento observado será descrito pelos efeitos Hanle Não-Linear e Stark.

Inicialmente descreveremos o efeito Stark em transições rotovibracionais de moléculas do tipo metanol. Em seguida, analisaremos o comportamento da intensidade de emissões laser IVL com o campo observando o comportamento individual da emissão IVL e absorção IV, usando para isso, resultados experimentais previamente conhecidos. Após esta análise apresentaremos o efeito Hanle Não-Linear e como ele contribui para descrever os resultados experimentais observados. Finalmente, apresentaremos os resultados, comentários e conclusões dos experimentos realizados nesta tese. Exemplificaremos a potencialidade do efeito Hanle Não linear na determinação de larguras de linha homogênea, inomogênea e parâmetro de saturação de uma transição. Em seguida, usaremos o efeito Stark para obter informações adicionais de particulares transições e verificar propostas de identificação de níveis.

2.1- Sistema Experimental

Para estudar os efeitos de campo elétrico sobre as transições de absorção IV e emissão IVL, construimos uma cavidade Fabry-Perot na configuração em guia de onda híbrido e celas fotoacústicas com eletrodos. Além destes equipamentos, utilizamos o laser de CO_2 em guia de onda , descrito anteriormente, como fonte de excitação óptica. O arranjo experimental é praticamente o mesmo usado na pesquisa de novas linhas conforme esquematizado na figura 2.1 (semelhante à figura 1.4). Basta acrescentar a cela fotoacústica com a óptica necessária de focalização. Neste arranjo, a radiação do laser de CO_2, modulada mecânicamente por um *chopper* (frequência $\cong$ 50Hz), é focalizada através de lentes de ZnSe (distância focal de 10") na cavidade laser IVL híbrido e/ou na cela fotoacústica Stark. Os sinais são detectados respectivamente por uma cela *Golay* e microfone acoplado no interior das celas e assim enviados à um *lock-in*. O *lock-in* é conectado através de um barramento GPIB a um microcomputador que faz a aquisição dos dados, controle da varredura do laser de CO_2 e tensão nas placas Stark. Após análise, os dados são enviados para impressão.

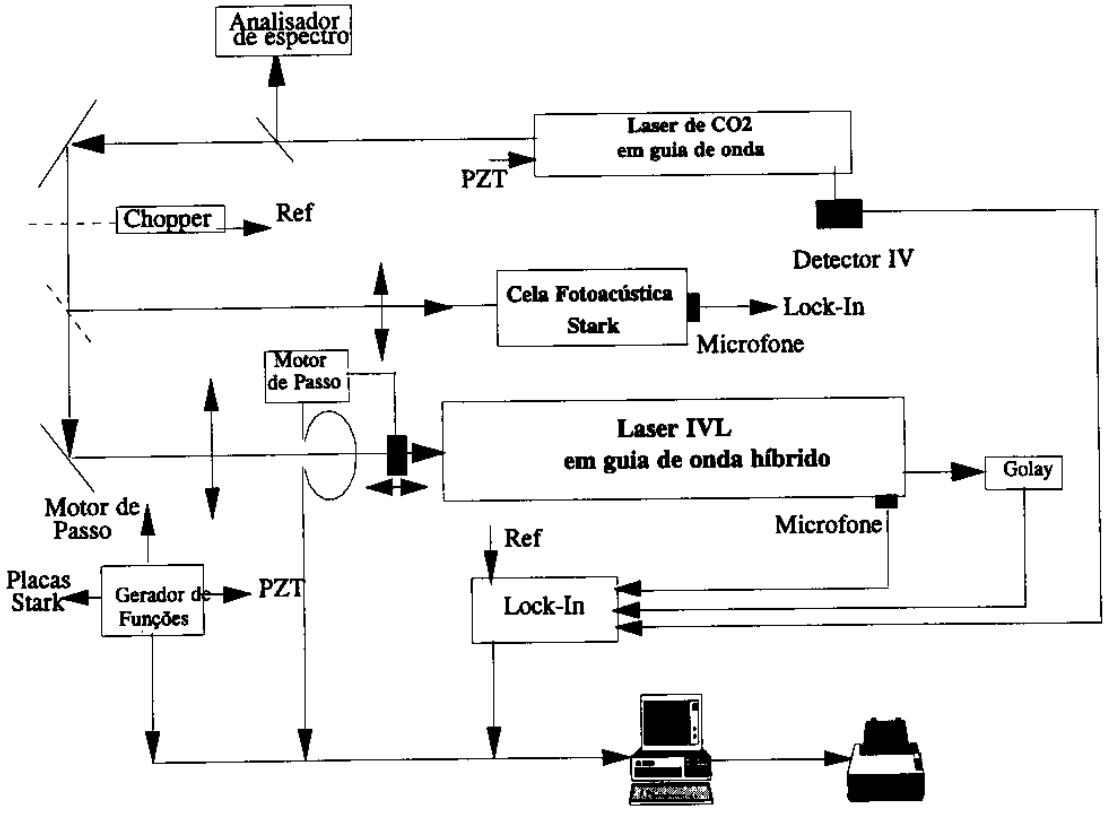


Figura 2.1 - Arranjo experimental utilizado para estudo de efeitos de campo elétrico.

A seguir descreveremos as principais características da cavidade na configuração guia híbrido, denominada de cavidade Stark e das celas Stark.

A- Cavidade Stark

A cavidade Stark em guia de onda híbrido utilizada neste experimento aproveita toda a estrutura mecânica da cavidade em guia de onda dielétrico descrita no experimento de pesquisa de novas linhas IVL. Para isso, construimos um guia de onda híbrido retangular cujas dimensões possibilitam seu acoplamento diretamente no interior da cavidade dielétrica e assim usar sua estrutura (vácuo, varredura, microfone, etc). O guia hibrído construído consiste de duas placas de alumínio polido, de 1.2 m de comprimento e 40 mm de largura, dispostas paralelamente à distância de 1 cm. Esta configuração é conseguida através de espaçadores dielétricos calibrados, colados nas bordas externas das placas metálicas. Estes espaçadores são placas retangulares de pirex de 1.2 m de comprimento por 1.3 cm de largura. Nas figuras 2.2 e 2.3 esquematizamos o guia híbrido e a cavidade IVL Stark respectivamente.

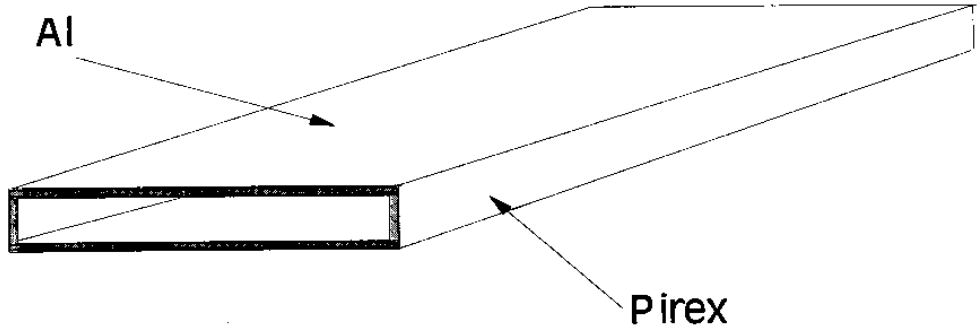


Figura 2.2 - Guia de onda híbrido 1.2 m x 1.3 cm x 1 cm

Nesta nova configuração de cavidade, com *Free Spectral Range* igual a 125 MHz (FSR = c/2L), somente as moléculas contidas no interior do guia irão participar da ação laser. Dessa forma, podemos utilizar as placas de alumínio como eletrodos para a aplicação de campo elétrico externo. Para isso, confeccionamos o espelho de entrada da excitação com características particulares. Tal espelho, de substrato de vidro plano com deposição refletora de alumínio, possui três orifícios. Um central para acoplamento da radiação de bombeamento selado com janela de ZnSe, e outros dois, dispostos em linha com o primeiro, que permitem, através de acopladores com isolamento elétrico, o acesso de eletrodos de Cu para o interior da cavidade. Através do contato destes eletrodos com as placas de alumínio podemos aplicar campos elétricos da ordem de kV/cm diretamente ao meio ativo. Na fotografia 2.1 visualizamos estes eletrodos devidamente fixados junto ao espelho de entrada. O outro espelho da cavidade é o mesmo usado na cavidade dielétrica. Assim, o guia hibrído passa a desempenhar duas funções distintas: (a) guiar a radiação IV e IVL no seu interior e (b) como eletrodos para aplicação de campo elétrico homogêneo ao meio ativo. Testes preliminares foram realizados neste modelo de cavidade com o intuíto de otimizar seu funcionamento como ressonador laser IVL e caracterizar a faixa de pressão ótima de trabalho uma vez que o medidor de pressão Pirani não é acoplado diretamente no interior do guia e sim externamente a ele [2.1].

Esta configuração de cavidade Fabry Perot com placas Stark dispostas no interior foi introduzida por *Fetterman et. al* [2.2] num trabalho de geração de linhas IVL com a amônia (NH_3). Neste trabalho o objetivo era deslocar a frequência da transição de absorção através do campo elétrico e assim obter novas coincidências com a excitação. O uso desta cavidade em experimento para observar o comportamento da emissão laser IVL com o campo foi primeiro realizado por *Tobin et. al.* [2.3].

Uma característica importante apresentada pela emissão IVL gerada com a cavidade hibrída é quanto a sua polarização relativa ao campo Stark. A polarização da emissão IVL é ***sempre*** perpendicular ao campo Stark (paralela as placas) independente da orientação da polarização do CO_2 relativa às placas do guia. Esta característica da polarização é causado pela diferente atenuação sofrida pelas duas polarizações, paralela e perpendicular, se propagando no interior do guia. Os modos de menores perdas são aqueles que possuem o campo elétrico ***E*** polarizado paralelamente às placas metálicas [2.4]. Assim, com o uso do guia hibrído é possível estudar os efeitos de campos externos sobre o meio ativo, no entanto, perde-se a informação referente a polarização da radiação IVL que é fundamental para *assignment* de transições.

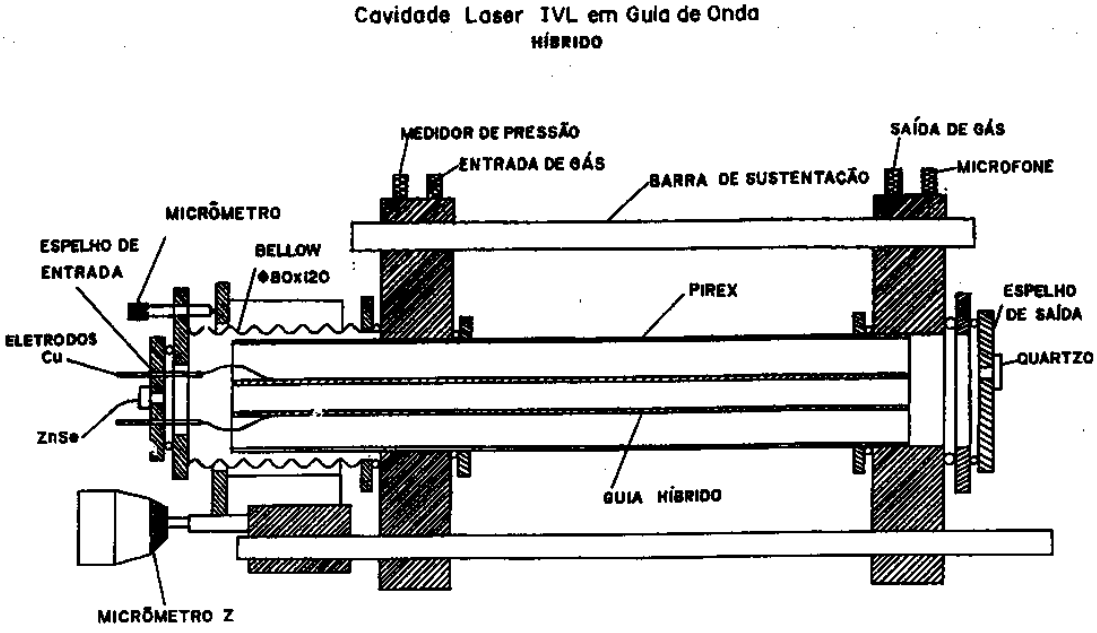


Figura 2.3 - Cavidade laser IVL em guia de onda híbrido.

B- Cela Fotoacústica Stark

O comportamento da absorção IV com o campo foi estudado usando-se uma cela fotoacústica construída com eletrodos Stark. Esta cela possui estrutura cilindríca de material dielétrico (acrilíco) adequadamente usinada para acoplar os eletrodos, microfone e conexões para medidor de pressão, entrada de amostra e vácuo. As extremidades são seladas por janelas de ZnSe através de *O-rings* que permitem o acoplamento da radição de bombeamento na cavidade. Nas figuras 2.4 e 2.5 esquematizamos a cela fotoacustica construída.

Os eletrodos são usinados em alumínio de 20 mm de largura e 35 mm de comprimento. Eles são devidamente fixados no centro da cela espaçados de 5 mm. Campos elétricos até 4000 V/cm, medidos diretamente por um voltímetro conectado junto às placas, podem ser aplicados sem ocorrer descarga através do gás.

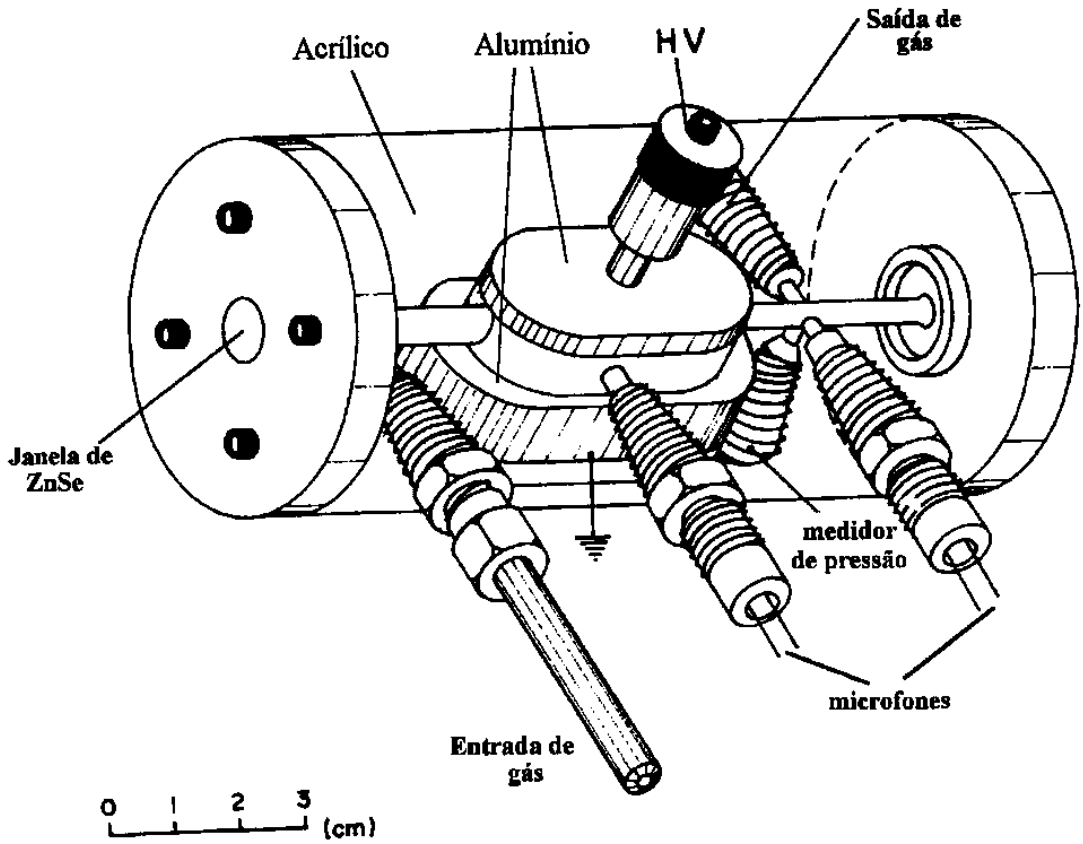


Figura 2.4 - Cela fotoacústica Stark em perspectiva.

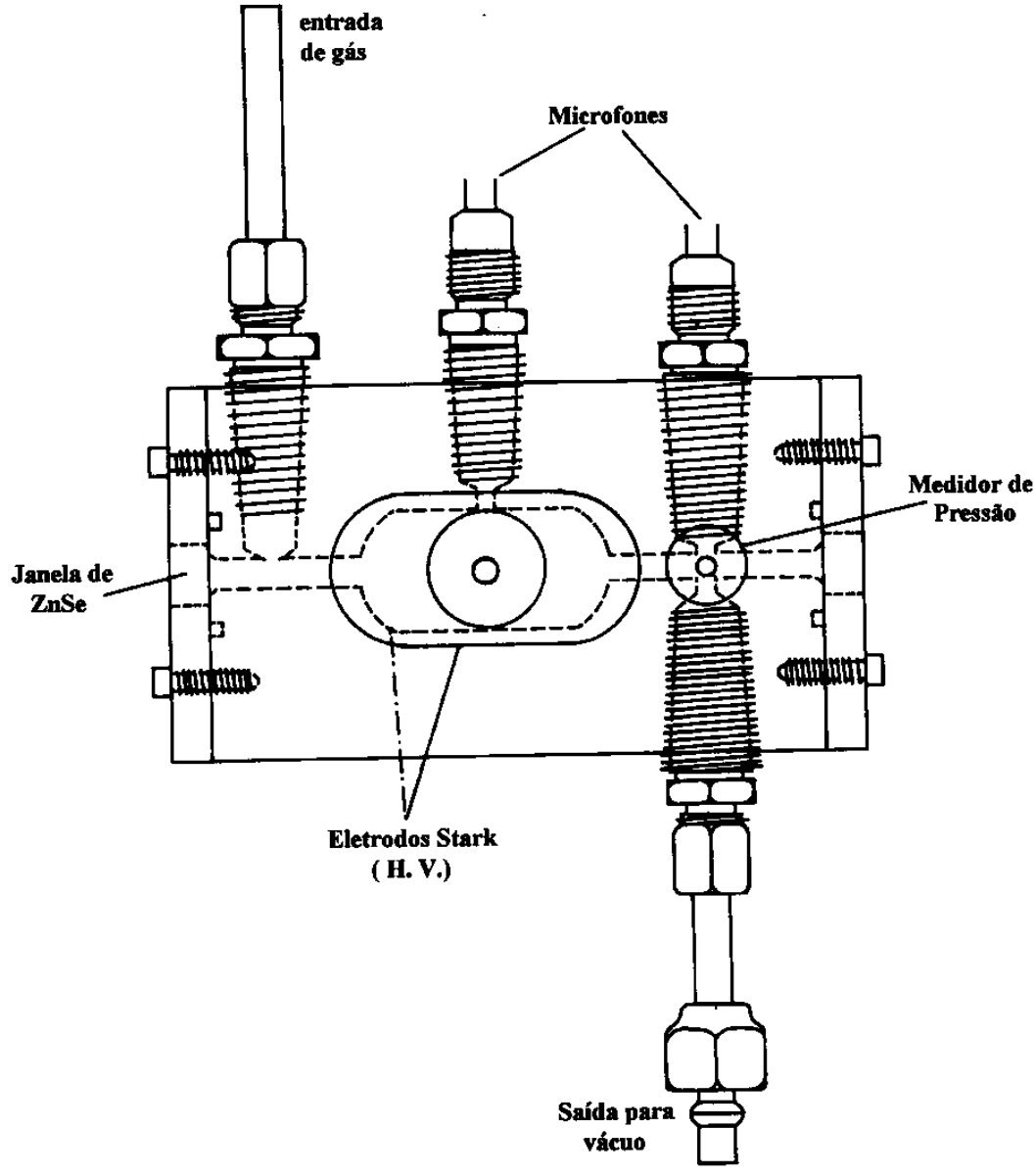


Figura 2.5 - Cela fotoacústica Stark : corte longitudinal

Neste modelo de cela, pressão de base da ordem de 10^{-3} Torr é conseguida através de uma bomba de vácuo mecânica. Entretanto, observamos que esta pressão não era mantida dada a característica de porosidade do acrílico. Sendo assim, construimos outra cela com estrutura cilíndrica de vidro pirex (Φ = 50 mm). Os novos eletrodos, por sua vez, são lâminas de vidro de 25 mm de largura e 75 mm de comprimento (lâminas para uso em microscópico) sobre as quais depositamos uma camada fina de cromo seguido de aluminío. Estes eletrodos são devidamente colados lateralmente, com espaçamento de 5 mm, em outras duas placas também de vidro formando assim a estrutura esquematizada na figura 2.6. Nesta estrutura colamos um microfone e assim a acoplamos diretamente no interior do tubo de pirex. Fios elétricos são conectados aos eletrodos e microfone permitindo o contato elétrico com o exterior. As extremidades da cela são fechadas por flanges de aluminío com orifício central para acoplamento da radiação externa. Estes orifícios são selados por janelas de ZnSe através de *O-rings*. Conexões para vácuo, amostra e medidor de pressão são devidamente acopladas ao tubo de pirex. Com esta nova configuração de cela, pressão de base da ordem de 10^{-3} é atingida e mantida constante o bastante para não interferir nos resultados pretendidos além de permitir a aplicação de campos da ordem de 4000 V/cm. Os microfones adaptados nas celas possuem características semelhantes aos mencionados no capítulo 1 (sensibilidade da ordem de 5 mV/Pa [2.5]). Inicialmente fizemos uma caracterização da resposta do microfone em função do sinal fotoacústico para as celas construídas afim de verificar a existência de ressonâncias acústicas na região das frequências usadas para modulação da radiação de excitação. Não foram identificadas ressonâncias na região próxima a 50 Hz.

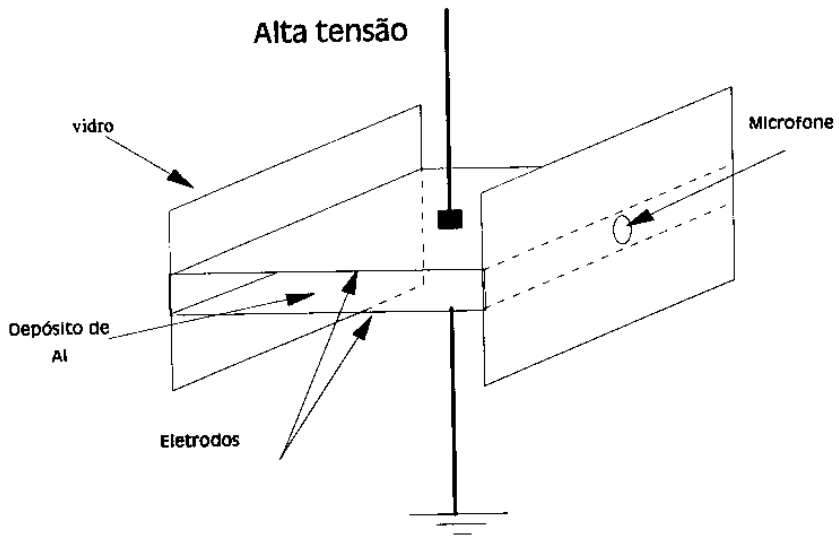
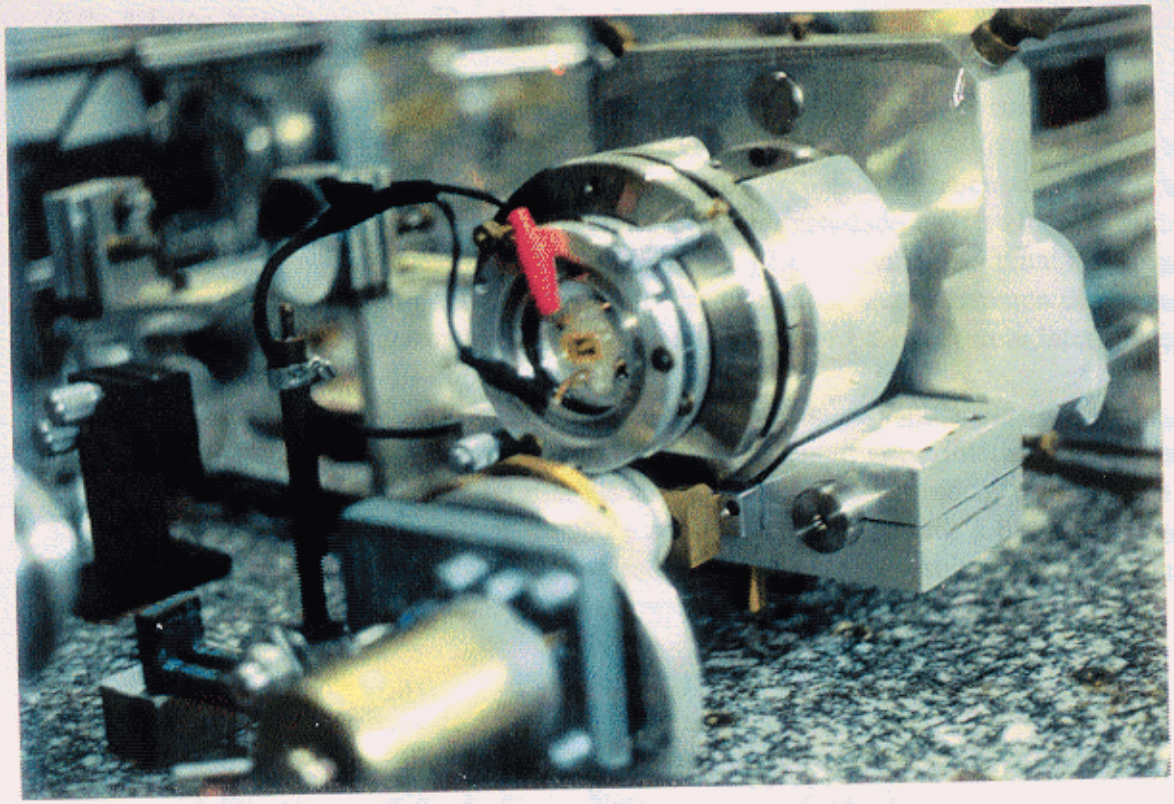
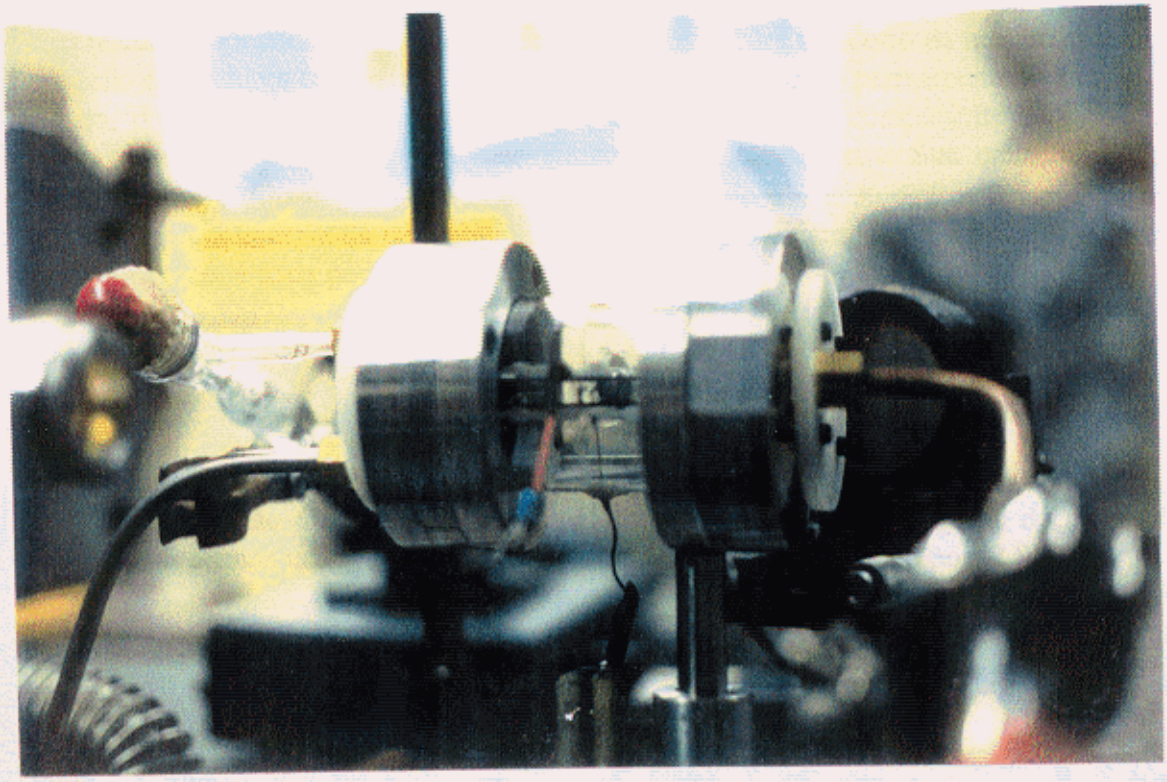


Figura 2.6: Eletrodos Stark utilizados na cela de vidro.

Uma fonte de tensão dc (0-3000 V) é conectada aos eletrodos das celas ou cavidade hibrída para criar um campo elétrico homogêneo entre eles. Este campo é monitorado por uma rampa externa. Resistências de *ballast* são associadas em série com os eletrodos para limitar a corrente em possíveis descargas e assim evitar danos à fonte.



Fotografia 2.1 - Eletrodos acoplados ao espelho da cavidade IVL híbrida



Fotografia 2.2 - Cela fotoacustica Stark de vidro

2.2- Efeito Stark em moléculas do tipo Metanol.

O efeito Stark tem sido tratado em vários livros textos com destaque para o de *H.C.H. Townes e A.L. Schawlow* [2.6]. Neste livro ele é analisado de forma completa e normalmente referido como base teórica em outros trabalhos. Particularmente, para moléculas laser ativas do tipo metanol o efeito Stark foi estudado em detalhes por *J.O.* Henningsen [2.7] e por *F. Strumia* e *M. Inguscio* [2.8] tornando-se uma importante ferramenta espectroscópica para caracterização destes meios. Aqui, faremos um resumo dos principais conceitos destes textos objetivando contribuir para a correta interpretação dos resultados experimentais obtidos neste trabalho.

Considerando as características espectroscópicas da molécula de metanol, descritas no ítem 1.2 do capítulo anterior, ela pode apresentar, em primeira ordem, efeito Stark linear ou quadrático. Para os estados *E*, duplamente degenerados, e os estados *A* para os quais o desdobramento em *K* não é resolvido o efeito Stark é linear. De outro modo, para os estados A que apresentam desdobramento em *K* resolvido e maior que a energia Stark o efeito é quadrático.

A- Deslocamento nos níveis de energia do metanol.

Uma efetiva avaliação do efeito Stark sobre os níveis de energia do metanol é complicada devido à presença da componente ortogonal ($\mu_\perp$) do momento de dipólo elétrico permanente da molécula (ela é levemente assimétrica). Entretanto, desprezando-se a contribuição desta componente implicará num erro da mesma ordem da precisão dos valores conhecidos do momento de dipólo elétrico permamente da molécula. Assim, o termo dominante para a energia Stark é devido à componente de momento dirigida ao longo do eixo de quase simetria da molécula $\mu_{||}$. Sua contribuição na Hamiltoniana é diagonal em todos os números quânticos n,τ, *K, J*. Então, em primeira aproximação, a energia de um subnível M na presença de campo elétrico, igual a de um rotor simétrico, é dada por [2.6]:

$$\Delta\varpi = -\mu_{||} E \frac{KM}{J(J+1)} \qquad (1)$$

onde *E* é o campo elétrico.

Termos não diagonais são introduzidos pela componente ortogonal do momento ($\mu_\perp$). Estes termos também levam ao efeito Stark linear representado por [2.8]:

$$\Delta\varpi_b = \mu_\perp \frac{EM}{J(J+1)} f(n,\tau,K,J,C,D_{ab},B) \qquad (2)$$

onde *f* é função dos números quânticos do estado e das quantidades *C, B, e* D_{ab} relacionadas com os momentos de inércia da molécula. Uma expressão explícita de *f* pode

ser encontrado na referência [2.7]. Para moléculas do tipo metanol, $\Delta\varpi_b$ é uma fração pequena (poucos porcentos) da contribuição dada pela equação (1). Assim, considerando os dois termos lineares, temos para a energia Stark :

$$\Delta\varpi = -\frac{EMK}{J(J+1)}\mu(n,\tau,K,J) \qquad (3)$$

onde [2.7,2.8,2.9]:

$$\mu(n,\tau,K,J) = C_1 + C_2 J(J+1) \approx \mu_{||} \qquad (4)$$

Portanto, a equação (3) é uma boa aproximação para o efeito Stark linear, particularmente para níveis excitados onde a precisão do valor do momento de dipólo é baixa.

Para os estados A com desdobramento em K resolvido, a energia Stark é exatamente diagonal à uma submatriz envolvendo os dois níveis desdobrados, conforme [2.6]. Com isso, as energias dos pares, desprezando contribuições de $\mu_\perp$ e denotando por U^l e U^u as energias dos níveis sem campo elétrico, são dadas por:

$$U_\varepsilon = \frac{U^l + U^u}{2} \pm \left[\left(\frac{U^l - U^u}{2}\right)^2 + \left(\frac{\mu_{||} EKM}{J(J+1)}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}} \qquad (5)$$

Da expressão (5), para baixo valor de campo resulta em efeito Stark quadrático, ou seja:

$$U^l_{\varepsilon\to 0} \cong U^l + \frac{1}{\Delta}\left(\frac{\mu_{||} EKM}{J(J+1)}\right)^2$$

$$U^u_{\varepsilon\to 0} \cong U^u - \frac{1}{\Delta}\left(\frac{\mu_{||} EKM}{J(J+1)}\right)^2$$

onde $\Delta = U^l - U^u$.

Para alto valor de campo, também da expressão (5), o efeito Stark resulta linear, ou seja:

$$U_{\varepsilon\to\infty} \cong \frac{U^l + U^u}{2} \pm \frac{\mu_{||} EKM}{J(J+1)}$$

Este resultado é análogo ao efeito Stark linear de um estado duplamente degenerado de energia igual a média das energias dos estados desdobrados.

Com as equações acima, podemos calcular o deslocamento de energia de qualquer transição provocado pelo campo elétrico. Basta, calcular a diferença entre os deslocamentos sofridos pelos níveis inferior e superior considerando os números quânticos, regras de seleção e simetria dos níveis.

Sabemos que moléculas do tipo metanol apresentam uma grande variedade de transições rotovibracionais permitidas. Cada transição particular apresentará um comportamento característico na presença de campo. Porém, podemos agrupá-las segundo as regras de seleção permitidas conforme será analisado no próximo ítem.

B- Efeito Stark em transições rotovibracionais

O efeito Stark numa transição rotovibracional se caracteriza pelo efeito do campo sobre os níveis que participam da transição. Assim, o efeito pode se apresentar de várias maneiras mas dois casos são particularmente simples. Quando ambos os níveis exibem efeito Stark linear (estados E), o deslocamento resultante na frequência da transição também se apresentará linear com o campo. Quando ambos exibem desdobramento em K (*estados A*) e a energia Stark é menor que esse desdobramento, o deslocamento em frequência da transição será quadrático.

Entretanto, para o caso em que a energia Stark supera o desdobramento em K dos níveis, o comportamento da frequência da transição torna-se complexo mas podemos usar a equação (5) para seu cálculo [2.8].

Outro aspecto a considerar para a análise precisa do efeito Stark é o momento de dipólo elétrico dos níveis envolvidos na transição. Se os níveis pertencem a estados vibracionais diferentes, os valores de μ diferem de poucos porcentos (3%-10%) mas deverá ser considerado numa análise mais precisa. Para níveis pertencentes ao mesmo estado vibracional as variações de μ são menores em torno de 1%-2% para o metanol. Dessa forma, para o metanol podemos desprezar, em primeira ordem de μ, as variações de μ e suas contribuições serão consideradas como pequenas correções no cálculo para o perfil de ganho da transição. A variação do momento de dipólo de particulares transições do metanol foram analisadas por *L.H. Johnston et. al.* [2.9] num trabalho mais geral sobre o espectro do metanol com uso do laser de HCN. Neste trabalho é também analisado a complexidade em se obter um modelo para a correta avaliação das componentes do momento de dipólo de um dado nível. Estas considerações serão analisadas mais adiante neste trabalho para interpretar os resultados experimentais obtidos.

Para expressar de forma não duvidosa o deslocamento em frequência de uma dada transição com o campo, é necessário adotar um critério de identificação dos níveis envolvidos. Seguiremos para isso, o esquema da figura 2.7 onde *os números quânticos indicados nas expressões, daqui em diante, se referem ao nível superior da transição (que é o nível comum da absorção e emissão).*

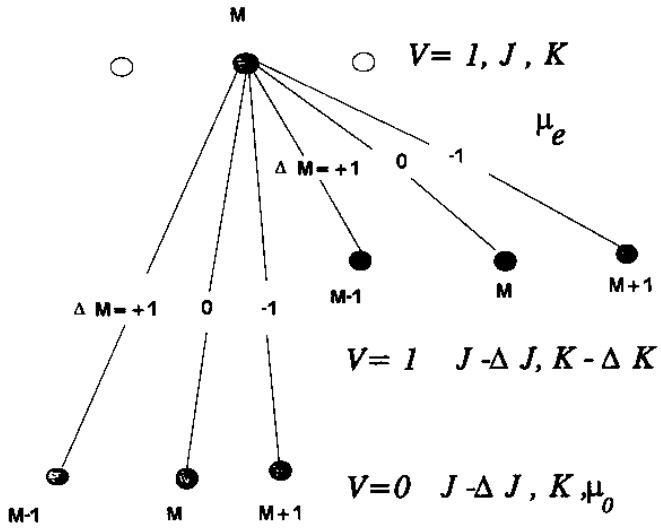


Figura 2.7- Esquema de identificação para os subníveis M nos estados fundamental e excitado de moléculas laser ativas.

E por fim, calculamos o deslocamento ($\Delta\nu = \nu_{superior} - \nu_{inferior}$) em frequência de uma dada transição através das equações que se seguem:

A- Para as transições de excitação: (com $\Delta K = 0$)

1) ***J-1*** $\rightarrow$ ***J*** *(Ramo R)*

$$\Delta\nu = E\frac{K}{J(J^2-1)}\left\{\left[\mu_0(J+1)-\mu_e(J-1)\right]M-\mu_0(J+1)\Delta M\right\} \qquad (6)$$

2) ***J*** $\rightarrow$ ***J*** *(Ramo Q)*

$$\Delta\nu = E\frac{K}{J(J+1)}\left\{\left(\mu_0-\mu_e\right)M-\mu_0\Delta M\right\} \qquad (7)$$

3) ***J+1*** $\rightarrow$ ***J*** *(Ramo P)*

$$\Delta\nu = E\frac{K}{J(J+1)(J+2)}\left\{\left[\mu_0 J-\mu_e(J+2)\right]M-\mu_0 J\Delta M\right\} \qquad (8)$$

Onde μ_0 e μ_e são respectivamente o momento de dipólo do nível inferior e superior, e $\Delta M = 0$ e ± 1 para as transições π e σ respectivamente.

BIBLIOTECA CENTRAL

B- Para as transições de Emissão: Assumindo que $\mu_{superior} = \mu_{inferior}$ temos:

1) $\Delta K = 0$; $J \rightarrow J-1$

$$\Delta\nu = \mu E \frac{K}{J(J^2-1)}\left[2M - (J+1)\Delta M\right] \qquad (9)$$

2) $K \rightarrow K-1$; $\Delta J = 0$

$$\Delta\nu = -\frac{\mu E}{J(J+1)}\left[M + (K-1)\Delta M\right] \qquad (10)$$

3) $K \rightarrow K+1$; $\Delta J = 0$

$$\Delta\nu = \frac{\mu E}{J(J+1)}\left[M - (K+1)\Delta M\right] \qquad (11)$$

4) $K \rightarrow K-1$; $J \rightarrow J+1$

$$\Delta\nu = \frac{-\mu E}{(J+1)(J+2)}\left[\frac{J+2K}{J}M + (K-1)\Delta M\right] \qquad (12)$$

5) $K \rightarrow K+1$; $J \rightarrow J-1$

$$\Delta\nu = \frac{\mu E}{J(J-1)}\left[\frac{J+K+1}{J+1}M - (K+1)\Delta M\right] \qquad (13)$$

6) $K \rightarrow K-1$; $J \rightarrow J-1$

$$\Delta\nu = \frac{\mu E}{J(J-1)}\left[\frac{2K-J-1}{J+1}M - (K-1)\Delta M\right] \qquad (14)$$

7) K→K+1 ; J→J+1

$$\Delta\nu = \frac{\mu E}{(J+1)(J+2)}\left[\frac{J-2K}{J}M-(K+1)\Delta M\right] \qquad (15)$$

Interesse particular é o penúltimo caso (6). Se K ≈ J/2 o primeiro termo dentre os parênteses torna-se desprezível e assim todas as componentes M se colapsam em somente dois pacotes correspondendo a regra de seleção ΔM = ± 1. Neste caso, a linha laser IVL é observada desdobrada em apenas duas "componentes" com a aplicação do campo elétrico. Este comportamento é apresentado por várias das linhas fortes do metanol e suas espécies isotópicas. Esta informação é útil para a correta identificação dos níveis envolvidas no ciclo laser além de permitir a sintonização da linha laser IVL através do campo. Este comportamento será analisado com detalhes nos resultados experimentais mais adiante.

C- Intensidade Relativa das componentes Stark

Embora os deslocamentos de energia das componentes *M* estejam completamente determinados pelas expressões apresentadas no ítem anterior, a análise completa dos experimentos necessita ainda do conhecimento da intensidade relativa destas componentes.

Inicialmente consideremos alguns fatores associados às linhas laser IVL geradas por excitação óptica. Estas linhas oscilam normalmente em pressões próximas à 100 mTorr. O campo elétrico aplicado ao meio ativo, nesta faixa de pressão é limitado a intensidades de poucas centenas de V/cm, sem descarga através do gás. Além disso, nestas pressões a largura de linha homogênea da emissão laser é da ordem de MHz. Sabemos também que nas transições laser IVL estão geralmente envolvidos níveis caracterizados por valores altos de *J*. Estes fatores combinados implicam que , na maioria dos casos, estejamos abaixo do limite de resolução individual das componentes *M* através do campo. Então, os espectros experimentais representam uma média de todas as componentes *M*.

A intensidade das componentes de uma linha IVL depende apenas dos números quânticos *J* e *M* e uma expressão geral pode ser obtida para cada regra de seleção. *M. Inguscio et. al.* [2.10] mostraram experimentalmente que colisões alterando o valor de *M* não são frequentes para reorientar as moléculas enquanto estiverem no nível laser superior. Isto foi concluído devido a acentuada diferença obtida nos padrões de intensidade para orientações diferentes da polarização do campo de excitação (E_{CO2}) relativa ao campo externo Stark. (E_{stark}). Ou seja, colisões aleatórias entre estados com valores diferentes de *M* no estado excitado são desprezíveis comparadas com a relaxação entre diferentes estados rotacionais. Portanto, cada componente *M* participa do sistema laser sem qualquer mistura sensível com outras componentes exceto aquelas permitidas pelas regras de seleção de dipólo elétrico dadas por: $\Delta M = 0, \pm 1$. Consequentemente, outras componentes do estado excitado não participam da ação laser quando a cavidade é ajustada para ação laser de somente um dado conjunto de componentes resolvidas.

Com isso, a intensidade de uma dada componente será calculada através do produto de dois fatores de intensidade relacionados com a transições de excitação e emissão apresentados na Tabela 2.1 [2.7]. Nestas transições devemos considerar as regras de seleção: $\Delta J = 0, \pm 1$; $\Delta K = 0, \pm 1$ e $\Delta M = 0, \pm 1$. Para a emissão, somente transições com $\Delta M_e = \pm 1$ são possíveis devido as propriedades do guia híbrido usado, conforme mencionada anteriormente. Isto não é verdade para a excitação. Neste caso podemos ter a polarização arbitrária relativa ao campo Stark e assim induzir transições com $\Delta M_a = 0, \pm 1$. Estas transições foram identificadas anteriormente por $\pi(E_{CO2} \| E_{stark})$ e σ $(E_{CO2} \perp E_{stark})$

Mudanças no padrão de intensidade poderão ocorrer como consequência de deslocamentos de frequência ocorridos na transição de excitação. Entretanto, nas condições experimentais normais, campos elétricos baixos são aplicados ao meio ativo. Sendo assim, o deslocamento Stark provocado é menor que a largura Doppler da transição de excitação e portanto pode ser desprezado este efeito.

Então, o espectro de emissão de uma dada linha laser IVL na presença de campo elétrico externo pode ser obtido combinando os deslocamentos de frequência calculados pelas equações apresentadas no ítem anterior com o padrão de intensidade determinado através dos fatores da Tabela 2.1. A variação de J na transição de absorção é indicada na 1ª coluna e da emissão na 2ª. Na 3ª e 4ª colunas indicamos a variação de M na absorção e emissão respectivamente. E na ultima é dado o fator de intensidade.

Tabela 2.1-Fatores de intensidade para as combinações de excitação e emissão.

ΔJ_a	ΔJ_e	ΔM_a	ΔM_e	**Fator de intensidade**
1	-1	0	±1	$4(J^2 - M^2)(J \mp M)(J \mp M-1)$
1	0	0	±1	$4(J^2 - M^2)(J \mp M)(J \pm M+1)$
0	-1	0	±1	$4M^2(J \mp M)(J \mp M-1)$
0	0	0	±1	$4M^2(J \mp M)(J \pm M+1)$
-1	-1	0	±1	$4((J+1)^2 - M^2)(J \mp M)(J \mp M - 1)$
-1	0	0	±1	$4((J+1)^2 - M^2)(J \mp M)(J \pm M + 1)$
1	-1	+1+(-1)	±1	$[(J+M-1)(J+M)+(J-M-1)(J-M)](J \mp M)(J \mp M-1)$
1	0	+1+(-1)	±1	$[(J+M-1)(J+M)+(J-M-1)(J-M)](J \mp M)(J \pm M+1)$
0	-1	+1+(-1)	±1	$[(J-M+1)(J+M)+(J+M+1)(J-M)](J \mp M)(J \mp M-1)$
0	0	+1+(-1)	±1	$[(J-M+1)(J+M)+(J+M+1)(J-M)](J \mp M)(J \pm M-1)$
-1	-1	+1+(-1)	±1	$[(J-M+2)(J-M+1)+(J+M+2)(J+M+1)](J \mp M)(J \mp M-1)$
-1	0	+1+(-1)	±1	$[(J-M+2)(J-M+1)+(J+M+2)(J+M+1)](J \mp M)(J \pm M+1)$

2.3- Emissões laser IVL na presença de campo elétrico

Em condições normais de operação, a sintonização em frequência das linhas IVL é limitada a poucos MHz dentro da largura de linha da transição molecular. O efeito Stark foi proposto como um método capaz de aumentar significamente esta sintonização além de fornecer dados adicionais acerca dos mecanismos determinantes da ação laser IVL. Isto foi inicialmente demonstrado nos trabalhos de *M. Inguscio et. el* [2.11] e de *S.R. Stein et. al.* [2.12] seguido por vários outros [2.13]. Para linhas IVL de alta intensidade, sintonizações de até 1 GHz já foram observadas [2.14]. Este aumento é equivalente a identificação de várias novas linhas IVL o que estimula a realização destes experimentos. Além desta sintonização, o efeito também permite o deslocamento da frequência da transição de absorção [2.2]. Consequentemente, novas absorções, candidatas a gerar novas emissões IVL, podem ser sintonizadas em coincidência com a excitação.

Afora os aspectos associados com a sintonização das transições de absorção e emissão, outro característica importante a ser analisada é a dependência da intensidade destas transições com o campo aplicado. Isto, pode auxiliar no completo entendimento do efeito Stark nestes lasers e habilita o uso das linhas IVL em outros experimentos.

Para analisar a eficiência das emissões IVL na presença de campo, consideremos os comportamentos: primeiro da emissão IVL com o campo em seguida o da transição de absorção.

A- Comportamento da emissão laser IVL com o campo elétrico

Intuitivamente, na presença de campo elétrico crescente espera-se um decréscimo na intensidade da emissão IVL. De fato, o ganho da emissão é dividido entre todas as possíveis componentes Stark de acordo com as regras de seleção e probabilidade da transição. Entretanto, observações experimentais demonstram que campos elétricos pequenos (da ordem de 10^2 V/cm) podem causar um considerável aumento na intensidade de determinadas emissões. Este comportamento é observado somente para a polarização de excitação perpendicular ao campo Stark, ou seja, apenas as transições de absorção com $\Delta M = \pm 1$ são excitadas.

Neste ítem, analisaremos este comportamento inicialmente inesperado visando descrever os fenômenos envolvidos. Para isso, repetiremos particulares experimentos com a finalidade de verificar o sistema experimental construído e assim usá-lo para estudar o comportamento de novas emissões IVL.

O aumento da intensidade com o campo foi observado primeiramente por *Tobin et. al.* [2.3] na emissão de 118 μm (CH_3OH) cujo aumento relativo máximo foi de aproximadamente 80% para campo em torno de 120 V/cm. Outros trabalhos foram também realizados neste assunto afim de interpretar o comportamento das emissões, dentre os quais destacamos o de *K.P. Koo et. al.* [2.15] e o de *M. Inguscio et. el.* [2.16]. No primeiro, os autores interpretam o comportamento das emissões IVL (118 μm e 170 μm) segundo um modelo vetorial clássico que para uma análise geral apresenta limitações. No segundo, o comportamento é sistematicamente investigado em função de vários parâmetros tais como pressão do meio ativo, sintonização da cavidade IVL e

regras de seleção das transições. Os pontos relevantes deste trabalho serão discutidos a seguir através da análise dos nossos resultados experimentais.

Para melhor interpretar o efeito de campo elétrico nos lasers IVL consideremos as emissões de 118 e 170 μm do CH_3OH excitadas pela 9 P(36) do CO_2. A 118 μm, de polarização perpendicular, foi a primeira linha do CH_3OH a se observar o efeito Stark (desdobramento) [2.13] além de ser a mais intensa na ragião do IVL. A de 170 μm, polarização paralela, também é intensa o suficiente para usá-la neste experimento. Particularmente, estas emissões possuem nível laser superior comum conforme esquematizado na figura 2.8.

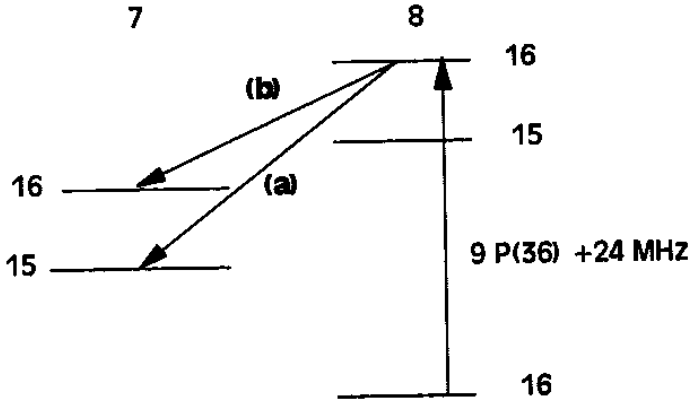


Figura 2.8 - Níveis de energia e diagrama das transições do CH_3OH.
(a) 118 μm ; (b) 170 μm

Na figura 2.9, representamos simultâneamente a intensidade destas emissões em função do campo usando o arranjo experimental descrito anteriormente com a polarização do CO_2 perpendicular ao campo Stark. Para registrar estas curvas, cada emissão é sintonizada e otimizada em campo zero e assim o campo elétrico é aplicado.

Notamos da figura 2.9 uma diferença sensível no comportamento das duas emissões na presença de campo. De fato, apesar das transições envolvidas possuirem mesmo nível superior (*k=8;J=16*), a linha de 118 μm sofre um aumento na intensidade para baixos valores de campo seguido de uma queda enquanto que a 170 μm sofre apenas uma queda acentuada da intensidade. Estes comportamentos serão analisados considerando as regras de seleção destas transições. A emissão de 170 μm segue as regras $\Delta J=0$ *e* $\Delta K=-1$, enquanto a 118 μm segue $\Delta J = \Delta K = -1$. Assim, para a emissão de 118 μm, conforme equação (14) do ítem anterior, é esperado um desdobramento em dois pacotes próximos contendo todas as componentes Stark pois a condição $k=J/2$ também é satisfeita. Para a emissão de 170 μm, de acordo com a equação (10) do mesmo ítem, é esperado uma acentuada queda na intensidade causada pelo seu desdobramento em várias componentes (47 no total). Podemos ilustrar, teóricamente, o comportamento destas emissões através do respectivos padrões Stark calculados. Na figura 2.10 mostramos estes padrões para campo de 1.0 kV/cm.

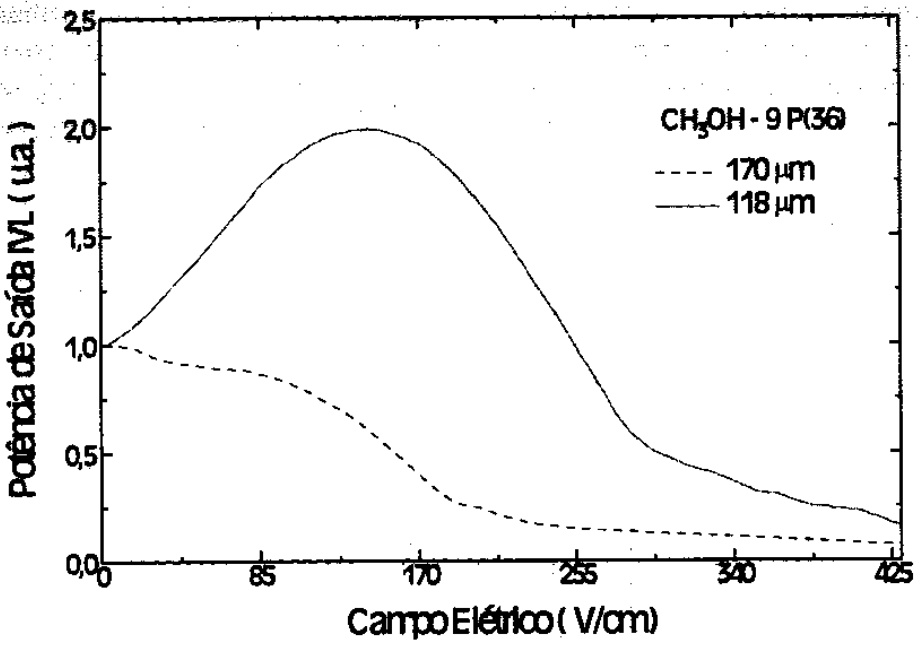


Figura 2.9- Potência de Saída IVL vs Campo Elétrico

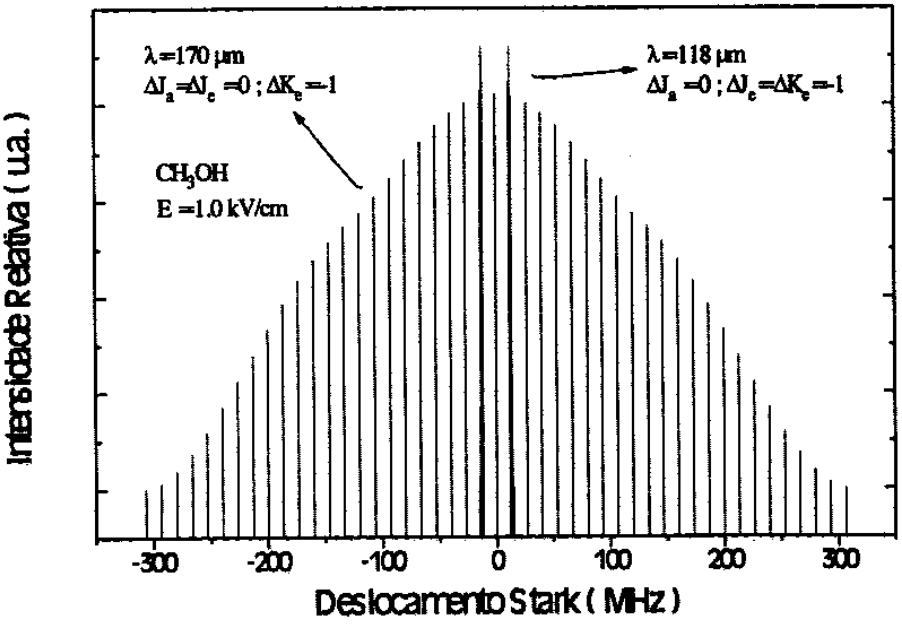


Figura 2.10- Padrão Stark Teórico das emissões laser vs Campo Elétrico

Experimentalmente, a figura 2.11 mostra o desdobramento da emissão de 118 μm em dois pacotes correspondentes as regras $\Delta M = \pm 1$. Esta figura também ilustra o comportamento da intensidade em função da varredura da cavidade e campo aplicado. Para baixos valores de campo ocorre um aumento na intensidade da emissão enquanto para campos maiores ocorre um decréscimo na intensidade acompanhado do desdobramento em duas componentes, como esperado.

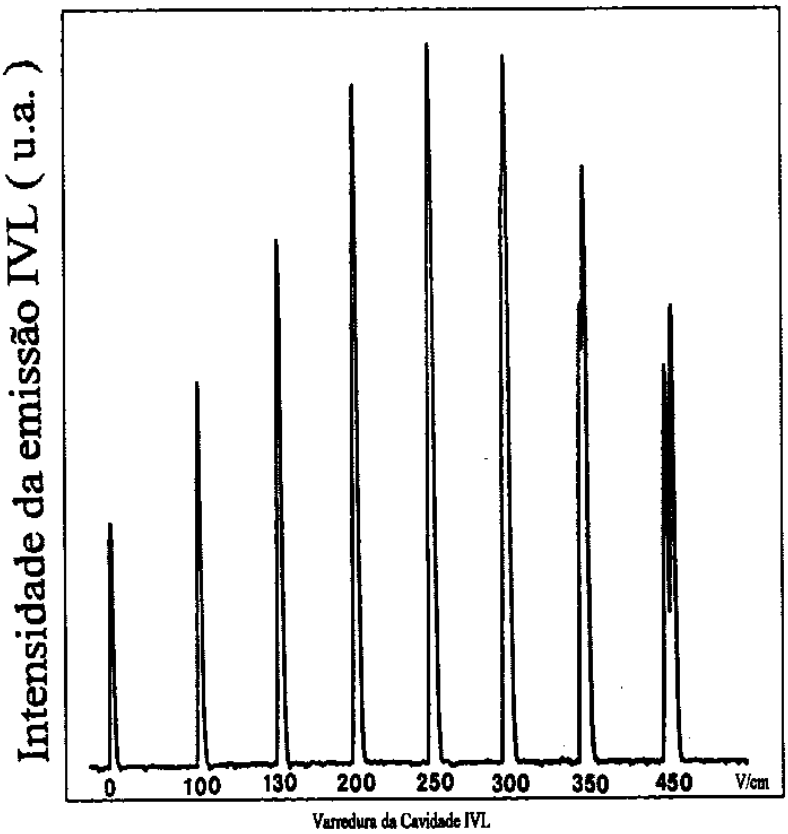


Figura 2.11 - Comportamento da emissão de 118 μm na presença de campo elétrico.

Através da varredura descrita anteriormente, pode-se determinar experimentalmente o coeficiente de desdobramento ou coeficiente Stark da emissão. Este coeficiente é uma informação adicional fundamental para confirmar ou auxiliar na identificação dos níveis envolvidos no ciclo laser. Ele é função das regras de seleção, números quânticos J e K dos níveis além do momento de dipólo elétrico desses níveis.

Para obter o coeficiente Stark da linha 118 μm e depois confrontá-lo com o calculado, através dos números quânticos propostos para os níveis, fizemos uma varredura da cavidade para campos maiores. A figura 2.12 ilustra a varredura em campos de 200 , 400 e 600 V/cm. Notamos o desdobramento crescente da linha com o campo. Na figura 2.13 determinamos o coeficiente Stark. Nesta figura, indicamos o *Free Spectral*

Range da cavidade, no caso 125 MHz, e o desdobramento da linha (*Splitting*). O valor do coeficiente Stark é determinado pela média dos valores obtidos para várias varreduras em campos diferentes.O coeficiente assim determinado foi de 26 ± 5 MHz/kV/cm em boa concordância com o calculado de 26.4 MHz/kV/cm, com $\mu_{\parallel} = 0.89$ D. Este resultado ilustra a potencialidade do efeito Stark como uma técnica espectroscopica capaz de fornecer dados adicionais para a análise de moléculas complexas como o metanol.

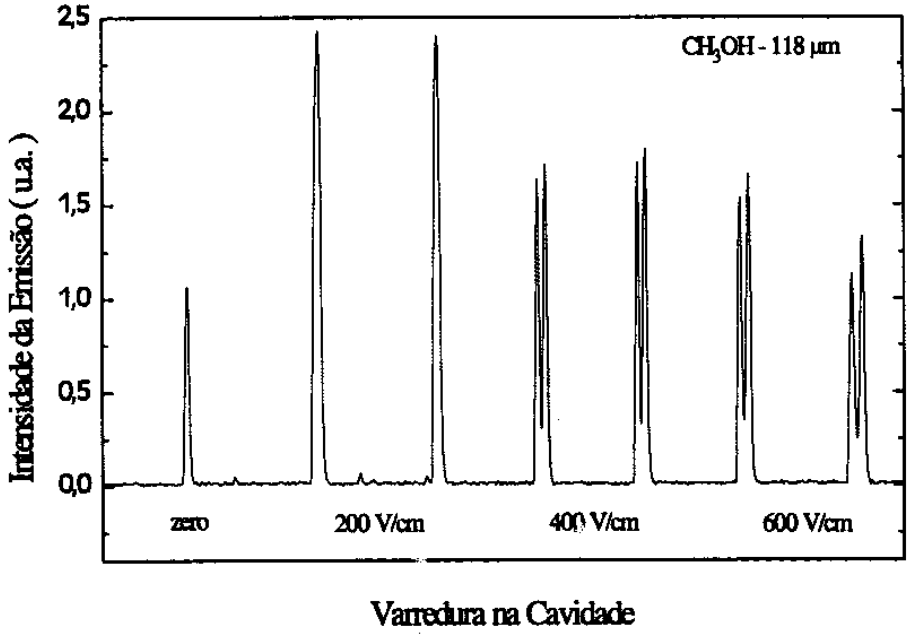


Figura 2.12- Intensidade da emissão de 118 μm vs varredura da cavidade na presença de campo elétrico de 0, 200, 400 e 600 V/cm.

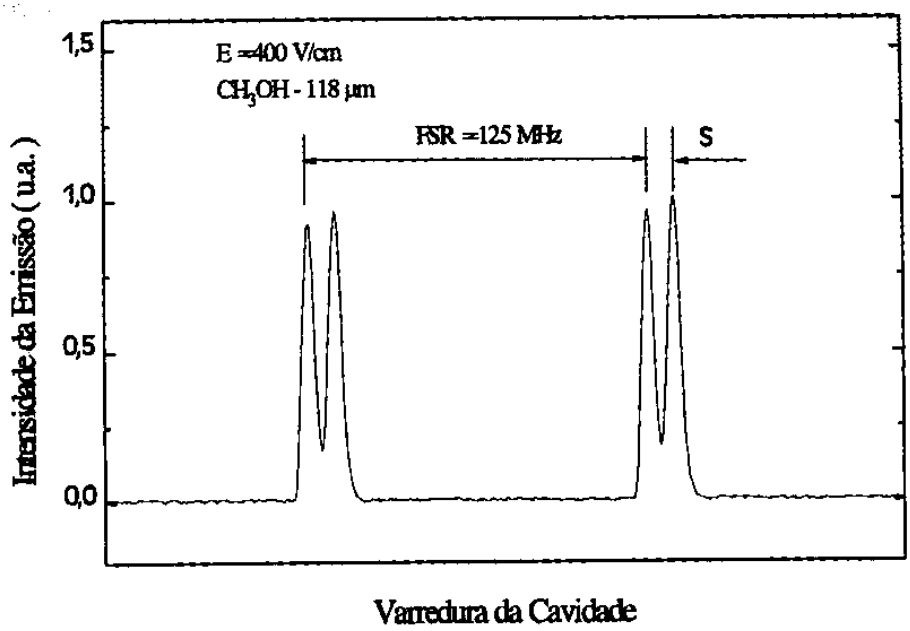


Figura 2.13- Determinação experimental do coeficiente Stark da emissão de 118 μm. FSR=Free Spectral Range; S= Stark Splitting; C_{exp} *= 26 ± 5* MHz/kV/cm

Outro caso de importância e interesse envolvendo o efeito Stark, é aquele em que a estrutura Stark é resolvida nas várias componentes. Este comportamento é independente dos valores de K, ΔK e ΔJ e ocorre sempre que o valor de J envolvido na transição laser, é pequeno o bastante para preservar ganho suficiente, quando as componentes M mais intensas são completamente resolvidas. Este caso tem grande interesse espectroscópico pois permite uma perfeita e completa identificação dos níveis. Analisemos este caso considerando a emissão de 205 μm do CH_3OH excitada pela 9P(34) do laser de CO_2. A operação desta linha na presença de campo elétrico foi estudado por *Inguscio et. al.* [2.17] mostrando a dependência linear do seu desdobramento com o campo. Esta emissão possui o nível laser superior com os números quânticos (J,K):(6,5).

A figura 2.14 mostra a intensidade desta linha em função do campo. É claro também o aumento na intensidade para valores baixos de campo seguido por de um decréscimo.

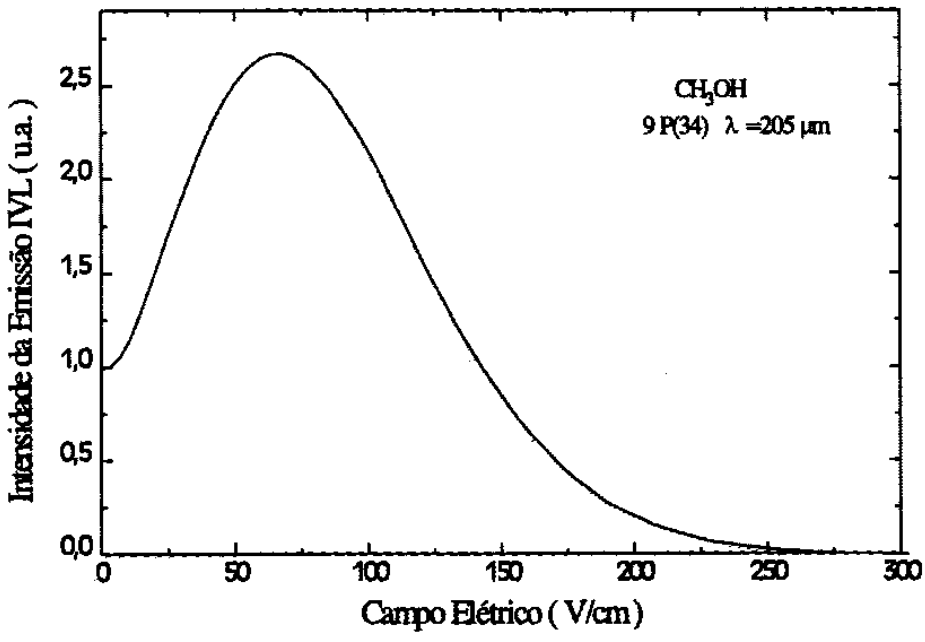


Figura 2.14 - Intensidade da emissão de 205 μm vs Campo elétrico.

Na figura 2.15, observamos o comportamento em função do campo e varredura da cavidade. Notamos novamente em **(a)** um aumento na intensidade para valores baixos de campo. Para campos crescente, em **(b)** e **(c)**, observamos os dois pacotes, correspondendo as regras de seleção $\Delta M = \pm 1$, se afastarem. Para campos ainda maiores, somente a componente de maior ganho ainda oscila, e então, vemos nítidamente a resolução das componentes *M* da estrutura Stark. Em **(d)** as componentes mais intensas, correspondendo a $M = 2,3,4$ apresentando ganho laser, são mostradas, enquanto em **(e)** mostramos as componentes $M=2,3,4$ *e* 5 respectivamente. Para uma avaliação da resolução alcançada neste experimento, o espaçamento entre as componenetes M, para campo de 1.0 kV/cm, é em torno de 10 MHz (3×10^{-4} cm^{-1}) , ou seja, o espectro registrado é de altissíma resolução.

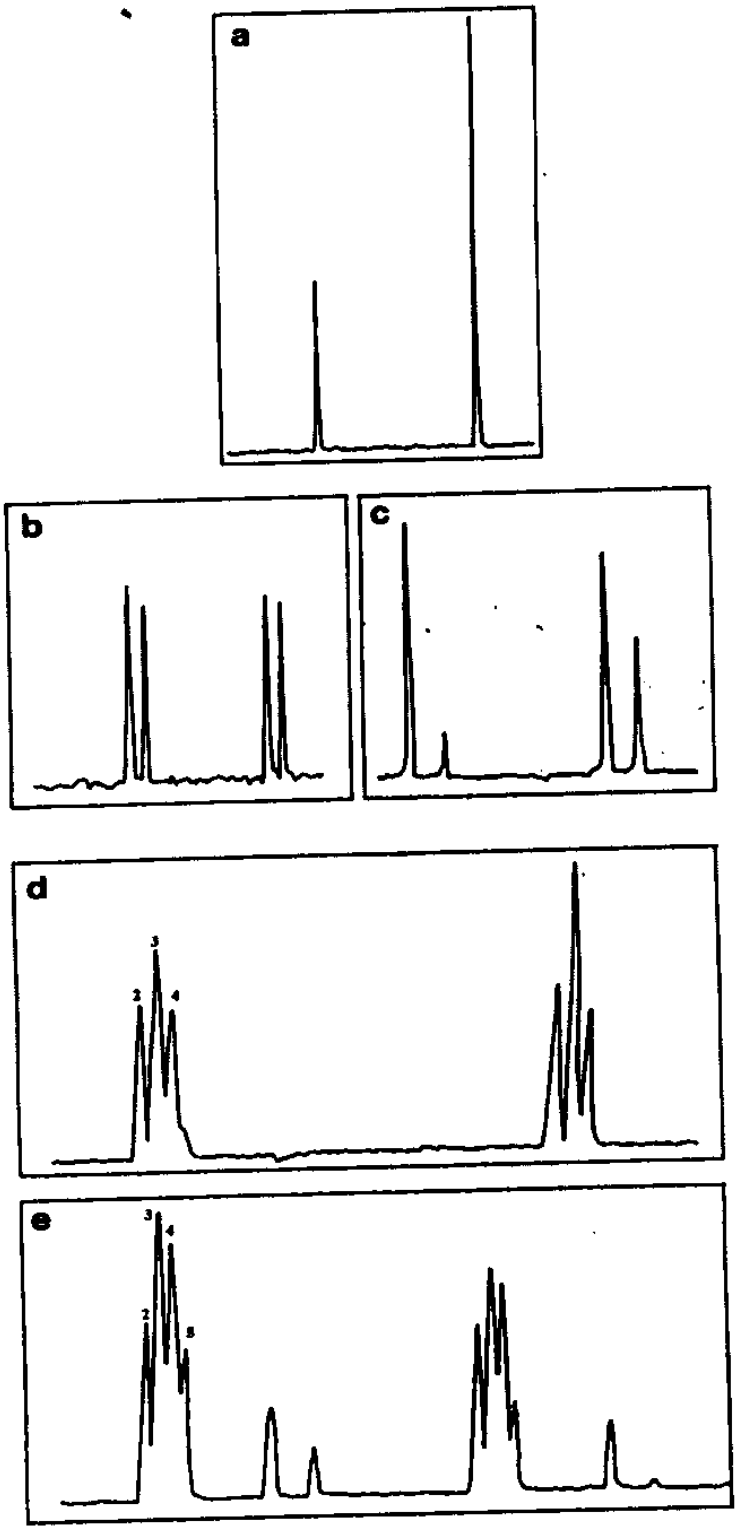


Figura 2.15- Intensidade da emissão de 205 μm em função da varredura da cavidade para diferentes campos aplicado em V/cm:(a) Zero e 100; (b) 250; (c) 500; (d) 800; (e) 900.

Na figura 2.16 mostramos o padrão Stark teórico da emissão de 205 μm para campo e 1.0 kV/cm. Comparando este padrão com a estrutura obtida experimentalmente (figura 2.15) vemos que as componentes *M* deste espectro estão associadas com a regra $\Delta M = +1$. De fato, o perfil de intensidade experimental segue o padrão calculado. Portanto, é possível identificar corretamente cada componente *M*.

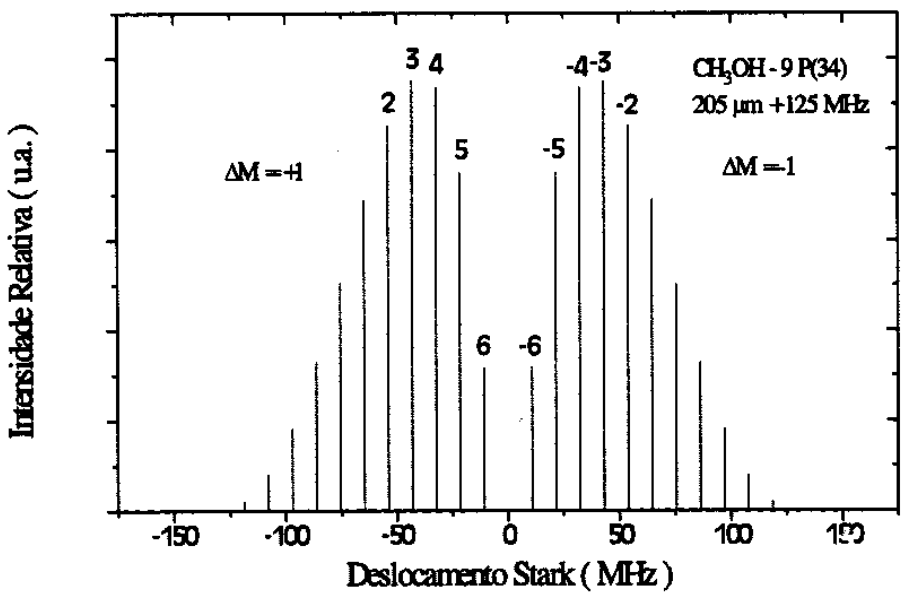


Figura 2.16 - Padrão Stark teórico da emissão 205 μm do CH_3OH para E = 1.0 kV/cm

Resultados experimentais mostram também que o aumento máximo relativo da emissão IVL é maior em pressões baixas e depende das perdas da cavidade laser [2.15]. Além disso, o campo elétrico para o máximo aumento não depende da pressão do meio ativo.

As características das linhas apresentadas até então não são gerais. Existem emissões IVL que na presença de campo elétrico não apresentam qualquer efeito na intensidade. Isto pode ocorrer com linhas que apresentam somente efeito Stark quadrático e pequeno deslocamento em frequência (para o metanol corresponde aos estados *A* que exibem grande desdobramento com *K*). Outro exemplo, são as emissões que possuem o número quântico *K* igual a zero para os níveis. Este é o caso da emissão de 570 μm do CH_3OH excitada pela 9 P(16) do CO_2. Esta emissão está associada a transições caracterizadas pelos números quânticos (0,0,11)→(0,0,10). Para campos até 400 V/cm não observamos variação da intensidade conforme mostrado na figura 2.17.

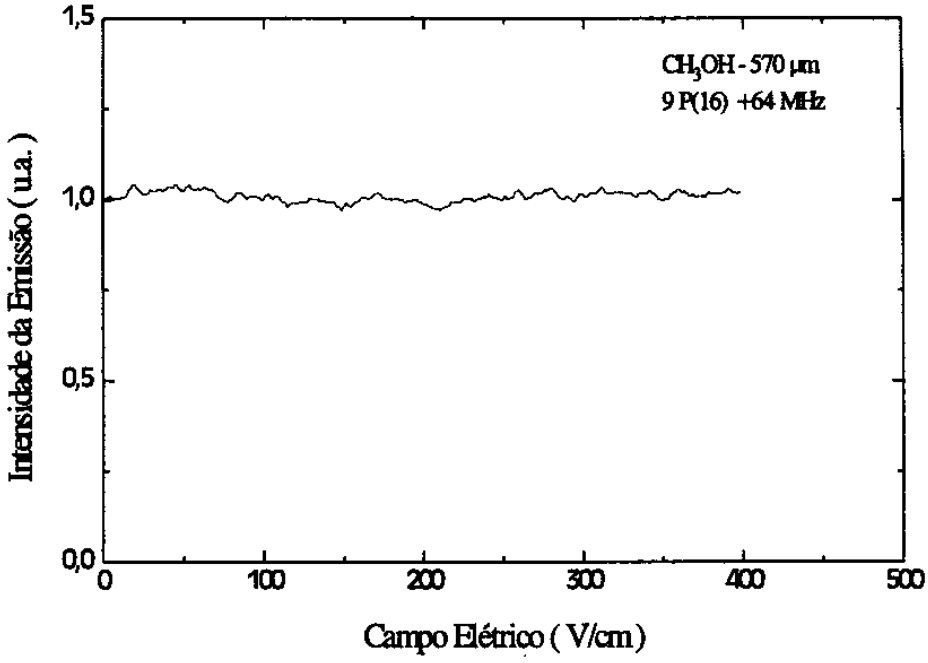


Figura 2.17. Intensidade da emissão de 570 μm vs Campo elétrico.

Vale lembrar que para os resultados obtidos e discutidos até aqui a polarização de bombeamento foi sempre escolhida perpendicular ao campo Stark , ou seja, somente transições com $\Delta M = \pm 1$ são excitadas.

De outro modo, para a polarização paralela ao campo Stark, ou seja, as transições com $\Delta M = 0$ serão excitadas, o campo elétrico produz ***somente*** queda na intensidade de todas as linhas. Este comportamento, esperado numa primeira análise, foi observado em inúmeros trabalhos [2.8]. Então, para o completo entendimento dos mecanismos que descrevem os lasers IVL na presença de campo, é necessário ainda uma investigação do comportamento da transição de absorção com o campo.

O comportamento dos lasers IVL na presença de campo foi sistematicamente estudada e interpretada por *Inguscio et. al.* [2.15] como uma combinação de efeitos induzidos pelo campo na curva de ganho da emissão e na transição de absorção.

Para a curva de ganho, podemos afirmar que ela é sempre reduzida pelo campo. De fato, o ganho é dividido entre as componentes Stark resolvidas, independente da orientação da polarização de excitação relativo ao campo Stark. Entretanto, para a transição de absorção não é possível uma generalização de comportamento, conforme será analisado a seguir.

B- Comportamento da transição de absorção IV com o campo elétrico.

Os lasers no IVL bombeados opticamente, como sabemos, são um sistema de três níveis acoplados e dentro do perfil Doppler da transição de absorção somente uma fração de moléculas correspondendo a largura de linha do laser de bombeamento é excitada para o nível superior.

Em condições experimentais normais (pressão em torno de 100 mTorr), a transição de absorção é saturada pela radiação de bombeamento, isto pode ser observado através da presença do Lamb Dip Transferido (LDT) na emissão IVL. A absorção e o número de moléculas no nível excitado podem ser aumentados se o campo elétrico modificar esta condição de saturação, por exemplo, aumentando a largura de linha homogênea da transição.

Este aumento provocado pelo campo na largura de linha homogênea pode ser observado através da análise do LDT caracterizado na emissão IVL. A polarização de bombeamento deverá ser perpendicular ao campo Stark. Registramos na figura 2.18 a intensidade da emissão de 118 μm em função da varredura em frequência do CO_2. Os dois LDT caracterizados na emissão IVL foram obtidos para as mesmas condições de potência , pressão do meio ativo e cavidade IVL sintonizada no centro da curva de ganho da emissão. O primeiro LDT é registrado sem campo elétrico e o segundo na presença de 170 V/cm. Notamos um aumento na intensidade da emissão (em torno de 80%) e a largura do LDT é aproximadamente 1.5 vezes maior na presença do campo. O LDT, como mencionado no capítulo 1, é um sinal Sub-Doppler associado com a transição de absorção e sua largura representa a largura homogênea desta transição. Dessa forma, podemos afirmar que o campo elétrico foi responsável pelo aumento da largura de linha homogênea[1] da transição de absorção e consequentemente modificou suas condições de saturação. Esta modificação nas condições de saturação, mais precisamente no parâmetro de saturação da transição foi recentemente explicado através do Efeito Hanle Não-Linear [2.18] que será analisado em detalhes no próximo ítem.

Para a polarização de excitação paralela ao campo Stark ($\Delta M = 0$) não é observado qualquer mudança no comportamento da transição de absorção. Assim, a emissão IVL na presença de campo elétrico pode ser interpretado segundo sua curva de ganho e taxa de absorção do meio ativo conforme esquematizadas na figura 2.19.

Resumindo temos: devido a resolução da emissão nas componentes Stark, a curva de ganho sempre é reduzida na presença do campo, independente da polarização do bombeio relativo ao campo. O decréscimo pode ser acentuado ou não, dependendo do número e intensidade relativa das componentes resolvidas (curva **a**). Para a taxa de absorção, distinguimos dois casos caracterizados pela orientação da polarização de bombeamento. Para polarização paralela ao campo a absorção não sofre mudança com aplicação do campo (curva **b**). De modo contrário, para a polarização perpendicular, ocorre um aumento na taxa de absorção (curva **c**). A curva (**d**) na figura 2.19 é a soma das curvas (**a**) e (**c**).

[1] A largura de linha homogênea têm contribuições do alargamento por pressão e alargamento por potência, que pode ser aumentado pelo campo externo.

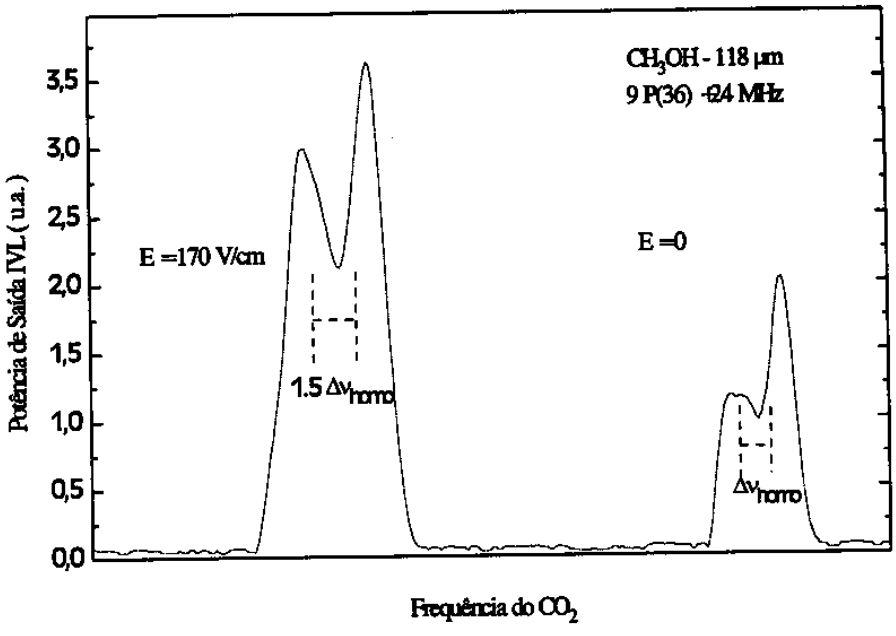


Figura 2.18 - Lamb Dip Transferido observado na emissão de 118 μm na presença de campo elétrico

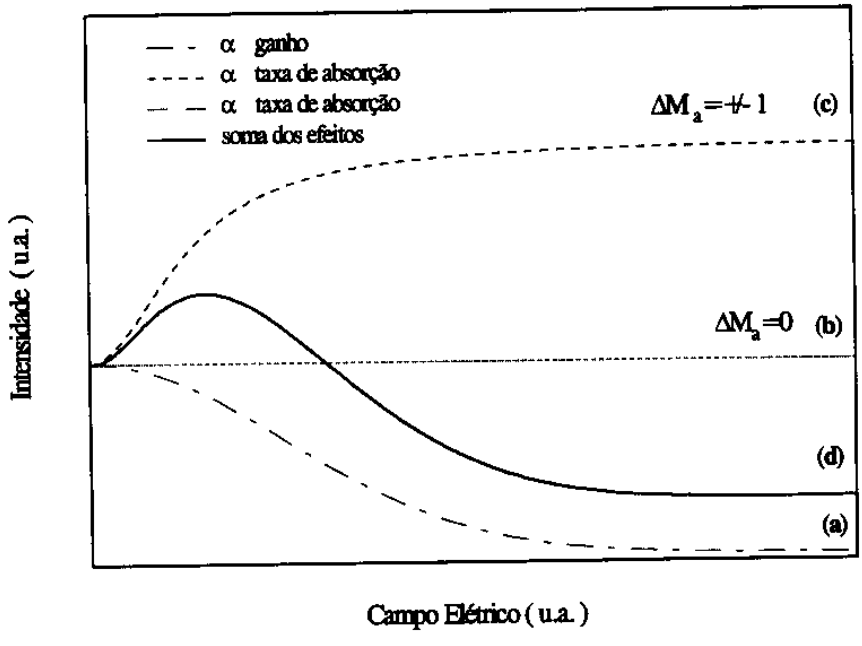


Figura 2.19 - Esquema dos efeitos na emissão IVL com o campo:
***(a)** proporcional a curva de ganho; **(b)** e **(c)** são proporcionais a taxa de absorção para as duas polarizações da excitação; **(d)** = **(a)** + **(c)**.*

Dessa forma, concluímos que se o aumento da absorção prevalecer sobre o decréscimo da curva de ganho, a emissão exibirá um aumento de intensidade com o campo. Este comportamento é típico das emissões com $\Delta K=\Delta J=\pm 1$ (118 μm). De outro modo, se o decréscimo na curva de ganho predominar frente ao aumento da absorção, a emissão exibirá um decréscimo na intensidade (170 μm). O decréscimo será acentuado ou não em função da orientação da polarização frente ao campo, ou seja, para a polarização paralela com o campo a queda de intensidade será mais rápida.

No próximo ítem analisaremos o efeito Hanle Não-Linear através da medida direta da absorção, com detecção fotoacústica, de amostras gasosas laser ativas em função do campo elétrico aplicado.

2.4- Efeito Hanle Não-Linear (EHNL)

Para muitas das moléculas laser ativas no IVL, o desdobramento das componentes M devido ao efeito Stark é menor que a largura de linha homogênea, quando a intensidade do campo elétrico é de poucas dezenas de V/cm. Neste caso, um aumento na intensidade das linhas pode ser observado, conforme mostramos no ítem anterior, desde que a polarização da excitação seja perpendicular ao campo aplicado. Esse aumento de intensidade é explicado pelo efeito Hanle Não-Linear que prediz um aumento na absorção saturada para qualquer transição, quando a degenerescência entre as transições com $\Delta M = -1$ e $\Delta M = +1$ seja removida por um campo externo. Este aumento na absorção se reflete num aumento na taxa de absorção e assim num aumento no ganho laser. Aumentos de 10-30% na absorção saturada e de 100-700% na intensidade da emissão são observadas [2.14].

O efeito Hanle foi observado pela primeira vez por W. Hanle em 1923 em um experimento com a transição ressonante do mercúrio em 253.7 nm [2.19]. Este efeito corresponde a uma mudança gradual de um sistema de dois níveis para um de três níveis, devido a quebra de degenerescência por um campo externo. Para *baixas intensidades* da radiação de excitação o efeito é detectado como uma mudança na distribuição espacial da polarização da fluorescência ressonante. Neste caso, o coeficiente de absorção não é afetado, e a quantidade de radiação absorvida é independente do campo aplicado desde que não seja induzido um deslocamento significativo na absorção. Históricamente, este efeito foi o primeiro cuja interpretação necessitou do conceito de *superposição de estados quânticos*. Este conceito foi de encontro com a " velha " teoria quântica de *Bohr* e *Sommerfeld*, a qual considerava que um sistema quântico existiria somente nos *estados puros*, ou seja, nos autoestados da Hamiltoniana. Assim, os esforços para a descrição quântica do efeito Hanle foram os primeiros passos no sentido da mecânica quântica moderna. Ele é usado com sucesso para determinar experimentalmente o tempo de vida de estados excitados de átomos e íons.

Para *altas intensidades* da radiação de excitação, o coeficiente de absorção passa a depender do campo. Este novo comportamento é denominado Efeito Hanle Não-linear (EHNL), também conhecido por " cruzamento de níveis em campo nulo " *(Stimulated*

zero-field level crossing). O EHNL tem sido desenvolvido nos últimos anos graças ao uso de fontes laser. No EHNL, a emissão estimulada, ou a saturação, passa a ter um papel importante na absorção global da amostra, quando se quebra a degenerescência dos níveis com o campo externo. A particularidade deste efeito é que a resolução das componentes leva a um aumento da absorção e não num decréscimo típico de outros efeitos de saturação. A aplicação do EHNL como uma técnica espectroscópica Sub-Doppler permite obter a largura individual dos níveis envolvidos numa transição (resolução sub-natural), o parâmetro de saturação, além de provocar sensíveis aumentos na intensidade de linhas laser.

Vários trabalhos tem sido publicados envolvendo o efeito Hanle Não-Linear. Por exemplo, *F. Strumia et. al.* [2.18] analisaram o aumento na intensidade de lasers IVL e mostraram a utilização do EHNL na determinação do parâmetro de saturação nestes lasers. *N. Beverini et. al.* [2.20] analizaram o efeito em transições do *Ne* e *Ca* através da detecção optogalvânica. No livro texto da referência [2.21] é apresentado o tratamento teórico para a versão linear e não linear do efeito além de analisar vários exemplos. *F.C. Cruz* [2.22] estudou o efeito para o titânio metálico e argônio iônico através da técnica de detecção optogalvânica de intermodulação. Mais recentemente num trabalho *in memoriam* à W. Hanle (1901-1993) [2.23] são discutidos a história e aplicações do efeito Hanle nas várias áreas da fisíca.

A seguir analisaremos os formalismos teóricos envolvidos com o EHNL que descrevem o efeito nos lasers IVL.

A- Tratamento Teórico.

A melhor aproximação quantitativa para decrever o EHNL é através do formalismo de matriz densidade. Seu uso é particularmente conveniente quando se deseja decrever uma mistura estatística de estados [2.24]. Este tratamento permite reproduzir as curvas obtidas experimentalmente, ou seja, a variação da grandeza espectroscópica observada em função do campo externo aplicado. Neste trabalho seria a curva da absorção, com detecção fotoacústica, em função do campo elétrico. O método consiste em resolver a equação de *Liouville* para um sistema de níveis em questão adicionando-se os diversos Hamiltonianos relevantes. Esta resolução, em princípio aplicável a qualquer número quântico e regra de seleção, torna-se impraticável para valores altos de J, uma vez que a complexidade da resolução cresce rapidamente com o número de subníveis envolvidos. Para a transição $J = 0 \rightarrow J = 1$ o tratamento segundo matriz densidade pode ser aplicado com sucesso como descrito nas ref [2.20,2.21]. Entretanto, para as transições rotovibracionais envolvidas nos lasers IVL (J grandes) este formalismo não é adequado. Para a análise do EHNL nestas transições, é conveniente calcular apenas o aumento do coeficiente de absorção (R) provocado pelo campo externo. Para isso, podemos usar equações de taxa considerando o coeficiente de absorção em dois casos limites: 1) sem campo: $\alpha(\varpi)$ e 2) com campo de intensidade suficiente para resolver completamente a degenerecência entre os subníveis M: $\alpha^F(\varpi)$. Dessa forma, os efeitos de coerência, típicos em campos baixos, serão desprezados e o aumento do coeficiente de absorção poderá ser determinado por [2.21].

$$R = \frac{\alpha^{F}(\varpi)}{\alpha(\varpi)} \tag{16}$$

O coeficiente de absorção de uma linha com alargamento Doppler na presença de saturação pode ser escrito como [2.18]:

$$\alpha(\varpi) = \frac{\alpha_0}{\sqrt{1+S}} \exp - \left[\frac{\varpi - \varpi_0}{\Delta\varpi_D} \right]^2 \tag{17}$$

onde S = I / I_S é definido como parâmetro de Saturação; I é a intensidade da excitação e I_S é a intensidade de saturação definida como aquela para a qual a diferença de população entre os níveis é reduzida por um fator de 1/2. Esta intensidade não é constante para uma dada transição, mas depende da orientação da polarização do bombeamento relativo ao campo Stark.

Quando a degenerescência dos subníveis M é removida, cada transição é saturada independentemente e, em geral, o coeficiente de absorção total é diferente daquele calculado pela equação (17).

O fator R é dependente do parâmetro de saturação e pode ser calculado em função de J e das regras de seleção de ΔJ usando o formalismo dos coeficientes de *Clebsch-Gordan* [2.18]. Considerando $\Delta\varpi_{hom} << \Delta\varpi_{Doppler}$ (isto é verdadeiro para baixa pressão) podemos desprezar a exponencial da equação (17) e $R\ (S)$ será calculado, supondo excitação por onda plana[2], segundo as regras de seleção pelas expressões [2.21]:

$$R(S, J \rightarrow J) = \frac{\displaystyle\sum_{M=-J}^{+J} \frac{J(J+1) - M(M+1)}{\left[1 + 3S \dfrac{J(J+1) - M(M+1)}{4J(J+1)} \right]^{\frac{1}{2}}}}{\displaystyle\sum_{M=-J}^{+J} \frac{2M^2}{\left[1 + 3S \dfrac{M^2}{4J(J+1)} \right]^{\frac{1}{2}}}} \tag{18}$$

[2]Para um feixe Gaussiano o parâmetro de saturação não é constante no volume de interação. Com isso, expressões diferentes são obtidas para o fator R conforme calculado na ref [2.21].

$$R(S,J \rightarrow J-1) = \frac{\sum_{M=-J}^{+J} \frac{(J+M)^2-(J+M)}{\left[1+3S\frac{(J+M)^2-(J+M)}{4J(2J-1)}\right]^{\frac{1}{2}}}}{\sum_{M=-J}^{+J} \frac{2(J^2-M^2)}{\left[1+3S\frac{J^2-M^2}{J(2J-1)}\right]^{\frac{1}{2}}}} \qquad (19)$$

$$R(S,J \rightarrow J+1) = \frac{\sum_{M=-J}^{+J} \frac{(J+M)^2+3(J+M)+2}{\left[1+3S\frac{(J+M)+3(J+M)+2}{4(J+1)(2J+3)}\right]^{\frac{1}{2}}}}{\sum_{M=-J}^{+J} \frac{2[(J+1)^2-M^2]}{\left[1+3S\frac{(J+1)^2-M^2}{(J+1)(2J+3)}\right]^{\frac{1}{2}}}} \qquad (20)$$

Estas expressões são úteis para determinar o parâmetro de saturação de uma dada transição. De fato, conhecendo-se o valor de J podemos traçar a curva do fator (R) versus parâmetro de saturação (S). Determinando-se experimentalmente o valor de R obtemos o valor de S desta curva. Este procedimento será exemplificado adiante. Entretanto, podemos adiantar que esta curva apresenta comportamentos particulares de acordo com as transições $\Delta J = 0$ e $\Delta J = \pm 1$. No primeiro caso, o fator R converge para o valor 1.57 para valores crescentes de J, enquanto que no segundo caso, R também converge porém para o valor 1.27. Entretanto, nos dois casos o aumento na absorção é grande o bastante para ser detectado experimentalmente.

Além dos formalismos descritos acima, um tratamento de matriz densidade para transições de absorção IV, baseado em perturbação desenvolvida até 3ª ordem, foi desenvolvido por *N. Sokabe et. al.* [2.25]. A validade deste tratamento é limitada a pequenos valores do parâmetro de saturação, ou seja, baixa intensidade de excitação. Nossas condições experimentais normalmente utilizamos intensidades suficientemente altas para não o considerarmos.

No próximo ítem analisaremos os resultados experimentais obtidos segundo os efeitos provocados pelo campo elétrico descritos anteriormente.

2.5- Resultados e Comentários

Os efeitos do campo elétrico sobre as transições de absorção IV e emissão laser IVL foram estudados com o arranjo experimental descrito no primeiro ítem deste capítulo. Este arranjo é basicamente constituído de um laser de CO_2 como fonte de bombeamento óptico, uma cavidade IVL com guia hibrído e duas celas com eletrodos equipadas com microfone.

A polarização do laser de bombeamento foi sempre escolhida perpendicular ao campo Stark , ou seja, somente as transições de absorção com $\Delta M_a = \pm 1$ serão excitadas. O campo Stark aplicado ao meio ativo foi monitorado por uma rampa.

A apresentação e análise dos resultados experimentais será dividida em duas partes. Primeiro analisaremos o comportamento da absorção com o campo para (a)- CO_2 fixo em ressonância com a absorção e (b)- CO_2 varrendo a absorção na sua curva de ganho (± 150 MHz). Para identificar a absorção investigada usaremos a convenção: ramos P, Q e R respectivamente para ΔJ_a = *-1, 0, 1* seguido pelos números quânticos (*J, K*). Em seguida, analisaremos a emissão IVL.

A- Efeitos de campo elétrico nas transições de absorção.

1- CH_3OH : 9 P(36) + 24 MHz

Esta absorção do CH_3OH é excitada pela linha 9 P(36) do CO_2 com *offset* +24 MHz e identificada como Q (16,8). Ela foi escolhida pois está associada com as emissões de 118 e 170 μm analisadas anteriormente. Usaremos esta absorção para demonstrar a potencialidade do EHNL na determinação das larguras de linha homogênea e inomogênea além do parâmetro de saturação de uma transição.

A figura 2.20 mostra um típico sinal fotoacústico gerado pela absorção na presença de campo elétrico. Observamos claramente o aumento (máximo ≈ 25 %) da absorção para campos de até 1000 V/cm seguido de uma queda. Considerando a transição com alargamento inomogêneo ($\Delta\varpi_{homo} << \Delta\varpi_{Doppler}$), podemos interpretar este comportamento como se segue: O aumento inicial da absorção ocorre para uma região de campo elétrico que provoca um desdobramento dos subníveis *M* menor que suas larguras homogêneas. Nesta região, há coerência[3] entre os subníveis *M*, ou seja, as transições com ΔM=*-1* e ΔM=*+1* partindo de um dado subnível *M* estão envolvidas com átomos de diferentes componentes de velocidade ao longo da direção do feixe de excitação, isto é, átomos diferentes. Assim a intensidade de saturação diminui, o coeficiente de absorção não linear aumenta e consequentemente a absorção aumenta. Para valores maiores de campo elétrico, os subníveis são completamente separados e não se superpõem mais. Como a frequência de excitação é mantida fixa , em ressonância com a absorção, as

[3]Efeitos de coerência sempre ocorrem quando níveis se superpõem dentro de suas larguras naturais.

moléculas então saem de ressonância com o laser e a absorção sofre uma queda seguindo o perfil gaussiano (Doppler) da distribuição de velocidades das moléculas.

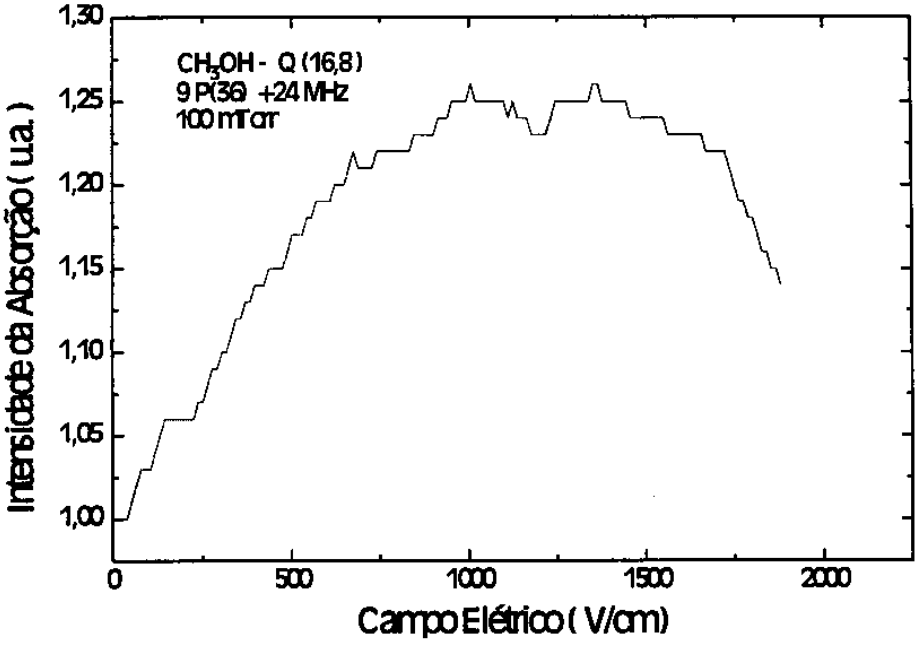


*Figura 2.20: Intensidade Relativa da absorção **Q(16,8)** do CH_3OH em 9P(36)+24 MHz vs Campo Elétrico.*

Desta curva podemos avaliar a largura homogênea e Doppler da transição. De fato, o aumento inicial , devido ao EHNL, segue o perfil lorentziano característico do alargamento homogêneo enquanto a queda seguindo o perfil gaussiano está associada com o alargamento inomogêneo (Doppler). Assim, se ajustarmos a curva pela diferença de uma lorentziana e uma gaussiana, suas respectivas larguras estarão associadas às larguras pretendidas. A figura 2.21 mostra o ajuste da curva experimental pela diferença de uma lorentziana e gaussiana, considerando o momento de dipólo elétrico e larguras dos níveis iguais [2.20].

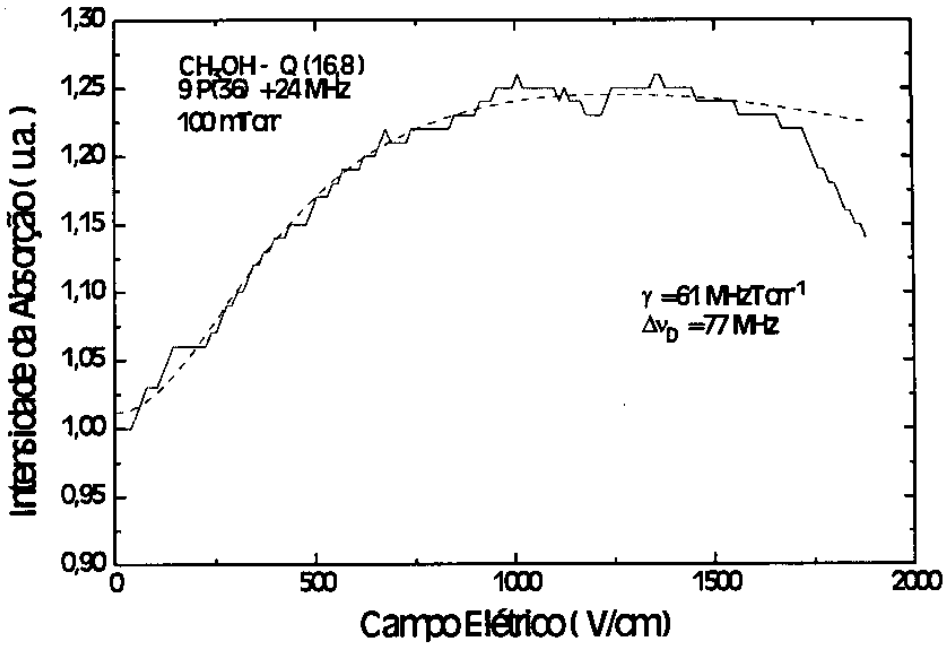


Figura 2.21: Ajuste da curva experimental da absorção Q(16,8) do CH_3OH em 9P(36)+24 MHz através de Gaussiana - Lorentziana.

A degenerescência entre os subníveis da transição de absorção é removida quando [2.21]:

$$\Delta\varpi_{homo} \approx \frac{\mu EK}{J(J+1)} \qquad (21)$$

Utilizando esta expressão para o valor de campo elétrico medido das larguras da lorentziana e gaussiana ajustadas e os outros parâmetros da transição ($\mu = 0.89$ D; $J = 16$ *e* $K = 8$) resulta 61 MHz.Torr^{-1} e 77 MHz (FWHM) para as larguras de linha homogênea e Doppler respectivemente.

Afim de verificar a largura Doppler, calculemos seu valor teoricamente através da equação:

$$\frac{\Delta\nu_D}{\nu} = 7.16x10^{-7}\sqrt{\frac{T}{M}} \qquad (22)$$

Para T = 300 K ; M = 32 u.m.a (CH_3OH) e $\nu \cong 3.09 \times 10^{13}$ Hz (9 P36) calculamos 68 MHz em boa concordância, dentro do erro da medida, com o obtido experimentalmente.

Além da avaliação das larguras homogênea e Doppler da transição podemos obter o parâmetro de saturação da transição segundo o procedimento descrito anteriormente.

Para isto é necessário: o máximo aumento medido da curva experimental, curva teórica de *R (S)* (traçada a partir das expressões do ítem anterior) e o número quântico *J*. Por exemplo: a figura 2.22 mostra o fator de aumento (*R*) em função do parâmetro de saturação (*S*) para a transição Q (16,8) plotada através da expressão (18). A partir curva experimental 2.20, o máximo aumento é medido em aproximadamente 1.25 (25 %). Com este valor, o parâmetro de saturação medido na curva 2.22 é 0.8.

Vale ressaltar ainda, que o limite do fator *R* é 1.57(S→∞) conforme mostrado na figura 2.22 e mencionado anteriormente ($\Delta J = 0$).

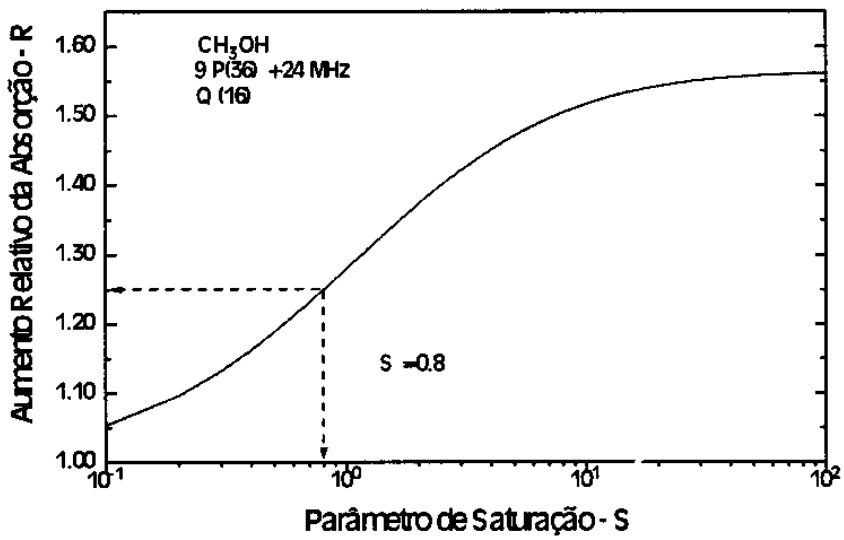


*Figura 2.22: Fator de aumento R (S) vs Parâmetro de Saturação S. Absorção CH_3OH **Q(16,8)** em 9P(36)+ 24 MHz.*

Como o parâmetro de saturação podemos avaliar a contribuição do alargamento por potência na largura homogênea. De fato, se $\Delta\varpi_S$ é a largura homogênea com a contribuição do alargamento por potência e $\Delta\varpi_{homo}$ é a largura sem esta contribuição, podemos assumir que [2.20]:

$$\Delta\varpi_{homo} = \frac{\Delta\varpi_S}{(1+S)^{\frac{1}{2}}} \qquad (23)$$

Para $\Delta\varpi_S = 61$ MHz.Torr^{-1}, conforme obtido anteriormente, e $S = 0.8$ resulta $\Delta\varpi_{hom} = 46$ MHz.Torr^{-1} para a largura homogênea. Esta largura representa os efeitos combinados de alargamento natural e colisional.

O valor obtido para a largura homogêna concorda, dentro dos erros da medida, com os conhecidos. De fato, *J.W. Tabosa et. al.* [2.26] mediram em 42 MHzTorr^{-1} (FWHM) a largura colisional desta transição, através de espectroscopia de saturação. Recentemente *H. Okabe et. al.* [2.27] realizaram experimentos para medir o alargamento colisional em transições IV do CH_3OH através da técnica de saturação e intermodulação

com detecção fotoacústica. O sinal fotoacústico é ajustado por uma lorentziana e assim medido sua largura. Para esta transição foi obtido 32 MHzTorr^{-1}.

Para completar, devemos ainda interpretar o comportamento da emissão IVL de 170 μm que está associada com a absorção ora analisada. Como mostrado, ela apresenta apenas queda de intensidade com o campo. O aumento da absorção provocado pelo campo é contrabalanceado pelo deslocamento Stark das componentes, conforme mostrado pelo padrão Stark teórico na figura 2.10. Assim, somente decréscimo da intensidade será observado.

Neste caso, o EHNL poderá ser observado através da diferença de comportamento apresentado pela emissão IVL em função da orientação da polarização de bombeamento relativa ao campo Stark. Para a orientação paralela não ocorrerá aumento da absorção conforme mostrado anteriormente (não há quebra da degenerescência dos níveis). Neste caso, a queda na intensidade da emissão é mais acentuada que na outra orientação, visto que nesta situação ocorre um aumento na absorção devido ao EHNL [2.16].

Da análise realizada para esta absorção é possível avaliar o uso do EHNL como uma importante técnica espectroscópica Sub-Doppler .

2- CD_3OH :10 R(20) + 68 MHz

Esta absorção do CD_3OH é excitada pela linha 10 R(20) do CO_2 com *offset* de +68 MHz e identificada por P(6,3). A figura 2.23 mostra seu comportamento na presença de campo elétrico crescente. Observamos também um aumento (máximo≈12 %) para campos até próximo de 750 V/cm, seguido de queda para maiores valores.

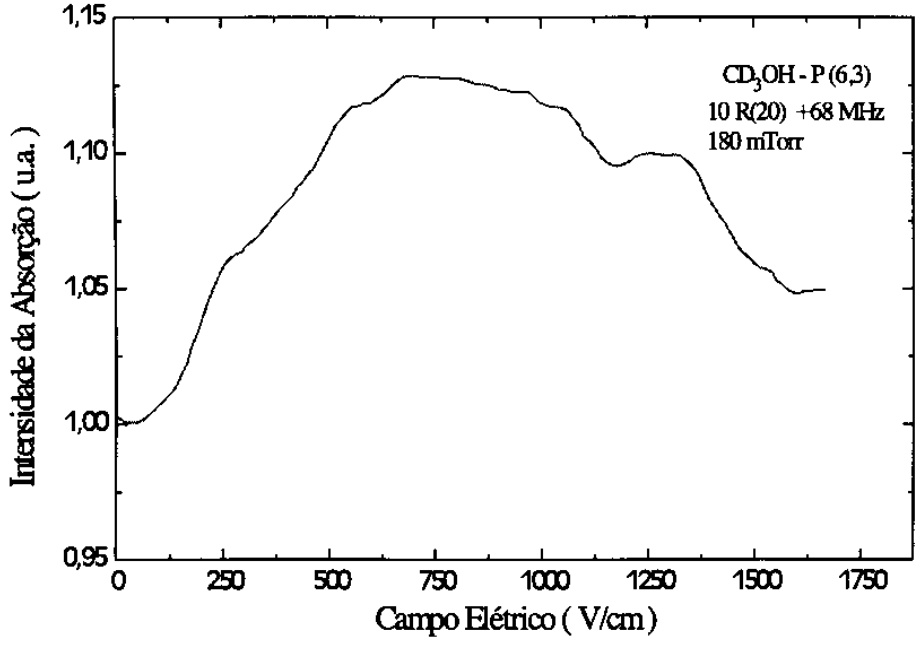


*Figura 2.23: Intensidade da absorção **P(6,3)** do CD_3OH em 10 R(20) + 68 MHz **vs** Campo Elétrico.*

Nas figuras 2.24 e 2.25 mostramos as curvas de ajuste para esta absorção. Na figura 2.24 (**a**) são mostradas as curvas de ajuste lorentziana e gaussiana para uma faixa maior de campo elétrico contendo a curva experimental. Este procedimento é o adequado pois permite uma visualização completa das curvas de ajustes para uma avaliação correta das larguras de linhas envolvidas. Em (**b**) representamos o mesmo ajuste apenas para a região positiva de campo. Na figura 2.25 representamos o ajuste através da diferença entre a gaussiana e lorentziana. Notamos o bom ajuste da curva experimental com a função diferença. Novamente considerando a equação (21) e os outros parâmetros da transição resulta em 77 MHz.Torr^{-1} e 65 MHz para as larguras homogênea e Doppler respectivamente.

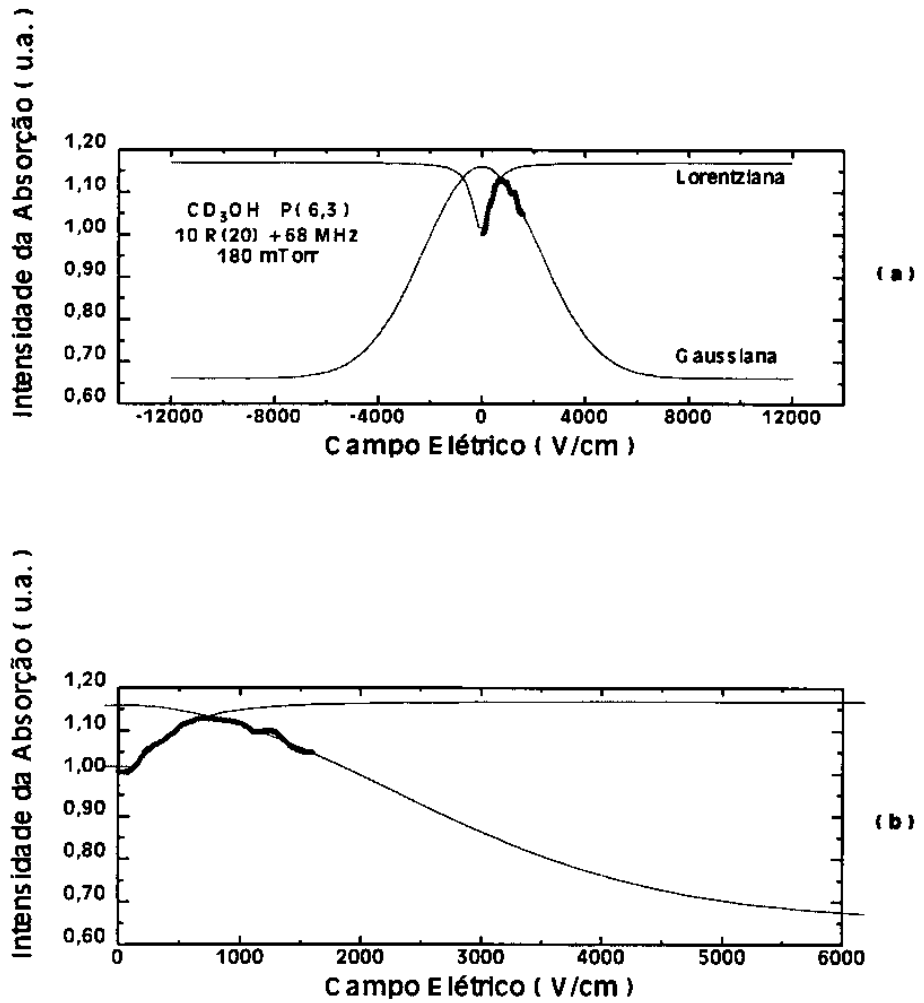


Figura 2.24: Ajuste da curva experimental da absorção P(6,3) do CD_3OH em 10R(20) + 68 MHz através de: ***(a) e (b)*** *Lorentziana e Gaussiana;*

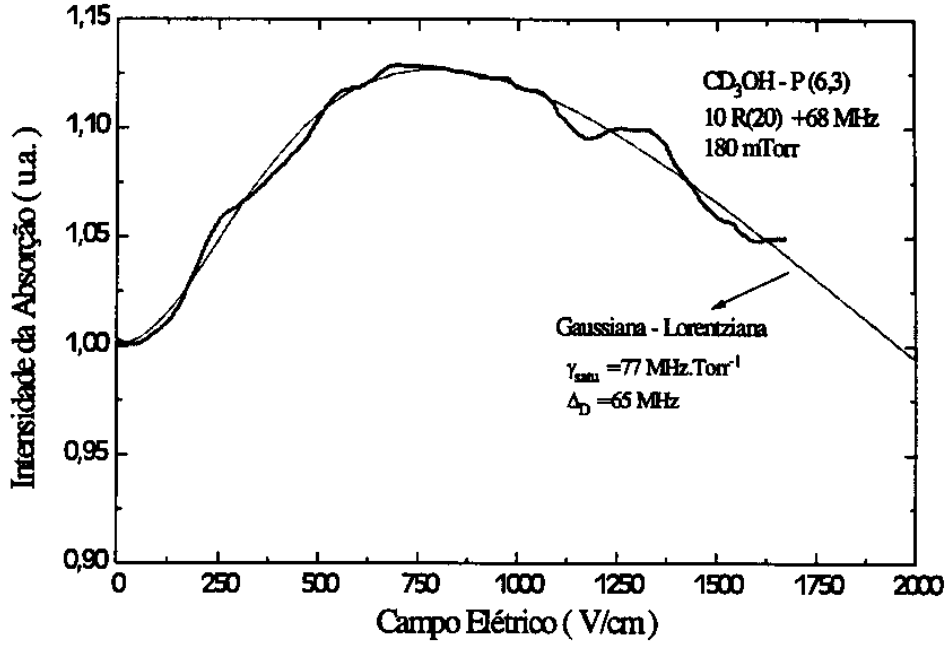


Figura 2.25: Ajuste da curva experimental da absorção P(6,3) do CD_3OH em 10R(20) + 68 MHz através de Gaussiana - Lorentziana.

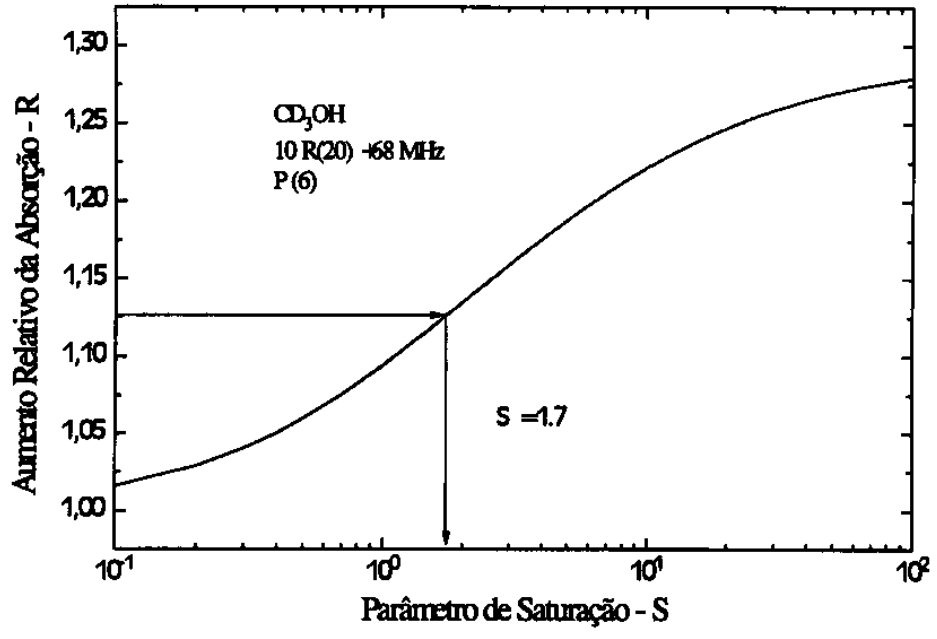


*Figura 2.26: Fator de Aumento R (S) vs Parâmetro de Saturação S. Absorção **P(6,3)** do CD_3OH em 10 R(20) + 68 MHz.*

A largura Doppler calculada pela equação (22) resulta em 61 MHz, em concordância com o valor experimental.

A figura 2.26 mostra a dependência do fator de aumento R com o parâmetro de saturação S plotada através da expressão (19) do ítem anterior. Notamos que o fator de R converge para o limite 1.27. Este comportamento é característicos das transições com $\Delta J = \pm 1$ como mencionado anteriormente.

Assim, com o fator R (máximo aumento) da figura 2.23 medido em 1.12 combinado com a curva teórica mostrada na figura 2.26, resulta 1.7 para o parâmetro de saturação da transição analisada. Então, podemos avaliar a contribuição do alargamento por potência na largura homogênea através da expressão (23). Para os valores calculados anteriormente, resulta a largura homogênea de 47 MHz.Torr^{-1}.

As transições estudadas exemplificam o uso do efeito Hanle Não-Linear como um técnica espectroscópica Sub-Doppler capaz de obter parâmetros importantes acerca das transições de absorção de moléculas laser ativas.

3 - $^{13}CD_3OH$: 10 R(28) + 182 MHz

Esta absorção foi estudada recentemente por *J.C.S. Moraes et. al.* [2.28] para identificação de novas linhas IVL. Ela foi localizada inicialmente através do espectro à Transformada de Fourier próxima a 980.9200 cm^{-1}, ou seja, aproximadamente + 207 MHz do centro da linha 10 R(28) do CO_2. Assim, com laser de CO_2 sintonizável em 150 MHz foi impossível excitá-la mas, usando modulador acustoóptico (± 90 MHz) ela não só foi observada como também permitiu a identificação de uma nova linha laser IVL. Posteriormente, *L.H. Xu et. al.* [2.29] propuseram seu *assignment* como pertencente ao ramo Q com os números quânticos, indicados na forma usual[4], $Q(0310,11)$.

Neste trabalho seu estudo foi no sentido de observá-la na presença de altos valores de campo elétrico, ou seja, o efeito Stark predomina na transição. A figura 2.27 mostra seu comportamento para diferentes valores de campo. Para isso, fizemos a varredura do laser de CO_2 (± 150 MHz) para cada valor de campo. Para campo zero não identificamos a absorção dentro da faixa de sintonização do laser, fato esperado pois ela se localiza fora desta faixa em +182 MHz. Entretanto, para valores crescentes de campo é nítida sua observação e se deslocando para o centro da curva de ganho do CO_2 (valores menores de *offset*).

[4]Conforme mencionado no capítulo 1: ($n\tau K, J$).

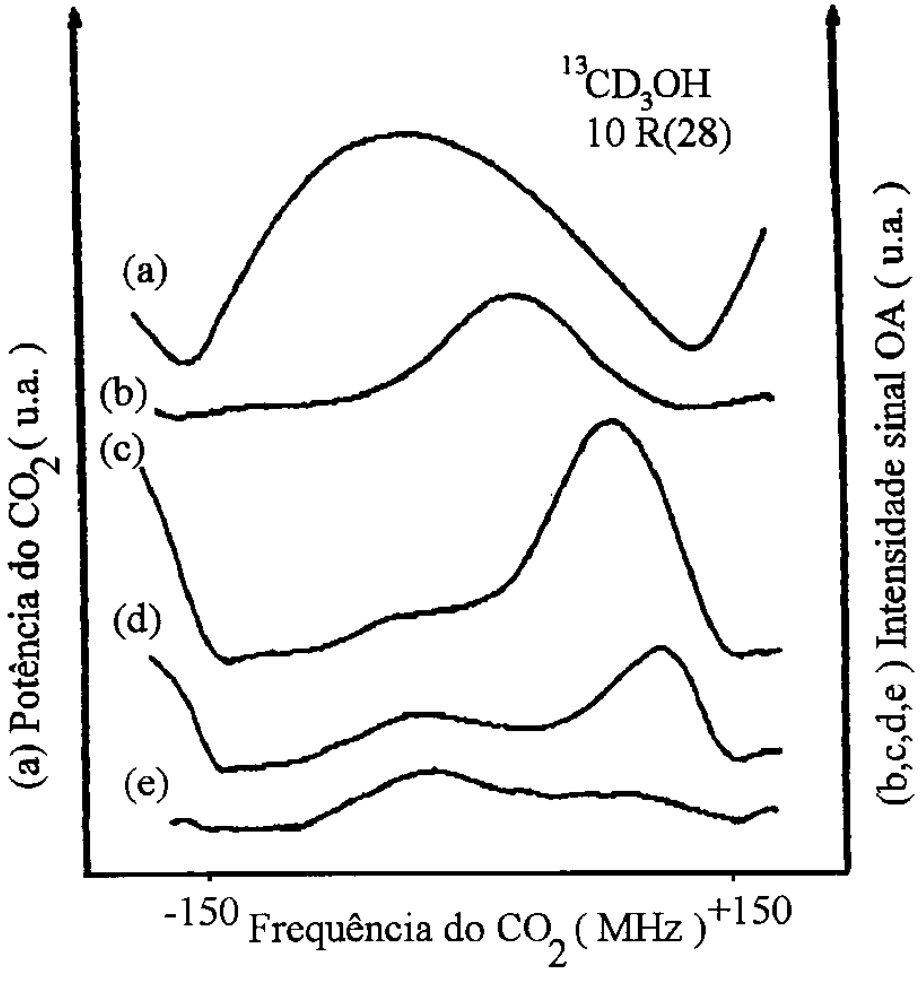


Figura 2.27: Espectro de Absorção Fotoacústico do $^{13}CD_3OH$ na região da 10 (28) do CO_2 vs Campo Elétrico:(e) Zero;(d) 2000V/cm;(c) 3170V/cm;(b) 4330 V/cm.

Na figura 2.28 plotamos o *offset da absorção* em função do campo e calculamos o coeficiente Stark em 33 ± 5 MHz/kV/cm. Através dos números quânticos propostos para o *assignment* desta absorção podemos calcular o coeficiente Stark teórico usando a equação (7) para o deslocamento em frequência da absorção:

$$\Delta\nu = E\frac{K}{J(J+1)}\left[(\mu_0 - \mu_e)M - \mu_0\Delta M\right]$$

Para $\mu_0 \cong \mu_e = 0.89$ D vem para o coeficiente $\Rightarrow$ $\Delta\nu = 34.3$ MHz/kV/cm. Este valor está em boa concordância com o experimental o que nos assegura da validade do *assignment* proposto para esta transição. Este resultado exemplifica mais uma aplicação do Efeito Stark para auxiliar no entendimento espectroscópico das moléculas estudadas.

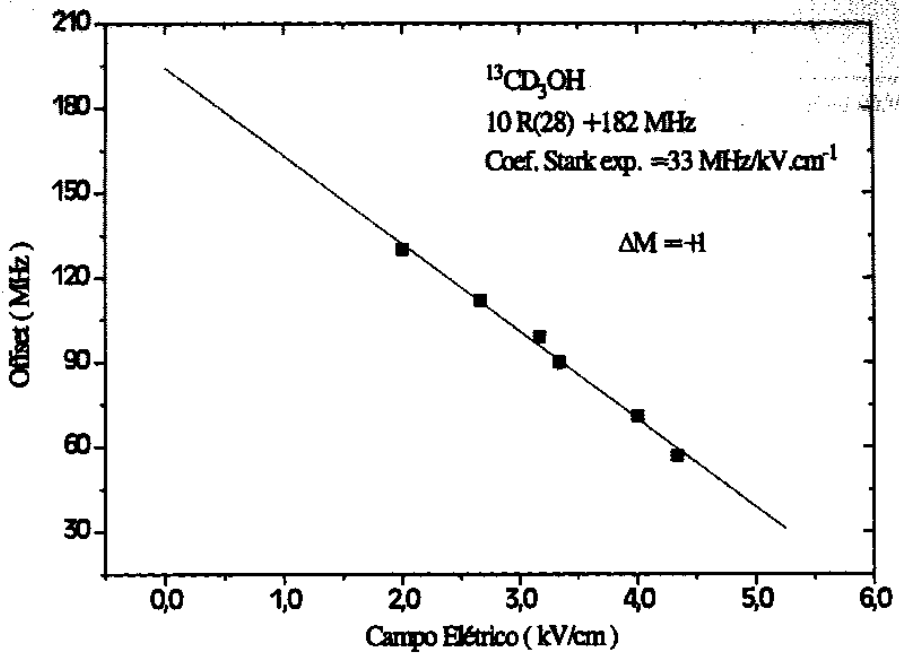


Figura 2.28- Deslocamento Stark da absorção do $^{13}CD_3OH$ em +182 MHz do CO_2 vs Campo elétrico.

Podemos ainda, identificar qual o conjunto de componentes observado experimentalmente, ou seja, qual a regra de seleção $\Delta M = \pm 1$ que está associada com as componentes. Para isso, mostramos o padrão Stark teórico na figura 2.29. Notamos que as componentes com $\Delta M = +1$ são deslocadas pelo campo para frequências menores, ou seja, atinge a faixa de sintonização do CO_2. De outro modo, as componentes com $\Delta M=-1$ são deslocadas para frequências maiores, se afastando da faixa de sintonização do laser. Vale lembrar, que neste experimento não observamos as componentes individualmente mas sim uma média das suas intensidades, caracterizada pela componente mais intensa ($M = 0$). Ou seja, para $E = 1.0$ kV/cm temos $\Delta\nu_{M=0} = 33.4$ MHz.

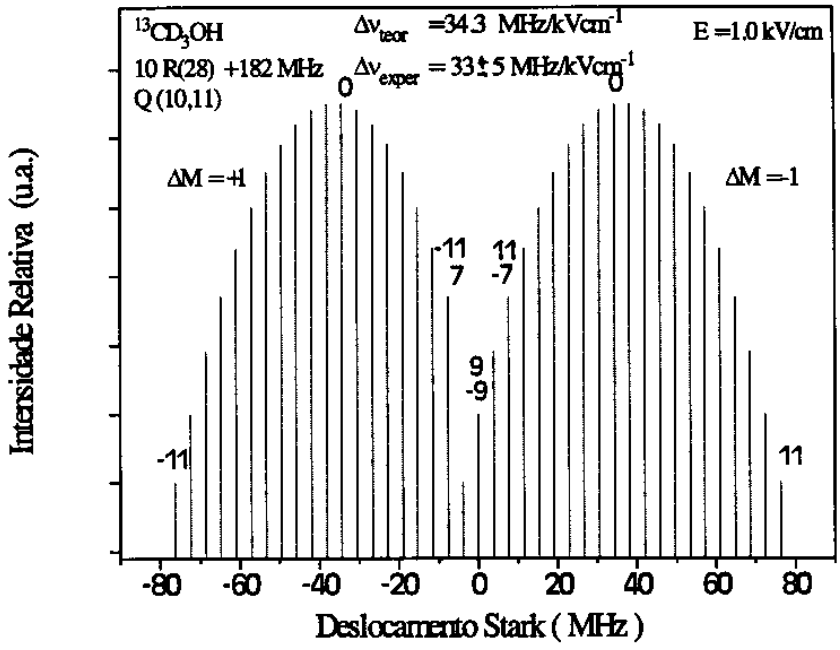


Figura 2.29- Padrão Stark teórico da absorção do $^{13}CD_3OH$ em +182 MHz do CO_2.

4 - $^{13}CD_3OH$: 10 R(26) - 25 MHz

Esta absorção foi reestudada usando a cela fotoacústica Stark com o objetivo de completar a análise iniciada no experimento de identificação de novas linhas IVL. Neste experimento, conforme capítulo 1, concluímos a existência de três absorções próximas, em -12 , -25 e -30 MHz, dentro do perfil Doppler da absorção central. Estes *offsets* foram medidos através do Lamb Dip Transferido observado nas linhas IVL associadas. Do espectro obtido na região da 10 R(26) com campos crescentes, observamos um aumento na absorção central para baixos valores de campo como consequência do EHNL. Para valores maiores (> 1000 V/cm) a transição aparentemente se desdobra em duas componentes cujas intensidades diminuem com o campo como mostrado na figura 2.30.

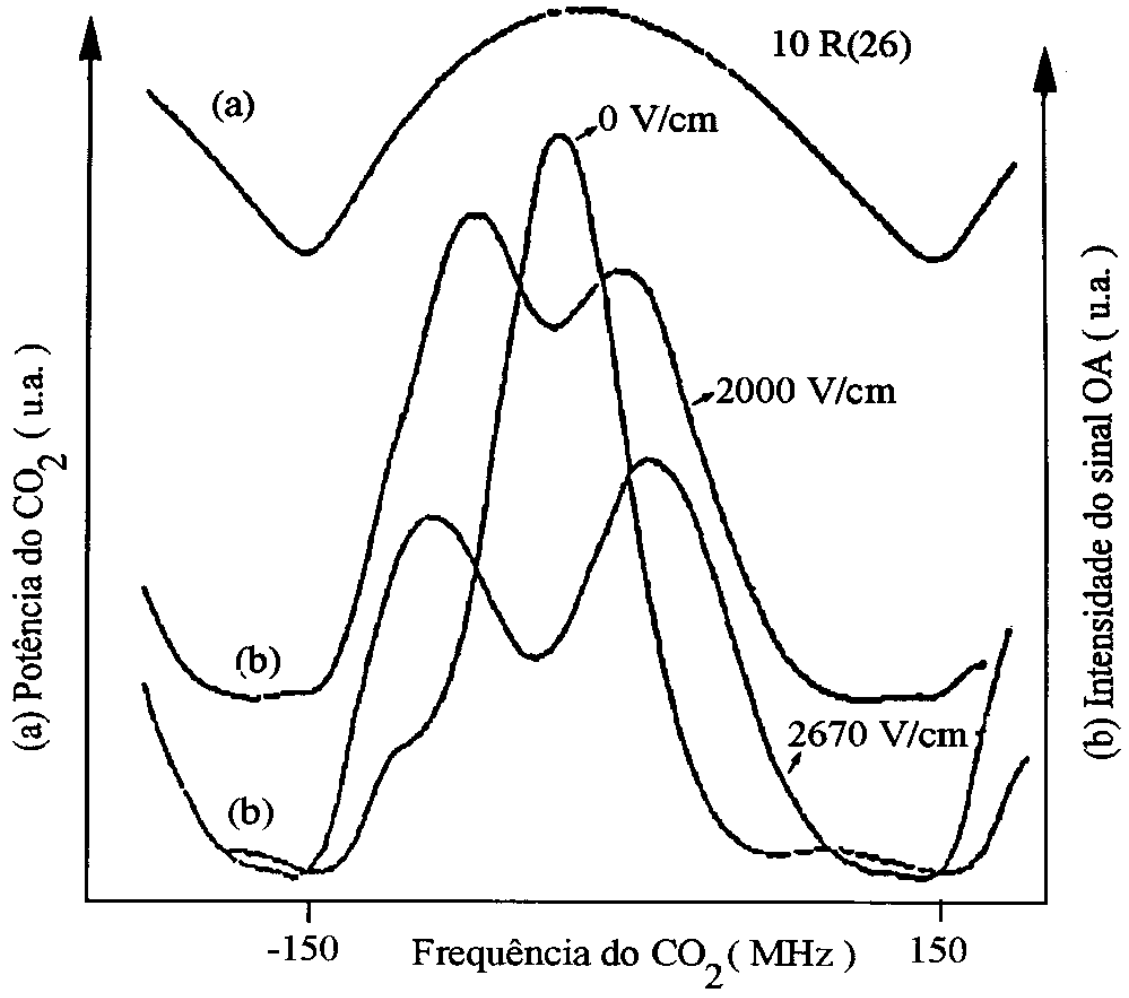


Figura 2.30- Espectro de absorção fotoacústico do $^{13}CD_3OH$ na região da linha 10 R(26) do CO_2 vs Campo elétrico

Dada a proximidade das absorções nesta região (ramo Q), acreditamos que o espectro registrado não reflete o comportamento de uma particular absorção mas está associado com todas as absorções. Para auxiliar esta análise, realizamos experimentos de absorção saturada e intermodulação nesta região [2.30]. Para isso, dois feixes contrapropagantes (de bombeamento e de prova) modulados, em frequências diferentes F_1 e F_2, são devidamente alinhados na cela Stark. O sinal fotoacústico gerado pela absorção da radiação é detectado pelo microfone e analisado por um *lock-in* ajustado na frequência F_1+F_2. Os resultados obtidos mostraram a presença das três absorções esperadas no entanto, não são conclusivos quanto ao efeito do campo elétrico sobre elas. Outros experimentos deverão ser ainda realizados nesta região para uma correta conclusão do efeito Stark nas absorções estudadas. Nestes experimentos será conveniente utilizar uma cela Stark de maior comprimento para detectar a atenuação do feixe de prova. Isto é adequado pois na detecção fotoacústica sinais de boa razão sinal-ruído são obtidos em pressões relativamente altas para a resolução necessária neste experimento.

De fato, altas pressões implica maiores valores para a largura de linha colisional e portanto menor resolução.

B- Efeitos de campo elétrico sobre emissões laser IVL

Afim de demonstrar a potencialidade da espectroscopia Stark nos lasers IVL analisaremos particulares emissões IVL geradas pela espécie $^{13}CD_3OH$. A expectativa é obter dados adicionais acerca destas emissões que confirmem *assignments* propostos ou contribuam para novas propostas.

Sabemos que as emissões IVL apresentam diferentes comportamentos na presença de campo elétrico que são fortemente dependentes dos números quânticos e regras de seleção envolvidas. Na Tabela 2.2 resumimos os comportamentos observados e as medidas Stark realizadas neste trabalho. Na 1ª coluna indicamos a linha de excitação do CO_2, na 2ª coluna o comprimento de onda da emissão IVL estudada e na 3ª seu *offset*. Nas duas últimas colunas mostramos os dados obtidos. Na 4ª indicamos o comportamento da emissão com o campo segundo a convenção: **PE** = a intensidade da emissão aumenta para campos baixos e **PD** = a intensidade diminui com o campo. E na 5ª coluna apresentamos o valor do coeficiente Stark medido para cada linha particular. A precisão dos coeficiente medidos é assumida em ± 5 MHz/kV/cm, principalmente devido a imprecisões na medida do desdobramento obtido pela varredura da cavidade IVL. Notamos da Tabela 2.2 que para a emissão com **PD** não é possível medir o coeficiente Stark pois seu ganho decresce rapidamente.

Tabela 2.2- Medidas Stark sobre Emissões Laser do $^{13}CD_3OH$.

Linha do CO_2	IVL (μm)	Offset (MHz)	Comportamento Stark	Coef. Stark (MHz/kV/cm)
10 R(26)	146.32	-12	PE	37
	169.7	-110	PE	34
	197.04	-30	PE	42
	273.8	-25	PE	45
	468.9	-25	PD	-
10 R(24)	62.4	-10	PE	136
	64.5	-10	PD	-
	82.5	+40	PD	-
	90.3	+40	PE	64
10 R(10)	71.7	-63	PD	-
	91.0	+107	PD	-
10 R(08)	63.0	+28	PD	-
	281.39	+55	PD	-
10 R(06)	51.7	+24	PD	-

A seguir descreveremos os resultados obtidos para emissões de interesse.

1- $^{13}CD_3OH$ - 10 R(26):

Como mencionado no capítulo 1, doze linhas IVL estão associadas com este bombeamento. Na figura 2.31 mostramos o comportamento de algumas destas emissões, em diferentes *offsets,* na presença de campo. É nítido o aumento de intensidade para baixos valores de campo, devido ao EHNL, seguido de queda.

Estas emissões, numa primeira análise, podem estar associadas com transições que seguem as regras de seleção $\Delta J = \Delta K = \pm 1$, conforme a teoria do efeito Stark. Além disso, se $K \cong J/2$ esperamos observar as componentes M se colapsarem em dois pacotes próximos. De fato, para estas emissões observamos o desdobramento em dois pacotes. Medimos o desdobramento em frequência para vários valores de campo e assim calculamos o coeficiente Stark de cada linha, conforme mostrado na figura 2.32.

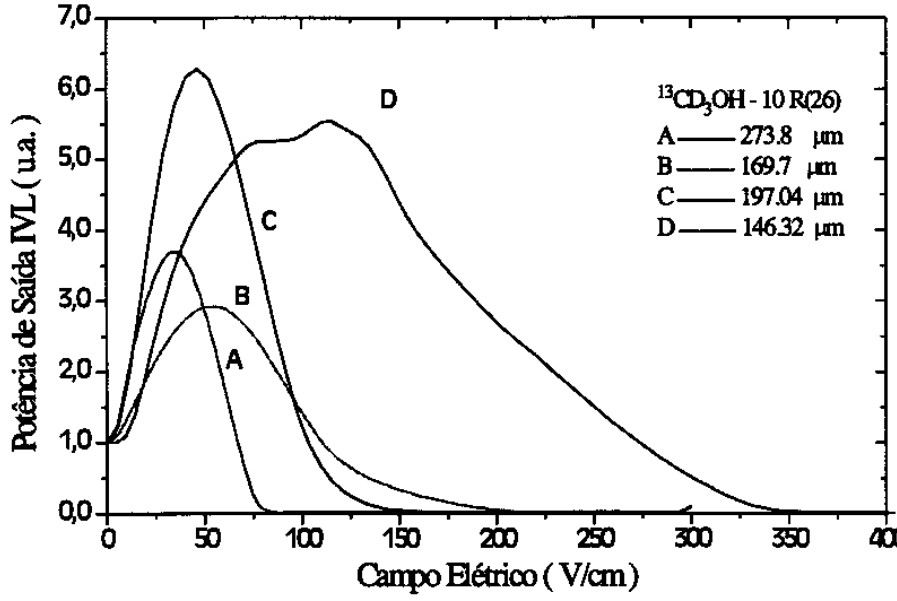


Figura 2.31: *Aumento relativo observado nas emissões laser IVL do $^{13}CD_3OH$ excitadas pela 10 R(26) do CO_2. A intensidade relativa é normalizada para campo zero.*

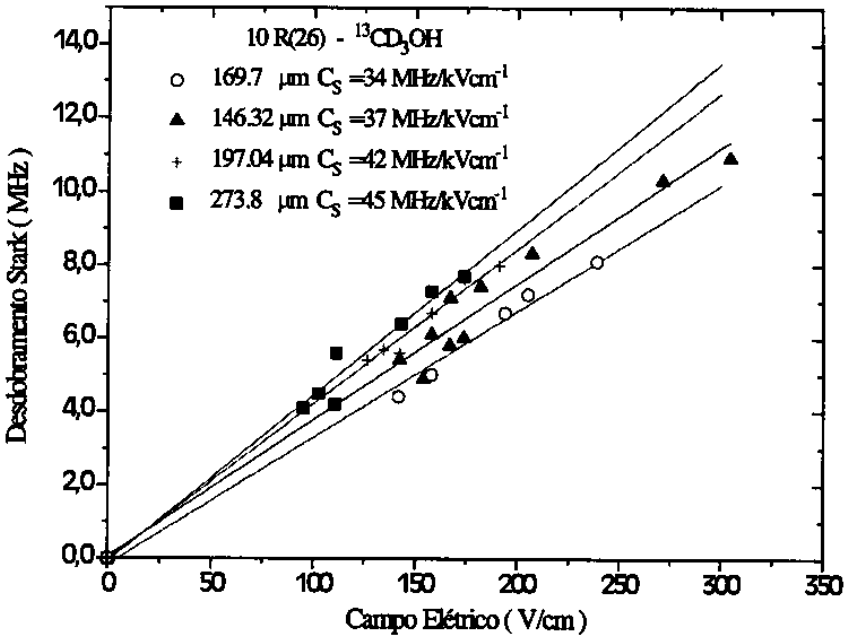


Figura 2.32: Desdobramento Stark vs Campo elétrico medido para as emissões laser IVL do $^{13}CD_3OH$ excitadas pela 10 R(26) do CO_2. Os valores se referem a componente mais intensa.

Atenção particular foi dada às emissões em -25 MHz. Estas emissões, como mencionado no capítulo 1, foram reconhecidas como pertencentes a uma triade esquematizada na figura 1.10. Neste sentido, informações adicionais destas linhas na presença de campo elétrico poderiam referendar definitivamente o *assignment* proposto (a terceira emissão prevista foi identificada anteriormente).

Para a linha de 469 μm, observamos apenas um decréscimo de intensidade em concordância com o comportamento esperado ($\Delta J = 0$ e $\Delta K = -1$) segundo o *assignment* proposto. Acrescido a este resultado, observamos o desdobramento da linha de 273 μm em dois pacotes como mostrado na figura 2.33. Este comportamento também era esperado uma vez que esta emissão está associada com as regras $\Delta J = \Delta K = -1$.

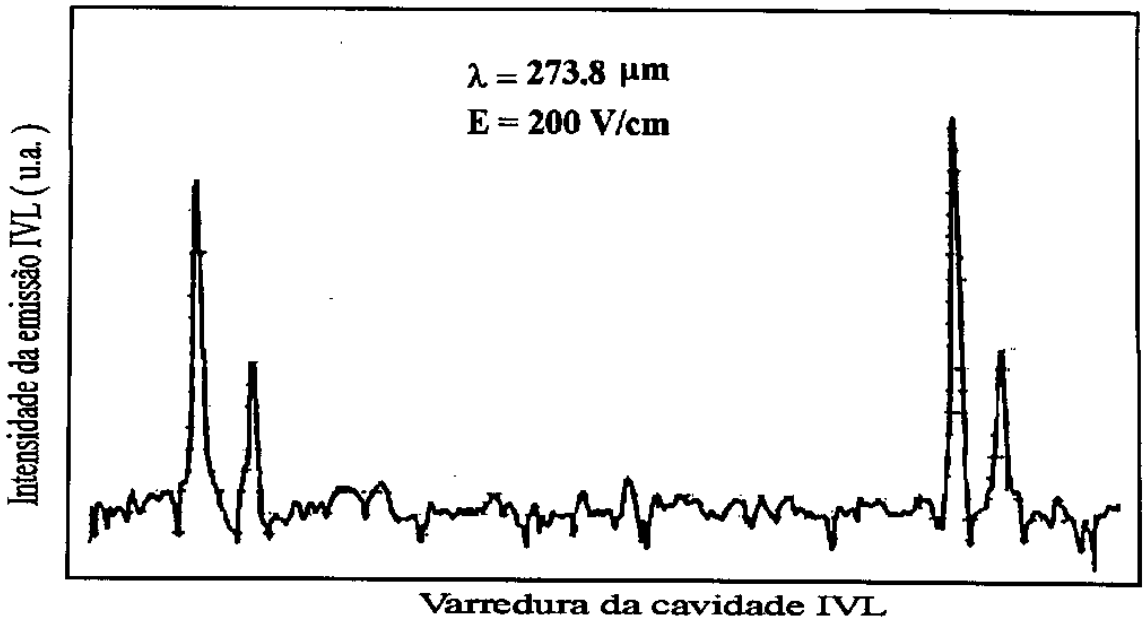


Figura 2.33- Intensidade da emissão de 273.8 μm do $^{13}CD_3OH$ vs Varredura da cavidade para campo elétrico de 200 V/cm.

O coeficiente Stark desta emissão foi medido e vale 45 ± 5 MHz/kV/cm. O valor calculado deste coeficiente, segundo equação (14) com os números quânticos propostos para os níveis, foi de 58 MHz/kV/cm, bem diferente do valor experimental. Um refinamento na teoria deverá considerar a diferença entre os valores do momento de dipólo elétrico dos níveis envolvidos. Este procedimento é especialmente conveniente para níveis torsionais excitados e tem sido adotado para um ajuste melhor entre teoria e experimento [2.31,2.32]. Assim, reescrevendo a equação (14) considerando diferentes valores para o momento de dipólo dos níveis obtemos:

$$\Delta\nu = -\frac{E}{J(J-1)}\left[\mu M + \frac{KM}{J+1}\left[(J-1)\Delta\mu - 2\mu\right] + \mu(K-1)\Delta M\right] \qquad (24)$$

onde $\Delta\mu = \mu_{sup} - \mu_{infer}$.

Usando esta equação generalizada com μ = 0.89 D (do CH_3OH) e o valor do momento de dipolo do nível inferior 3% menor ($\Delta\mu$ = -0.03) [2.31,2.32] resulta em 48 MHz/kV/cm para o coeficiente. Este valor concorda com o experimental, dentro do erro experimental. As correções do momento de dipólo dos níveis não só permitem uma melhor concordância com o resultado experimental como contribuem com novas informações para uma análise da sua dependência com os números quânticos.

Na figura 2.34 mostramos o padrão Stark teórico desta emissão calculado para campo de 1.0 kV/cm e com deslocamento de frequência dado pela equação (24).

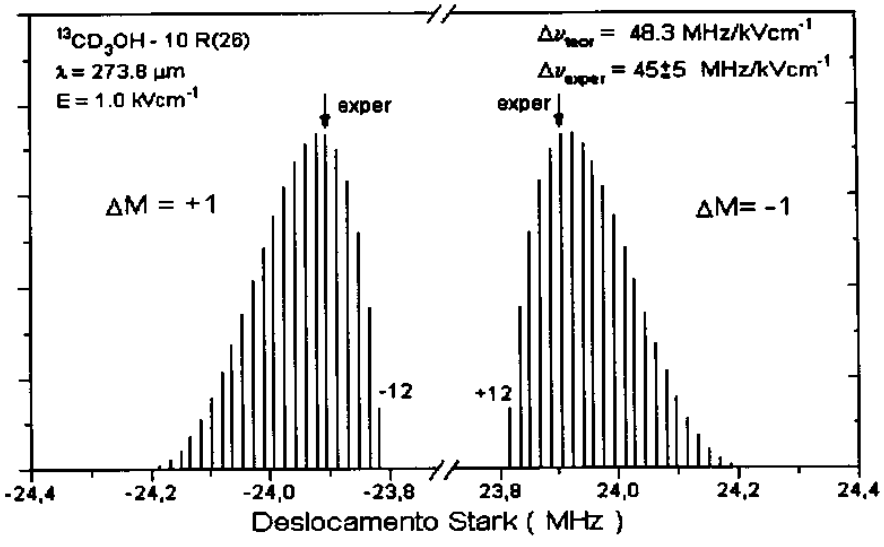


Figura 2.34: Padrão Stark teórico da emissão laser de 273.8 μm do $^{13}CD_3OH$ para campo elétrico de 1.0 kV/cm.

2- $^{13}CD_3OH$ - 10 R(24)

Para esta excitação também existem várias linhas IVL associadas. Na figura 2.35 mostramos o espectro de absorção fotoacústica limitado Doppler com dois picos de absorção centrados em +86 e -31 MHz. Na verdade, existem 6 absorções precisamente localizadas pelo Lamb Dip Tranferido observados nas emissões IVL geradas. Utilizando a cavidade hibrída identificamos duas novas linhas IVL: de 82.5 μm em +40 MHz e 64.5 μm em -10 MHz prevista pela teoria. Como analisado no capítulo1, duas outras linhas também oscilam em -10 MHz de 61.68 μm e 128.1 μm enquanto que em +40 MHz oscila a linha de 90.3 μm.

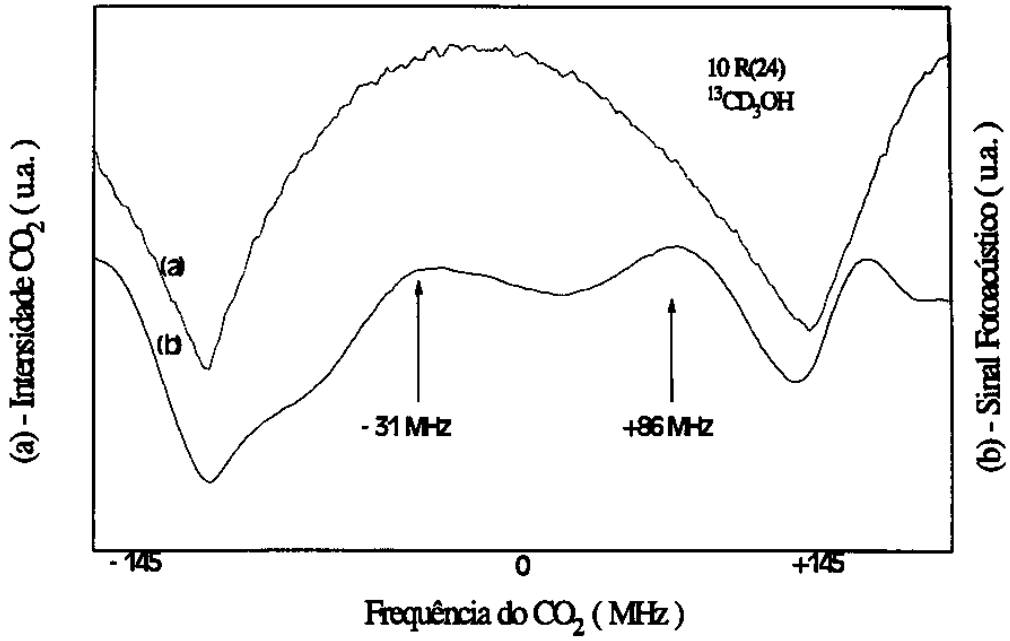


Figura 2.35- Espectro de absorção fotoacústico do $^{13}CD_3OH$ na região da 10 R(24).

Na figura 2.36 mostramos a intensidade das linhas em - 10 MHz e da 90.3 μm em + 40 MHz. Observamos que para campos crescentes a 64.5 μm diminui rapidamente de intensidade enquanto a 62.4 μm e 90.3 μm no ínicio aumentam e depois diminuem de intensidade, comportamento característico de transição com $\Delta J = \Delta K = \pm 1$. Os comportamentos das linhas em -10 MHz, numa primeira análise, concordam com o *assignment* proposto segundo discutido no capítulo 1. A linha de 82.5 μm em +40 MHz apresenta somente queda de intensidade com o campo.

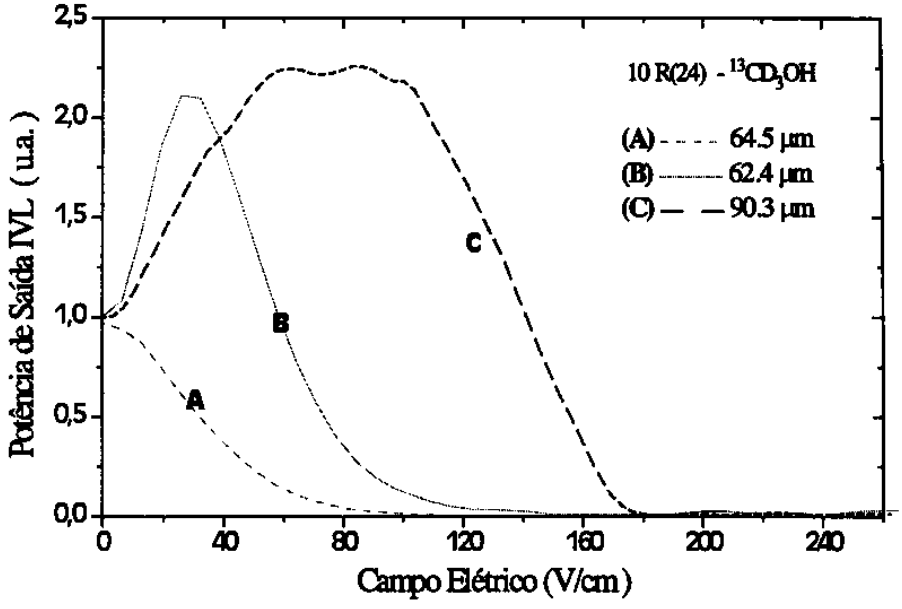


Figura 2.36- Aumento relativo observado nas emissões IVL em 10 R(24). A intensidade relativa é normalizada para campo zero.

A perfeita discriminação destas linhas de comprimentos próximos e pequenos foi possível devido a diferença de comportamento apresentado por cada linha da dupla com o campo elétrico. De fato, as figuras 2.37 e 2.38 mostram a oscilação simultânea (as linhas são curtas e a cavidade foi ajustada numa posição particular) da emissão de 90.3 μm (+40 MHz) e respectivamente 64.5 e 62.4 em -10 MHz. Notamos sempre um aumento da emissão em +40 MHz com o campo enquanto em -10 MHz temos diminuição e aumento respectivamente.

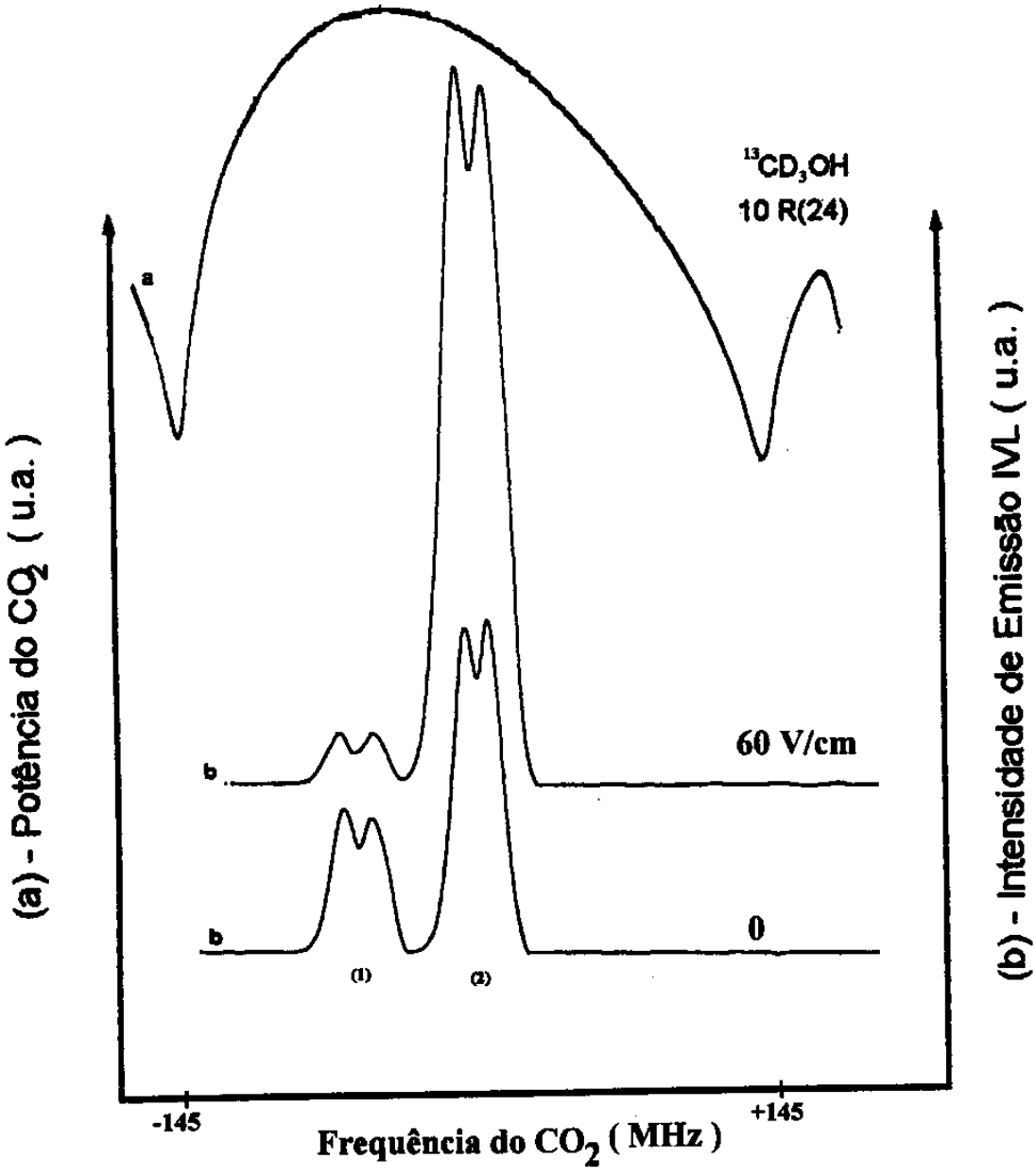


*Figura 2.37 - Comportamento das emissões IVL excitadas pela 10(24) com o campo elétrico. **(1)** 64.5 μm (PD) e **(2)** 90.3 μm (PE).*

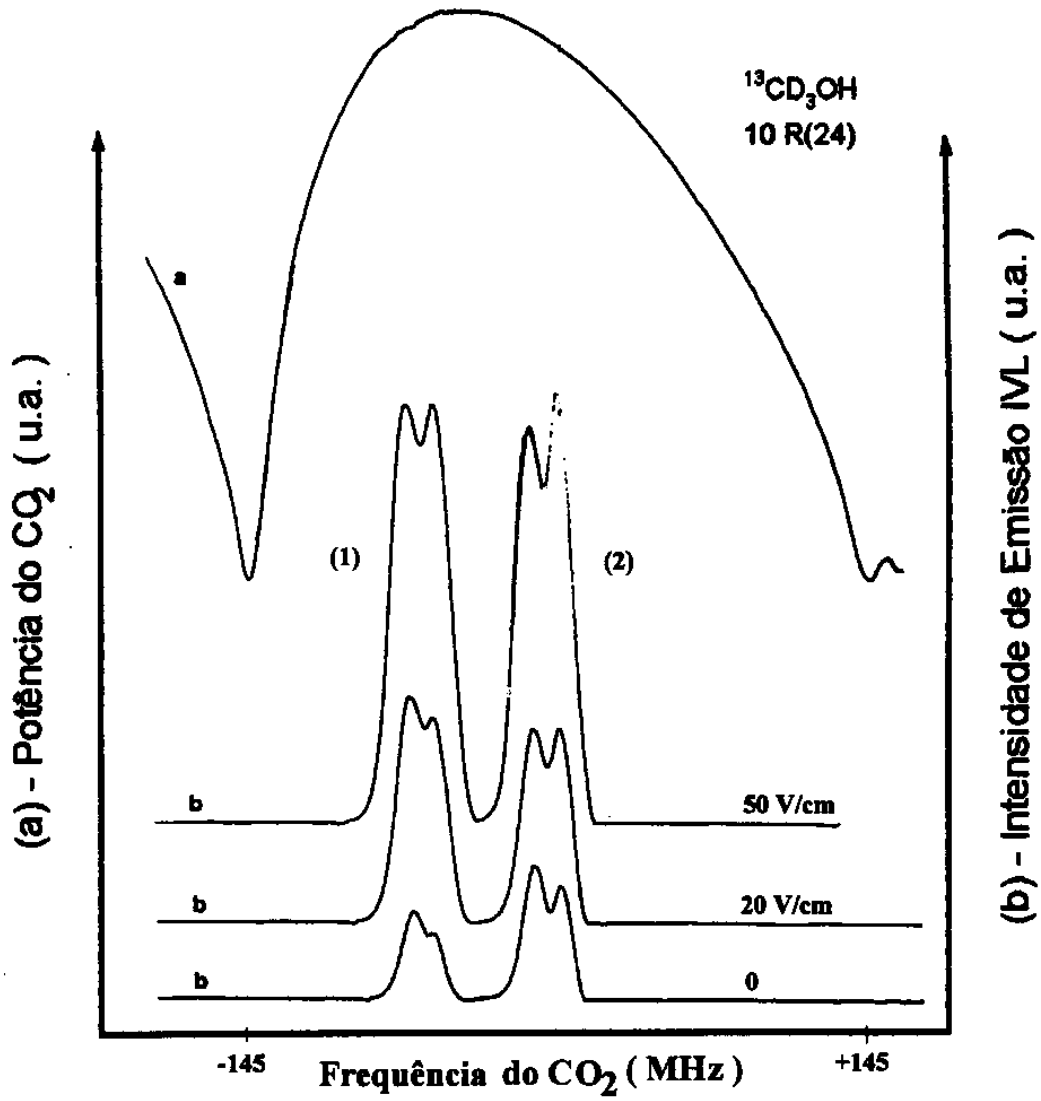


Figura 2.38 - Comportamento das emissões IVL excitadas pela 10(24) com o campo elétrico. ***(1)*** *62.4 μm (PE) e* ***(2)*** 90.3 *μm (PE).*

O coeficiente Stark das emissões 90.3 μm e 62.4 μm, foram medidos através da varredura da cavidade IVL em 63 MHz/kV/cm e 136 MHz/kV/cm. (± 5 MHz/kV/cm) conforme mostrado na figura 2.39 .

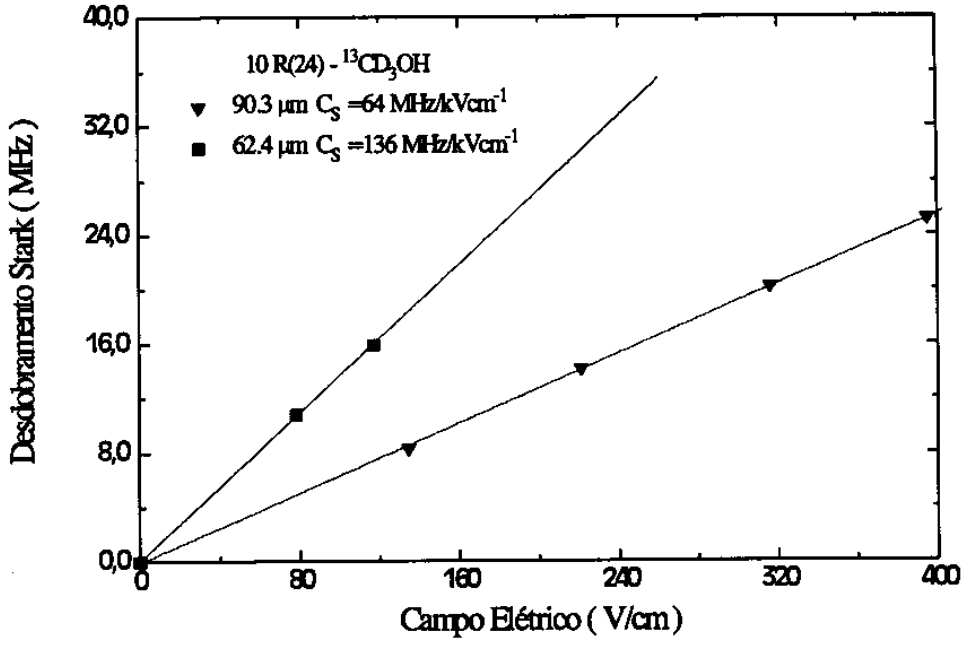


Figura 2.39: Desdobramento Stark vs Campo elétrico medido para as emissões laser IVL excitadas pela 10 R(24) do CO_2. Os valores se referem a componente mais intensa.

O coeficiente da 62.4 μm calculado segundo equação (14) com os números quânticos propostos no *assignment* (*K=4 e J=5*) e μ = 0.89 D (CH_3OH) resulta em 180 MHz/kV/cm. Este valor é bem diferente do obtido experimentalmente. Novamente considerando correções para o momento de dipólo dos níveis o coeficiente resulta em 136 MHz/kV/cm para Δμ= 0.11 D. A figura 2.40 mostra o coeficiente Stark em função de Δμ

.

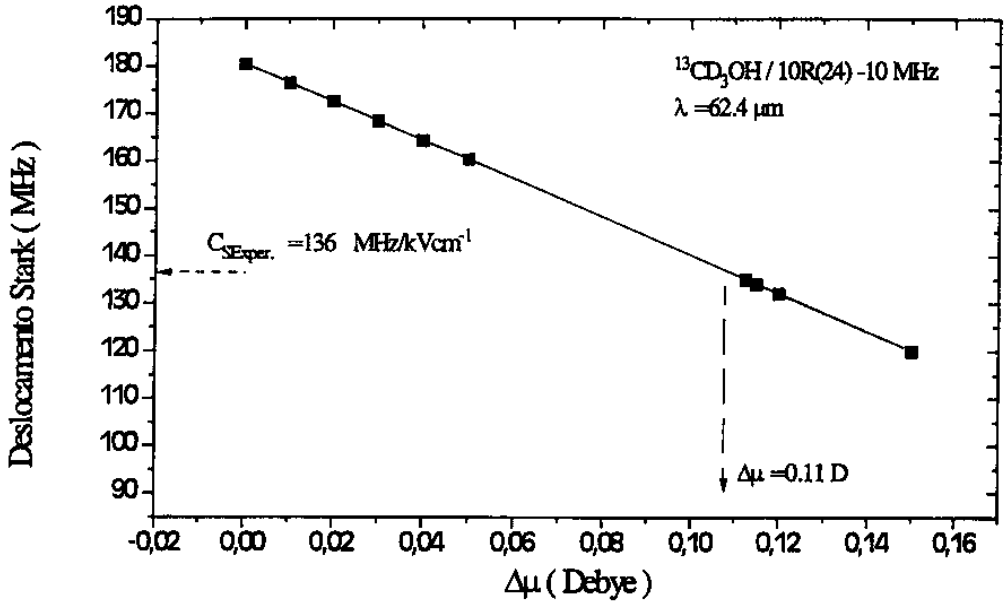


Figura 2.40- Coeficiente Stark da emissão 64.2 μm vs Variação do momento de dipólo dos níveis.

Este valor para a correção, está fora dos valores de μ normalmente citados na literatura para o CH_3OH [2.9,2.31,2.32,2.33] para níveis com n = 0,1,2. Entretanto, para uma avaliação conclusiva do resultado necessitamos acrescentar na análise determinadas correções. Primeira, devida às contribuições da componente ortogonal de μ no efeito Stark de primeira ordem. Além disso, como mencionado anteriormente, o momento de dipólo em geral varia levemente com o estado rotovibracional, devido a efeitos de distorção centrífuga. Estas variações podem ser adicionadas à correspondente Hamiltoniana como mostrado na referência [2.33]. Acreditamos que estas considerações devam fazer parte de outro trabalho, envolvendo experimentos de dupla ressonância (IV-IV) como descritos nas referências [2.34] e [2.35]. Estes experimentos permitem a determinação precisa do momento de dipólo dos níveis de energia envolvidos e com isso confrontar com os valores ora obtidos.

Porém, a combinação das informações: linha IVL nova e comportamento com o campo previstos teoricamente concordando com os resultados experimentais e coeficiente Stark (apesar de diferente ele está associado com estados excitados sendo necessário outros experimentos para uma conclusão correta) sugere-nos a concordar com o *assignment* proposto.

Para completar a análise, na figura 2.41 mostramos o padrão Stark teórico segundo os números quânticos propostos e a correção em μ analisada acima. Estes padrões confirmam o comportamento apresentado pelas emissões na presença de campo. Queda acentuada da intensidade da emissão de 64.5 μm devido ao grande deslocamento de energia das componentes *M* e com isso não há ganho suficiente para oscilarem e a 62.4 μm se desdobrando em dois pacotes contendo todas as componentes *M*.

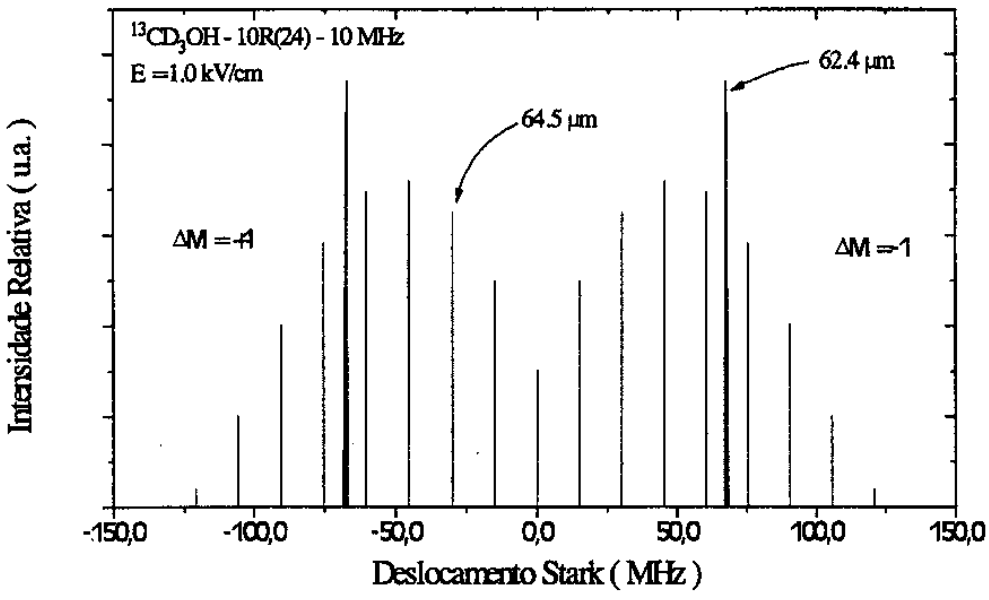
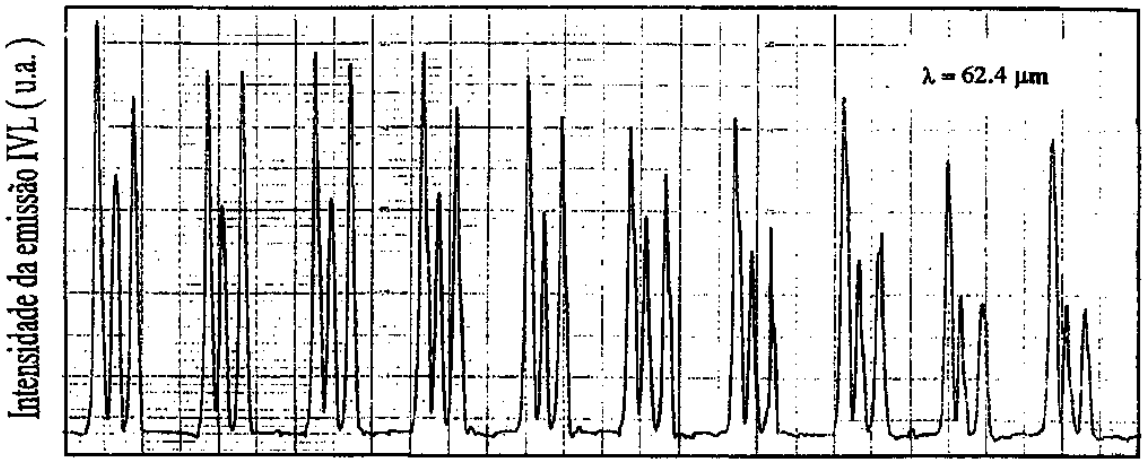


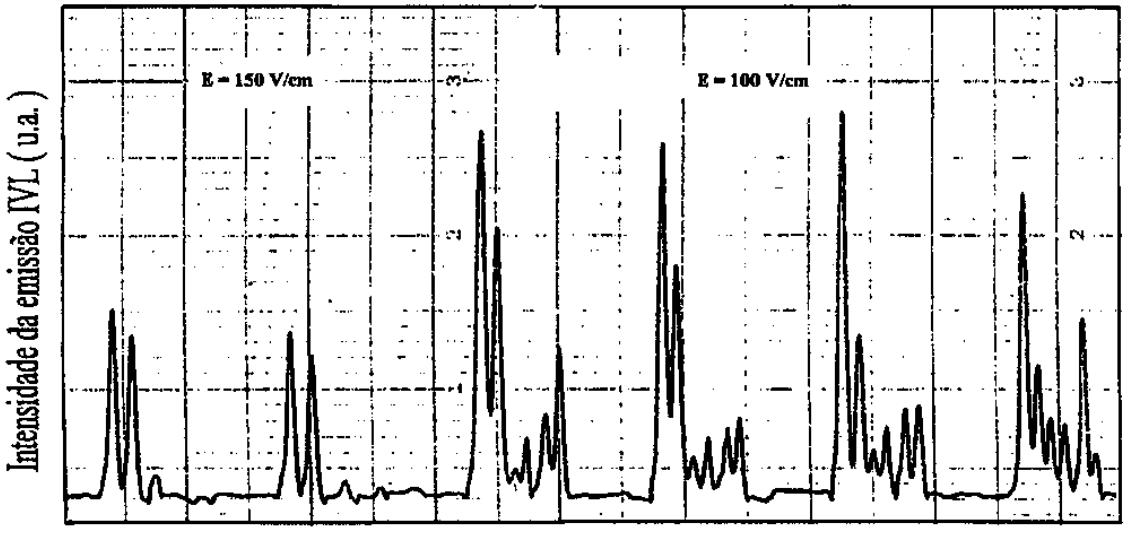
Figura 2.41: Padrão Stark teórico das emissões laser de 62.4 e 64.5 μm do $^{13}CD_3OH$ para campo elétrico de 1.0 kV/cm.

Podemos destacar ainda, o interferograma registrado para a emissão de 62.4 μm mostrado na figura 2.42. Em (**a**) observamos três modos diferentes oscilando na cavidade com campo de 20 V/cm para inibir a oscilação da outra linha curta.. Em (**b**), para campo de 100 V/cm notamos claramente o desdobramento dos três modos da linha ainda com ganho. Entretanto, para campo de 150 V/cm, dois destes modos não possuem ganho suficiente para oscilarem e temos assim apenas um modo desdobrado oscilando. Este interferograma demonstra a boa qualidade do ressonador laser IVL construído neste trabalho.

(a)



(b)



Varredura da cavidade IVL

*Figura 2.42 - Interferograma da emissão de 62.4 μm para diferentes valores de campo elétrico: **(a)** E = 0 ; **(b)** E = 100 e 150 V/cm .*

2.6- Conclusão

Realizamos experimentos acerca do comportamento de emissões laser IVL e absorções IV na presença de campo elétrico. Para isso, construimos uma cavidade laser IVL em guia de onda hibrído e celas fotoacústicas Stak além do laser de CO_2 como fonte de excitação óptica. A polarização do CO_2 foi sempre escolhida perpendicular ao campo elétrico e o meio ativo se constituiu de moléculas do tipo metanol (CH_3OH). Campos elétricos, medidos diretamente nos eletrodos, até 4000V/cm e 1000 V/cm foram aplicados respectivamente nas celas e cavidade sem ocorrer descarga através do gás. Estes equipamentos se mostraram eficientes para este tipo de pesquisa.

Observamos aumento de intensidade de emissões IVL particulares para campos até próximo 100 V/cm. Este comportamento foi analisado segundo o efeito Hanle Não-Linear que prediz um aumento na absorção saturada quando a degenerecência entre as transições $\Delta M = \pm 1$ é removida por campo externo. Através do ajuste da curva experimental da absorção em função do campo elétrico foi possível avaliar a largura de linha homogênea e inomogênea além do parâmetro de saturação das transições IV estudadas.

Para campos maiores, observamos o desdobramento de determinadas emissões em apenas dois pacotes formados pelas componentes *M*. Para a emissão de 205 μm (CH_3OH) mostramos seu desdobramento em várias componentes *M*. Medimos o coeficiente Stark de seis emissões, dois dos quais foram usados para checar propostas de identificação das transições envolvidas.

Os resultados obtidos nestes experimentos são informações complementares importantes acerca das transições estudadas. Eles contribuem para o melhor entendimento da dinâmica dos lasers IVL assim como na caracterização espectroscópica de moléculas laser ativas.

2.7 - Referências

2.1 E.M. Telles, J.C.S. Moraes, D. Pereira, A Scalabrin, " Lasers no infravermelho longínquo com cavidade em guia de onda dielétrico e híbrida:aplicações à espectroscopia molecular a alta resolução ", Revista de Física Aplicada e Instrumentação **Vol 7**, 130-145(1992).

2.2 H.R. Fetterman, H.R. Scholossberg, C.D, Parker, " CW submillimeter laser generation in optically pumped Stark-tuned NH_3 ", Appl. Phys. Lett. **23**(12), 684-686(1973).

2.3 M. S. Tobin, R.E. Jensen, " Far ir laser with metal- dielectric waveguide to observe the Stark effect ", Appl. Opt. **15**(9), 2023-2024(1976).

2.4 J.O Henningsen, " Molecular spectroscopy by far infrared laser emission ", - in Infrared and Millimeter Waves , **V5**, 29-128,K.J. Button ed.. Academic Press (1982).

2.5 D. Pereira, E.M. Telles, J.C.S. Moraes, A Scalabrin " Espectrômetro optoacústico sub-Doppler: aplicações a espectroscopia molecular, " Revista de Física Aplicada e Instrumentação **vol 5**, 356-368(1990).

2.6 C.H. Townes, and A.L.Schawlow, " Stark effects in molecular spectra " - in Microwave Spectroscopy,Chap 10,248-283 , McGraw Hill, New York(1955).

2.7 J.O. Henningsen, " Stark effects in CO_2 laser pumped CH_3OH far infrared laser as technique for high resolution infrared spectroscopy ", Journ. Mol. Spect. **83**, 70-93(1980).

2.8 F. Strumia and M. Inguscio , " Stark spectroscopy and frequency tuning in optically pumped Far-Infrared molecular lasers "- in Infrared and Millimeter Waves , **V5**, 129-213,K.J. Button ed.. Academic Press (1982).

2.9 L.H. Johnston, R.P. Srivastava, R.M. Lees, " Laser-Stark Spectrum of methyl alcohol at 890.761 GHz with the HCN laser ", J. Mol. Spectrosc. **84**, 1-40(1980).

2.10 M. Inguscio, F.Strumia, K.M. Evenson, D.A. Jennings, A.Scalabrin, S.R. Stein, " Far Infrared CH_3F Stark laser, "Opt. lett. **4**(1), 9-11(1979).

2.11 M. Inguscio, P. Minguzzi, M. Tonelli, " Evidence for Stark inducede frequency shift in a CH_3F FIR laser ", Opt. commum. **21**(2), 208-210(1977).

2.12 S.R. Stein, A.S. Risley, H. Van de Stadt, F. Strumia, "High speed frequency modulation of far infrared lasers using the Stark effect ", Appl. Opt. **16**(7), 1893-1896(1977).

2.13 M. Inguscio, P. Minguzzi, A. Moretti, F. Strumia, M. Tonelli " Stark effect on CH_3OH an CH_3F FIR lasers: Large frequency tuning and resolved structures ", Apll. Phys. **18**, 261-270(1979).

2.14 G. Carelli, N. Ioli, A. Moretti, G. Moruzzi, D. Pereira, F. Strumia , " Acoustooptic Extension of frequency tunability of CW CO_2 lasers: New FIR laser emissions from CH_3OH and $^{13}CH_3OH$ ", Intern. J. Of Infrared and Millimeter Waves **12**(5), 449-471 (1991).

2.15 K.P. Koo, P.C. Claspy, " Stark effects in optically pumped CH_3OH far infrared laser ", Appl. Opt. **18**(9),1314-1321(1979).

2.16 M. Inguscio, A. Moretti, F. Strumia, " Electric field effects on efficiency of optically pumped submillimeter lasers ", IEEE J Quantum Electron. **QE16**(9), 955-964(1980).

2.17 M. Inguscio, A. Moretti, F. Strumia, " Spectroscopy inside the homogeneous linewidth in three-coupled level system, "Opt. Commum. **35**(1), 64-68(1980).

2.18 F. Strumia, M. Inguscio, A. Moretti, " Non-Linear Hanle effect: Saturation Parameter and power enhancements in lasers "- in Laser Spectroscopy V, A.R.W McKellar, T.Oka, B.P. Stoicheff eds, 255-259, Springer Verlag 1981.

2.19 W. Hanle: Naturwissenschaften **11**,690(1923).

2.20 N. Beverini, K. Ernst, M. Inguscio, F. Strumia, "Optogalvanic Nonlinear Hanle Effect by a single frequency laser: A quantitative analysis ", Appl. Phys **B37**, 17-29(1985).

2.21 G.Moruzzi, F. Strumia, N. Beverini, in " The Hanle Effect Level crossing Spectroscopy " G. Moruzzi, F. Strumia eds, Plenum, 123-235(1991).

2.22 F.C. Cruz , " Espectroscopia óptica não linear de alta resolução em gases " , Tese de Doutoramento , UNICAMP, (1994).

2.23 G.Moruzzi, F. Strumia, " Hanle Effect and Level-Crossing Spectroscopy ", Comments At. Mol. Phys. **29**(6), 347-368(1994).

2.24 U. Fano, " Description of States in quantum mechanics by density matrix and operator techiques ", Reviews of Modern Physics **29**(1), 74-93(1957).

2.25 N. Sokabe, Y. Tamura, K. Matsushima, A. Murai , "Nonlinear level crossing in the infrared transitions of optically pumped Far Infrared laser media ", Intern. J. Of Infrared and Millimeter Waves **8**(9), 11451163(1987).

2.26 J.W.Tabosa, J. R. Rios Leite, " Methyl alcohol saturation spectroscopy using a CO_2 sequence band laser ", Opt. Lett. **10**(11), 544-546(1985).

2.27 H.Okabe, N. Sokabe , " Intermodulated Photoacoustic Measurements of pressure broadening coeficients of $^{12}CH_3OH$, ν_5 lines by CO_2 lasers ", Digest of 17th Intern. Conf. on Infrared and Millimeter Waves, Pasadena, USA(1992), 242-243.

2.28 J. C. S. Moraes, A. Scalabrin, D. Pereira, G. Carelli, N. Ioli, A. Moretti, F. Strumia, " Spectroscopy of the excited C-O stretching Q branch of $^{13}CD_3OH$: Measurement and assignment of new FIR laser lines ," Infr. Phys., **vol 33**, 133 -139(1992).

2.29 L. H. Xu, R. M. Lees, I. Mukhopadhyay, J. W. C. Johns, " Fourier transform spectroscopy of $^{13}CD_3OH$: assignment of Far-Infrared laser lines , " J. Molec. Spectrosc., **vol 153**, 181-196(1992).

2.30 M.S. Sorem, A.L. Shawlow, " Saturation spectroscopy in molelar iodine by intermodulated fluorescence ", Opt. Commun., **5**(3), 148-151(1972).

2.31 M. Inguscio, A. Moretti, G. Moruzzi, F. Strumia, " First stark spectroscopy on optically pumped CH_3OH laser ", Intern. Journ. of Infrared and MMwaves **2**(5), 943-986(1981).

2.32 N. Ioli, A. Moretti , F. Strumia , " High efficency CW Far Infrared lasers at 119 μm e 127 μm , " Appl. Phys. **B48**, 305-309(1989).

2.33 K. Takagi; M. Kuse, T. Kido, M. Furuta, " Infrared-Radiofrequency Double-Ressonance Stark Spectrsocopy of CH_3OH Using a CO_2 Laser ", J. Molec. Spectrosc., **vol 153**, 291-302(1992).

2.34 J.C. Petersen , " New infrared-infrared double resonance spectra of CH_3OH ", Opt. Commun. **88**(4-6), 357-363(1992).

2.35 J.C. Petersen, S.E. Choi, " Infrared-Infrared Double ressonance spectra involving Fermi perturbed levels and CO stretch band transitions od CD_3OH ", Appl. Phys. **B56**, 185-191(1993).

Capítulo 3: Medidas diretas de frequências na região do infravermelho longínquo

Introdução

3.1- Síntese de frequências ópticas;

3.2- Características espectrais das linhas laser IVL;

3.3- Medidas diretas de frequências através da técnica heterodina;

3.4- Sistema experimental;

3.5- O diodo de contato de ponta MIM ;

3.6-Resultados e comentários;

3.7-Conclusão;

3.8-Referências.

Neste capítulo analisaremos os experimentos realizados no campo da metrologia das frequências na região do infravermelho longínquo (IVL) empregando a detecção heterodina. Esta técnica consiste basicamente em misturar radiações de lasers no IVL em um elemento não linear. Este elemento gera um sinal de batimento que é possível ser medido num analisador de espectro. Para isso, construimos um complexo sistema formado por quatro lasers que estão na base das medidas. Dois são lasers de CO_2 em guia de onda que serão fontes de excitação óptica para os outros dois, operando no IVL.

As radiações dos lasers IVL a serem misturadas são escolhidas com frequências próximas sendo que uma possui frequência conhecida enquanto a outra se pretende determinar (denominaremos de frequência incógnita). O elemento não linear usado na técnica, capaz de detectar, misturar frequências e gerar harmônicos também foi construído no laboratório. Ele é um diodo de contato de ponta do tipo Metal-Isolante-Metal (MIM). O sinal de batimento, depois de amplificado, é enviado a um analisador de espectro para sua caracterização e assim determinar a frequência incógnita. Se necessário, radiação de microonda é também acoplada ao diodo MIM. Este sistema foi montado e otimizado para efetuar as medidas de frequências que relataremos com detalhes neste capítulo.

No ítem 3.1 apresentaremos a importância de medidas de frequências e seu impacto em outras áreas do conhecimento. Em seguida, ítem 3.2, relacionaremos as características espectroscópicas particulares das linhas laser IVL geradas pela excitação óptica que as credenciam como padrões secundários de frequência. No ítem 3.3 apresentaremos e analisaremos alguns arranjos experimentais para efetuar medidas de frequência com detecção heterodina. Descreveremos, ainda neste ítem, as características fundamentais dos equipamentos necessários para o sucesso desta técnica. No ítem 3.4 descreveremos o sistema experimental utilizado neste trabalho destacando, no ítem 3.5, as características do diodo MIM. Então, no ítem 3.6 apresentaremos os resultados obtidos e comentaremos os aspectos relevantes considerados em particulares misturas. Inicialmente, medimos frequências conhecidas da literatura para checar e aferir o sistema experimental. Em seguida, realizamos medidas inéditas de frequência de linhas laser IVL.

3.1- Síntese de frequências ópticas

Os Padrões de Frequência Atômico (PFA) ou relógios Atômicos são os dispositivos de maior precisão já construídos, estando na base de tôdas as outras medidas de alta precisão. Nestes dispositivos, medidas de frequência travadas à particulares transições atômicas podem alcançar precisão próxima de 10^{-16} [3.1]. Portanto, são inúmeras suas aplicações em tecnologia e ciências. De fato, tôda a moderna tecnologia de comunicações por satélites, sistemas de navegações marítimos e aeronáuticos, modernos sistemas de distribuição de energia elétrica, sistemas de estabilização de fase de sinais de rêdes de televisão, baseiam-se em padrões e medidas de frequências. Em ciências também são inúmeras suas aplicações como na radioastronômia (experimentos de interferômetria) ou nos experimentos para testes da teoria da relatividade além de outras.

Medidas e intercomparações de frequência são medidas de altíssima precisão. A precisão final é, portanto, limitada somente pela qualidade do oscilador mestre que pode ser um padrão primário de frequência. Assim, não é surpresa que parte significativa do entendimento do mundo físico se deve a aplicações de técnicas de medidas de frequências. Especificamente, a extensão das medidas de frequências da região das microondas (onde o segundo é definido; Césio em 9.2 GHz) até a região visível (onde o metro é definido ; Kr^{86} em 0.6058 μm) tem propiciado um grande impacto nos campos da metrologia, espectroscopia de alta resolução e na determinação de constantes fundamentais. Isto se deve principalmente, porque, no passado recente, novos métodos de espectroscopia atômica e molecular, tais como absorção e emissão saturada (Lamb Dip) e absorção multifotônica, foram desenvolvidas com laser, permitindo superar as limitações da largura de linha inomôgenea (Largura Doppler) [3.2]. O uso dessas técnicas tornou possível a estabilização de lasers com altíssima precisão, abrindo caminho para o surgimento de padrões secundários de frequência (e de tempo) ao longo de todo o espectro infravermelho (IV) (laser de Álcool (λ= 100-3000μm), de CO2 (λ=10μm), de He-Ne (λ=3.39μm)) e visível (laser de He-Ne (λ= 632.8μm), de corantes (λ= 580-620nm) e Ar^+ (λ= 514.5nm)).

Além dessas técnicas, o desenvolvimento de diodos velozes com tempo de resposta $\tau \leq 3x10^{-14}$ s [3.3] de contato de ponta do tipo Metal-Isolante-Metal (MIM), com suas inerentes características de gerador e misturador de frequências numa ampla faixa espectral, tem permitido nos últimos anos a síntese de frequências até o visível. Assim, medida direta da frequência de linhas lasers, estabilizadas ativamente, operando no visível e infravermelho estão sendo realizadas através da comparação heterodina com padrões de microondas [3.4]. Uma consequência espetacular disso foi a medida da velocidade da luz **c** , dada como o produto de $\lambda\nu$ de um laser He-Ne operando na transição 3.39μm (88 THz), e estabilizado sobre o pico de absorção saturada da transição a ν = 88376181.627 (50) Hz do metano [3.5]. Essa medida definitiva de c conduziu, através do CCDM (Comité Consultatif pour la Definition du Metre) a uma nova definição do metro. Esta nova definição, aceita na CGPM (Conférence Générale des Poids et Mesure) e adotada em 1983, é a seguinte:

"O metro é a extensão do espaço percorrido pela luz, no vácuo, durante um intervalo de tempo de 1/299 792 458 de um segundo".

Esta definição para o metro fixa a velocidade da luz, no vácuo, como sendo exatamente:

$$\mathbf{c = 299\ 792\ 458\ m/s}$$

A partir desta definição, as duas unidades mais importantes, tempo e comprimento são referidos à transição hiperfina F = 4, $m_f = 0 \rightarrow F = 3$, $m_f = 0$ do estado fundamental do Cs, cuja frequência central é definida , na ausência de perturbações, como:

$$\mathbf{\nu_{Cs} = 9\ 192\ 631\ 770{,}000\ Hz}$$

que é a frequência do PFA primário [3.6,3.7].

A importância da técnica de síntese de frequências ópticas (SFO) pode ser demonstrada pelo fato de que medidas diretas de frequências na região do visível do espectro foram realizadas recentemente pela primeira vez [3.8,3.9]. Isto tem permitido a realização de espectroscopia atômica e molecular na região do visível (onde as mais precisas medidas de comprimentos de onda são realizadas) utilizando padrões de frequências em vêz de comprimento de onda [3.10]. Assim, têm-se dois excelentes métodos para se fazer comparações entre radiações no visível, um utilizando técnicas metrológicas de comprimento de onda e outro de metrologia de frequências. Atualmente, comparações de comprimentos de onda estão sujeitas a imprecisões da ordem de partes em 10^{11}, devido a difração, imperfeições nos componentes ópticos, etc.. Por outro lado, comparações de frequências podem ser realizadas, sendo limitadas somente pela qualidade dos osciladores que podem ser referidos a um padrão primário de frequência, que é quatro ordens de grandeza melhor que o padrão primário de comprimento. Vale ressaltar que a precisão do padrão de Césio atinge $\pm$ 8 x 10^{-14} e do laser de HeNe em 3.39 μm estabilizado no CH_4 $\pm 2x10^{-13}$.

Recentemente, um experimento utilizando a técnica de SFO permitiu a medida da constante de Rydberg com precisão de 2.2 partes em 10^{11} [3.11]. Este valor é atualmente o mais preciso e foi obtido a partir da medida de frequência da 2S-8S/D transição de dois fótons do átomo de hidrogênio. As frequências do hidrogênio são comparadas com dois diferentes padrões: o laser de HeNe estabilizado no metano (HeNe/CH_4 em 88 THz) e o laser de HeNe estabilizado no iodo (HeNe/I_2 em 473 THz). Com este experimento, uma frequência óptica do átomo de hidrogênio é diretamente conectada pela primeira vez com o relógio de Césio sem qualquer interferometria.

Outros experimentos podem também se beneficiar da SFO. Por exemplo, medidas de ressonâncias super estreitas conseguidas atualmente através das técnicas de resfriamento de átomos com lasers introduzirá uma nova era em espectroscopia. Isto possivelmente acarretará em medidas mais precisas de outras constantes fundamentais.

A figura 3.1 ilustra uma possível cadeia para SFO conectando o padrão primário a feixe de Césio a uma linha laser na região visível. Notamos que a região do infravermelho longínquo é de fundamental importância no processo e consequentemente, linhas laser nesta região com frequências medidas são absolutamente indispensáveis.

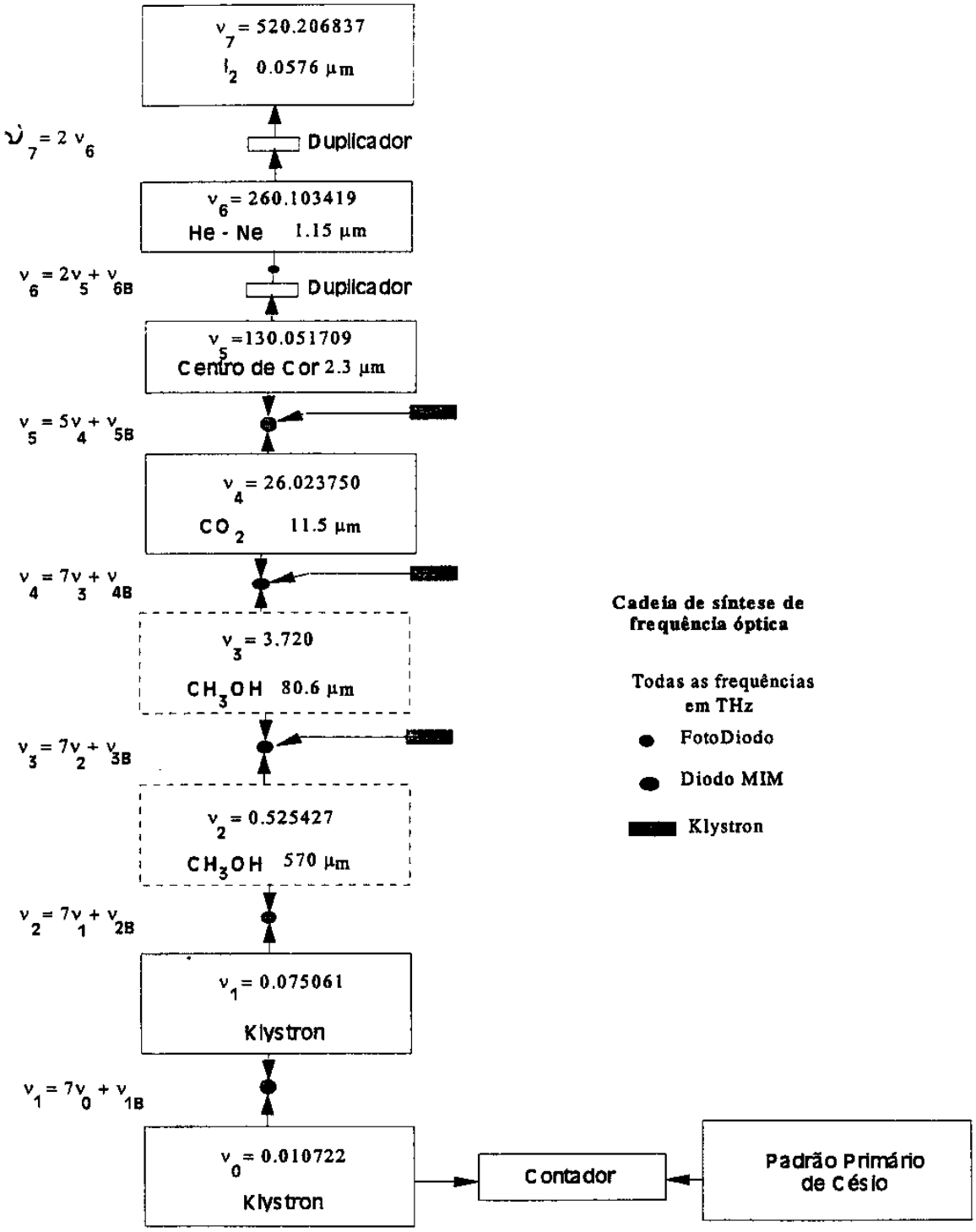


Figura 3.1 - Esquema de uma possível cadeia de síntese[1]

[1] D.A. Jennings, F.R. Petersen, K.M. Evenson, Laser Spectroscopy IV, ed. H. Walther, K.W. Rothe NY 1979-pp 39-48.

3.2 Características espectrais das linhas laser IVL

Como vimos no ítem anterior, os experimentos de síntese de frequências ópticas necessitam de uma cadeia de multiplicação de frequência. Então, para seu êxito é necessário a disponibilidade de padrões secundários de frequência em toda a extensão entre as microondas e o visível. Neste sentido, medidas de frequências precisas na região do IVL são indispensáveis. Estas medidas credenciam o uso das linhas IVL em outros experimentos - por exemplo como fonte de interrogação de transições de referência no relógio atômico proposto de Ca [3.12] além de contribuir para o melhor entendimento espectroscópico do próprio meio ativo. A seguir apresentaremos as características espectrais das linhas IVL geradas pelo bombeamento óptico.

A transição laser IVL, de acordo com o capítulo 1, ocorre entre níveis puramente rotacionais de um nível vibracional excitado. O perfil de ganho do laser IVL é alargado inomogêneamente devido ao efeito Doppler. Larguras Doppler típicas das linhas IVL está na faixa de 1 à 10 MHz, dependendo da particular frequência e peso molecular por exemplo: CH_3OH ; para $\lambda = 100\ \mu m \Rightarrow \Delta\nu_D \approx 7$ MHz ; $\lambda = 500\ \mu m \Rightarrow \Delta\nu_D \approx 1$ MHz. De outro modo, para a pressão normal de trabalho (5-500 mTorr), a largura homogênea das linhas IVL, consequência das colisões moleculares e efeitos de saturação, é da ordem de poucos megahertz (0.5 - 3 MHz).

A largura de ganho das linhas IVL é sempre menor que a separação dos modos longitudinais da cavidade ($c/2L \approx 100$ MHz). Com isso, o laser IVL sempre opera em regime mono modo quando a cavidade está perfeitamente sintonizada em coincidência com a transição laser IVL. A largura de ganho das linhas IVL permite sintonizá-las numa faixa de poucos megahertz através da varredura do comprimento da cavidade. Esta sintonização será analisada mais adiante nos resultados experimentais.

Outros fatores que destacamos para a caracterização espectral da emissão IVL são a monocromaticidade da fonte de bombeamento (geralmente o laser de CO_2) e a ausência de plasma na cavidade laser IVL, com suas inerentes flutuações no índice de refração. Estas características possibilitam que larguras de linhas tão estreitas quanto 50 kHz possam ser obtidas. Nestas condições, a estabilidade[2] dos lasers IVL pode ser melhor que 1 parte em 10^9. A estabilidade da linha IVL é ainda independente da estabilidade da excitação quando sintonizada o mais próximo da frequência da absorção do meio ativo e a cavidade IVL otimizada para máxima intensidade de emissão [3.13]. Quanto a reprodutibilidade[3] em frequência das linhas IVL ela é da ordem de 2 partes em 10^7 em operação *free running*. Recentemente, *A. Onae et. al.* [3.14] mediram a frequência da linha de 70.5 μm do CH_3OH usando lasers de CO_2 e IVL estabilizados ativamente. A precisão na medida da frequência (4 251 674.63 ± 0.15 MHz) desta linha atingiu 3.5×10^{-8}, cinco vezes mais precisa que medidas anteriores.

Estas características espectrais apresentadas pelas emissões laser IVL geradas pelo bombeamento óptico credenciam seu uso como padrões secundários de frequência.

---

[2] Capacidade da frequência em permanecer constante num intervalo de tempo.

[3] Capacidade de outros equipamentos do mesmo modelo reproduzir o mesmo valor da medida.

3.3 Medidas diretas de frequências através da técnica heterodina

Medidas diretas de frequências, com equipamentos eletrônicos convencionais, são limitadas a dezenas de GHz . Para valores maiores, a técnica heterodina tem sido aplicada com sucesso até a região do visível.

Conceitualmente, o método mais simples para medir a frequência de uma linha laser (ν_X) é pelo batimento da radiação laser diretamente com um harmônico da radiação de um oscilador de microondas de frequência conhecida (ν_M) em um misturador e gerador de harmônicos tal como uma junção de Josephson, um Diodo *Schottky* ou um Diodo de Metal-Isolante-Metal (MIM). O valor de ν_X pode então ser obtido pela frequência de batimento ν_b , seu sinal e a ordem **n** do harmônico, por meio da equação:

$$\nu_x = n\nu_M + \nu_b \qquad (1)$$

onde **n** e o sinal de ν_b são estabelecidos pela variação de ν_M. Necessita-se para isso, um analizador de espectro de banda larga ($\geq$ 1 GHz). Este arranjo experimental está esquematizado na figura 3.2 abaixo.

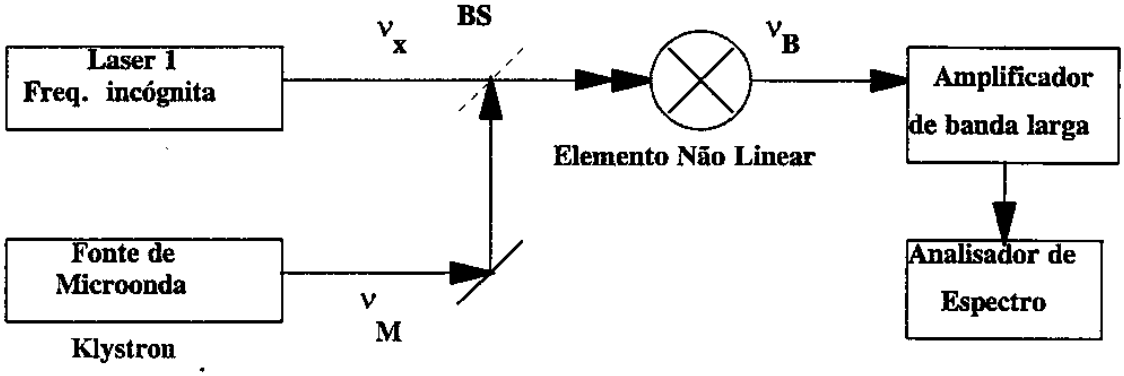


Figura 3.2- Arranjo experimental para medidas de frequências.

Este modo de medir frequência foi o empregado no trabalho original de excitação óptica de Chang e Bridges [3.15]. Nele, as emissões IVL geradas pelo CH_3F foram heterodinadas com uma fonte de microondas sintonizável em um diodo de contato de ponta (W-Si). A precisão obtida foi de ± 3 MHz para frequências na faixa de 600 GHz, limitada principalmente pela instabilidade do oscilador de microondas. Este trabalho mostrou claramente a viabilidade da técnica e a significativa contribuição da medida de frequência para a análise espectroscópica do meio ativo.

O oscilador de microondas geralmente utilizado é um oscilador *Klystron* operando na banda X ou K, que pode ser travado em fase a um oscilador de quartzo tipicamente operando em 100 MHz ou menos. Dessa forma, vários *Klystrons* são necessários para cobrir continuamente toda a região IVL. Contudo, a mais severa limitação da técnica

descrita pela equação (1) é o máximo harmônico que pode ser gerado no misturador de frequências.

Misturadores de contato de ponta do tipo Diodo *Schottky* e Diodo MIM, Junções de *Josephson* têm sido analisados em detalhes no trabalho de revisão de *D.J.E Knight et. al.* [3.16]. A seguir relacionaremos as mais importantes características para o contexto.

O Diodo *Schottky* constitue-se num ótimo gerador de harmônicos à temperatura ambiente, no entanto, sua responsividade decresce drasticamente acima de 1 ou 2 THz. Por outro lado, detectores rápidos como os diodos de contato de ponta do tipo MIM, são limitados ao 20° harmônico, logo seu intervalo de medidas à partir de fontes de microondas não alcançam frequências muito acima de 1 THz. Junções de *Josephson* geram facilmente harmônicos de ordens superiores, permitindo boas medidas até 2 THz. São muito menos sensíveis acima de 3 THz, tendo ainda o incoveniente de trabalhar à temperatura de Hélio líquido. Portanto, apesar do procedimento descrito pela equação (1) ser extremamente conveniente pela simplicidade, existem importantes limitações à altas frequências.

A necessidade de utilização de harmônicos de ordens elevadas pode ser eliminada utilizando-se um aparato experimental alternativo. Neste aparato, dois lasers de CO_2 estabilizados são misturados para sintetizar uma linha IVL de frequência próxima à frequência da linha que se pretende medir. Essa técnica, esquematizada na figura 3.3, foi introduzida nos laboratórios do *NIST - Boulder/Colorado* [3.17]. O diodo de contato de ponta do tipo MIM é usado como misturador e gerador de harmônicos. Dessa maneira, a frequência laser IVL desconhecida ν_x, poderá ser determinada pela equação:

$$\nu_x = n_1\nu_1 - n_2\nu_2 \pm m\nu_M \pm \nu_b \qquad (2)$$

onde ν_1 e ν_2 são as frequências dos lasers de CO_2 ,ν_b a frequência de batimento medida no analizador de espectro, n_1, n_2 e m são números inteiros determinados no experimento tal que a ordem da mistura (soma destes valores) é geralmente menor que 10.

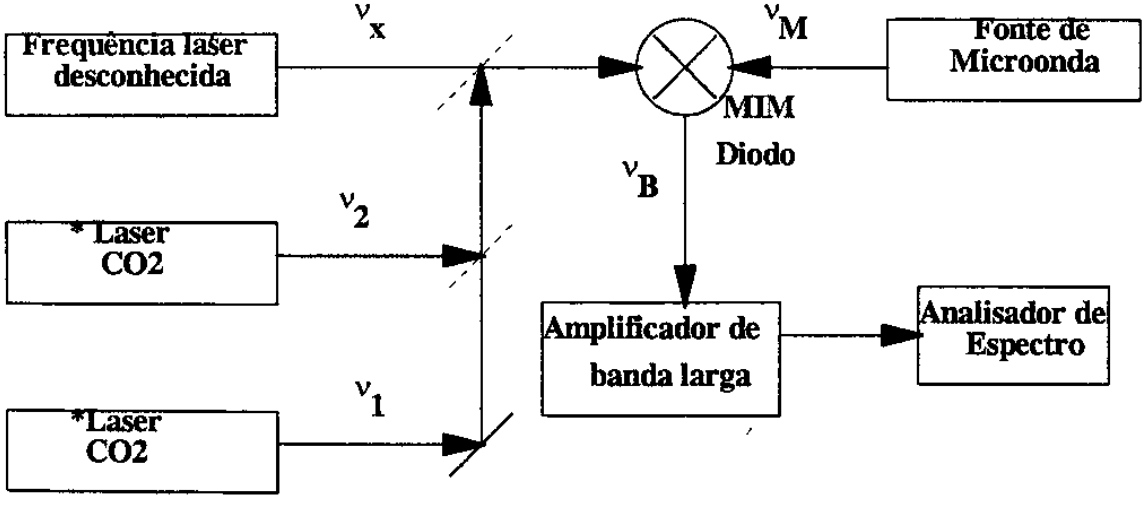


*Figura 3.3- Arranjo experimental para medidas de frequências. * estabilizados ativamente.*

Praticamente com o mesmo arranjo experimental esquematizado anteriormente, o diodo MIM têm sido usado para detectar a diferença de frequência ($\nu_1 - \nu_2$) dos lasers de CO_2 e gerar radiação no IVL [3.18]. A eficiência de conversão ainda é baixa, da ordem de décimos de microwatts de radiação IVL para aproximadamente 250 mW de cada laser CO_2.

Este método de metrologia de frequência na região do IVL tem sido o de maior sucesso com várias aplicações e inúmeros trabalhos nesta área. Atualmente, próximo de 800 linhas laser IVL possuem frequência medida. Todas as frequências acima de 3 THz foram medidas utilizando-se a técnica descrita acima [3.19]. O uso desta técnica é limitado tecnológicamente. De fato, a necessidade de dois lasers de CO_2 estabilizados em frequência é uma condição satisfeita por poucos laboratórios do mundo.

Aproveitando-se do crescente número de linhas laser IVL com frequência medida pelo método anterior, foi demonstrada recentemente a possibilidade da utilização de uma técnica mais simples, baseada também na equação (1) [3.20,3.21]. A idéia desta técnica, uma generalização da usada por *Tittel et. al.* [3.22], é fazer a detecção heterodina de uma linha laser IVL que está sendo investigada e para a qual somente medida de comprimento de onda é disponível, com outra linha laser IVL cuja frequência tenha sido medida previamente e esteja em quase ressonância com a linha incógnita. Considerá-se também a pureza espectral dos próprios lasers IVL misturados, como apresentado no ítem anterior. Se necessário, radiação de microondas pode também ser misturada no diodo MIM. Dessa forma, a frequência desconhecida (ν_x) é determinada através da equação (1) reescrita na forma :

$$\nu_x = n\nu_R \pm m\nu_M \pm \nu_b \qquad (3)$$

onde os números inteiros n, m e os sinais são determinados também no experimento. Devido a limitação da banda de operação dos amplificadores de baixo ruído (geralmente até poucas dezenas de GHz), incerteza em torno de 1 parte em 10^4 na medida do comprimento de onda da linha de frequência incógnita é necessário para o êxito do método descrito. Este método, esquematizado na figura 3.4, foi o utilizado para as medidas de frequência de linhas IVL neste trabalho.

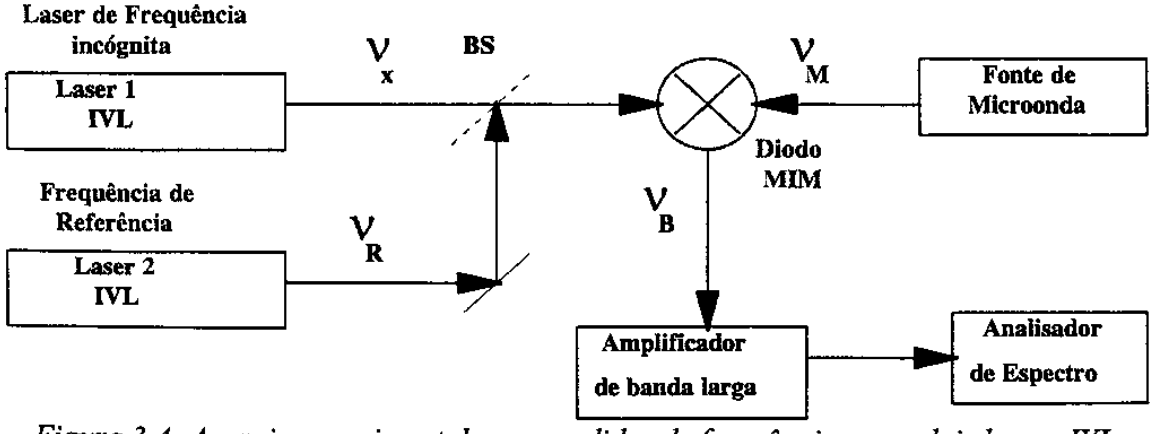


Figura 3.4- Arranjo experimental para medidas de frequências com dois lasers IVL.

O limite de aplicabilidade desta técnica é dado pela disponibilidade de linhas laser IVL com frequências medidas e próximas da linha investigada. Este limite diminui devido ao crescente número de linhas laser IVL medidas em frequência, e principalmente pela demonstração da aplicabilidade do método à heterodinagem a três lasers IVL (um sendo a frequência Incógnita) mais, eventualmente, um oscilador de microondas, o que permite a realização de medida em frequência de qualquer nova linha laser IVL [3.23].

É importante ressaltar, que o arranjo experimental utilizando dois lasers IVL é mais simples de ser efetivado uma vez que não há necessidade de lasers de CO_2 estabilizados ativamente, como mencionado no arranjo anterior. Entretanto, neste arranjo necessita-se para a mistura de linhas IVL (de frequências próximas) de intensidade suficiente para o êxito na medida do sinal de batimento gerado pelo diodo MIM. Geralmente, de acordo com a denominação mencionada no capítulo 1, devemos escolher linha de referência de intensidade FORTE.

3.4 Sistema Experimental

Para o uso da técnica heterodina descrita anteriormente, construimos o elemento não linear e dois sistemas de lasers independentes. Cada sistema é formado por um laser de CO_2 em guia de onda e um laser molecular no IVL. O arranjo experimental completo é esquematizado na figura 3.5.

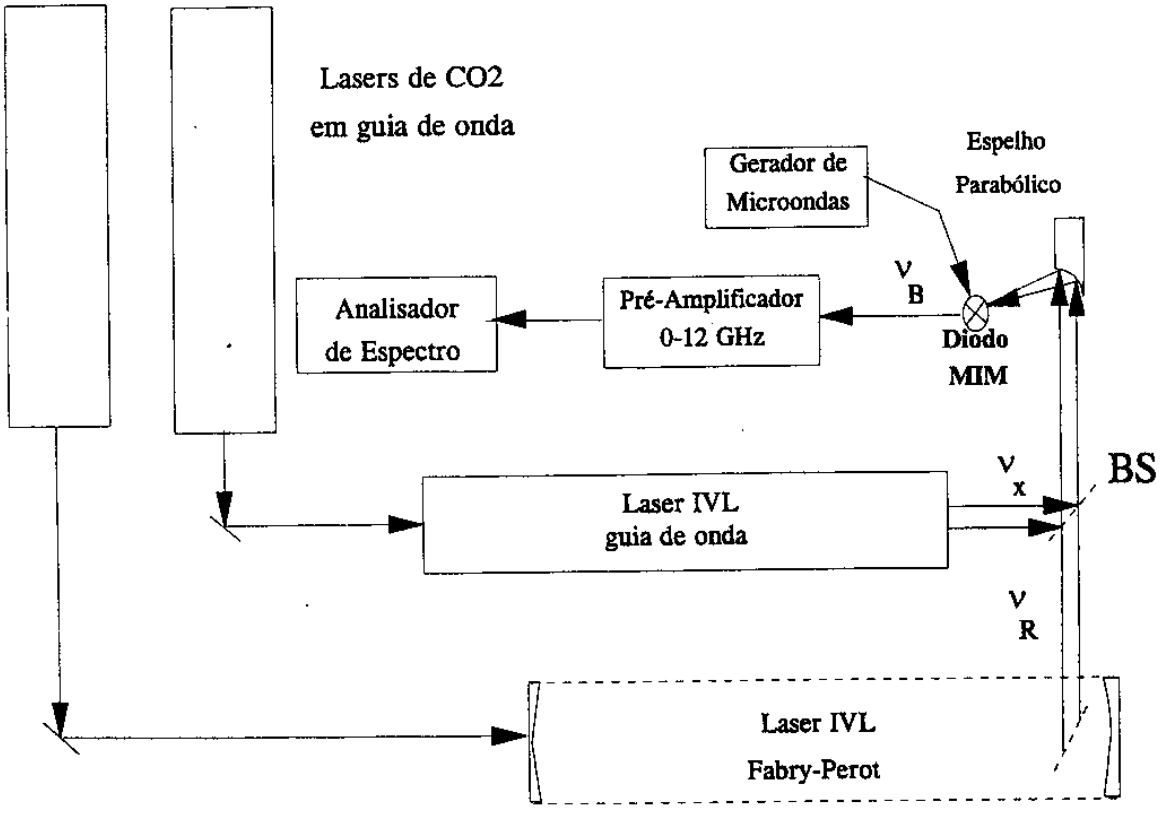


Figura 3.5- Arranjo Experimental esquemático para medidas diretas de frequência de linhas laser IVL

As radiações dos lasers IVL, a frequência adotada como referência (ν_R) e a incógnita (ν_X) com ν_X aproximadamente igual a ν_R, são cuidadosamente sobrepostas em um *beam splitter* (BS) de Silício[4] ($\approx$ 50% na faixa espectral do IVL) e assim dirigidas para um espelho parabólico metálico de cobre ou aluminio. Assim, as radiações são focalizadas no diodo de contato de ponta do tipo MIM adequadamente posicionado no foco do espelho. O sinal de batimento gerado pelo diodo é enviado a um pré-amplificador de baixo ruído e em seguida caracterizado em um analisador de espectro. Se necessário, quando a frequência de batimento está fora da faixa espectral do pré-amplificador, radiação de microonda é também acoplada ao diodo. Assim, através da equação (2) determinamos a frequência pretendida. A seguir descreveremos as características relevantes de cada elemento do arranjo experimental empregado.

Para fonte de bombeamento óptico, construimos completamente outro laser de CO_2 (sistema de refrigeração, estabilização de corrente) com características básicas semelhantes às descritas no ítem 1.3 do capítulo 1. A diferença fundamental é a redução da sintonizabilidade para 150 MHz (o outro continua com 300 MHz). Para isso, confeccionamos um guia de onda de pirex de 4 mm de diâmetro interno, 6 mm de diâmetro externo e 1m de comprimento. A região laser ativa, ou seja, onde ocorre a descarga elétrica, é formada por duas regiões de 330 mm. Esta redução da sintonizabilidade é compensada pelo aumento do volume ativo e comprimento da cavidade a assim maior intensidade de emissão. De fato, potências de até 15 W em regime contínuo são possíveis com este laser. Este aumento na potência se fez necessário uma vez que, a intensidade de emissão laser IVL deverá ser a maior possível para se obter sinal de batimento observável.

Estes dois lasers são conectados na mesma fonte de alta tensão através de uma válvula especial (modelo: *Kilovak*) sob vácuo que permite ligá-los simultâneamente em paralelo ou individualmente. Estas lasers podem também trabalhar em regime pulsado com pulsos sincronizados. A modulação de um é usada também para o outro. Na condição de ambos operando em regime pulsado, deve-se procurar o ajuste correto de frequência, largura do pulso e amplitude uma vez que as condições para ótima operação são diferentes (os comprimentos das descargas e pressão de operação são diferentes para os lasers). Neste trabalho optamos pelos lasers operando em regime contínuo.

Para os lasers IVL usamos três cavidades do tipo Fabry-Perot: duas abertas de características semelhantes e outra na configuração em guia de onda dielétrico. As características detalhadas de cada cavidade foram descritas no ítem 1.3 do capítulo 1. Vale ressaltar que a combinação do laser de bombeamento (300 MHz ou 150 MHz) e a cavidade laser IVL para cada medida é escolhida considerando as características das linhas de referência e incógnita segundo os critérios de intensidade de bombeamento, *offset* da emissão, intensidade da emissão, comprimento de onda e polarização. Geralmente o CO_2 de 150 MHz e a cavidade IVL em guia de onda são combinados para gerar a linha IVL de frequência de referência dada a possibilidade de obter maior intensidade.

---

[4]Foram testados *beam splitters* de outros materiais (mexas metálicas de Cu, Ni) entretanto para uma grande faixa de comprimento de onda no IVL o de silício se mostrou o adequado (50%).

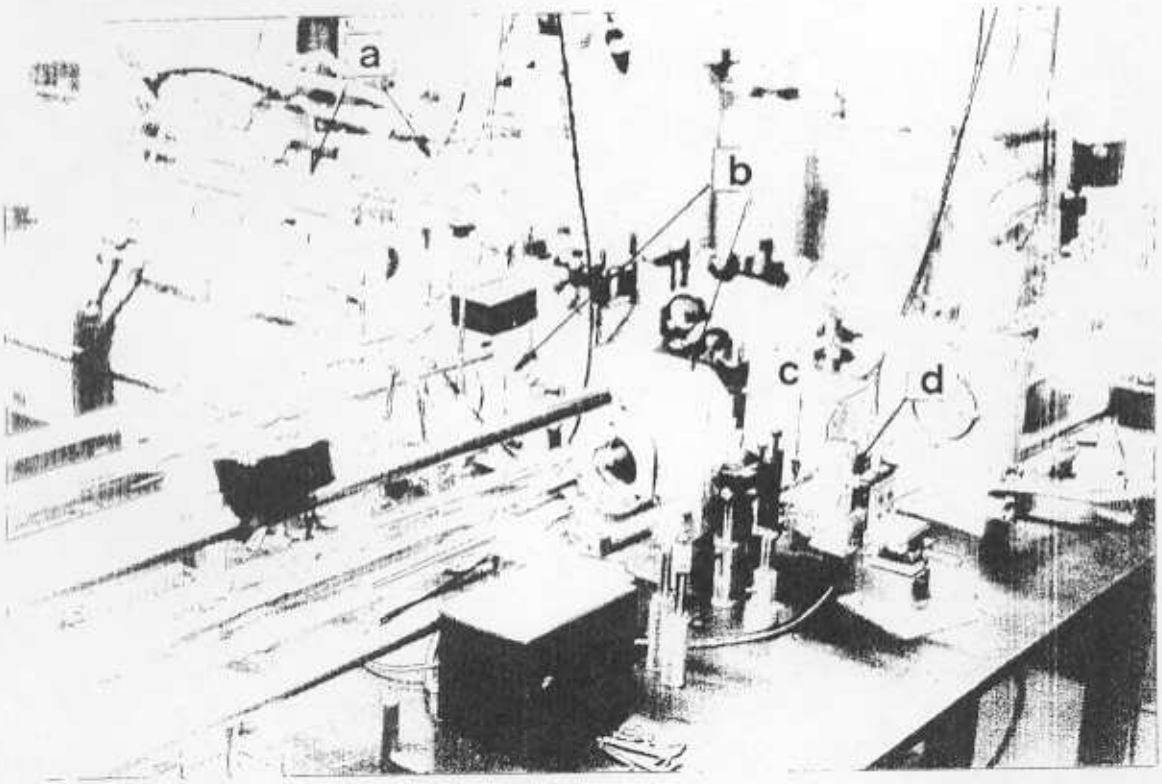
Guias de onda de pirex de diâmetro entre 5 e 10 mm são usados para otimizar e facilitar o alinhamento das radiações IVL incidentes no BS de Silício. As radiações IVL são devidamente sobrepostas no BS e direcionadas para o espelho parabólico de cobre de distância focal 9 mm para focalização no diodo. A focalização das radiações com espelho parabólico é a indicada pois é eliminado a superposição da radiação incidente em lobos de polaridade oposta [3.24] uma vez que o contato do diodo comporta-se como uma antena de ondas propagantes [3.25]. As características e etapas para o adequado alinhamento do diodo MIM serão analisadas em detalhes adiante.

O alinhamento do diodo MIM é cuidadosamente otimizado (coincidência com o foco do espelho parabólico e ângulo do lóbulo principal) observando-se o máximo sinal retificado gerado pelo diodo no osciloscópio. Após a determinação correta da posição do diodo, o sinal de batimento gerado é enviado, através de cabos coaxiais especiais para alta frequência (HP SN 6877), a um pré-amplificador de ultra-baixo ruído (Mytek ; AFS4 - 00101200; 10 kHz a 12 GHz) e em seguida a um analisador de espectro (HP 8562-A : 9 kHz à 22 GHz) para detecção e caracterização do sinal de batimento. Se necessário (quando ν_b esta fora da região espectral de operação do pré-amplificador), radiação de microonda pode ser adequadamente acoplada ao diodo, através de conectores especiais[5]. A radiação de microonda é sintetizada por uma fonte HP 8362-A operando na faixa de 10 MHz a 20 GHz. Neste experimento, empregamos frequentemente dois pré-amplificadores associados em série para maximização do sinal de batimento.

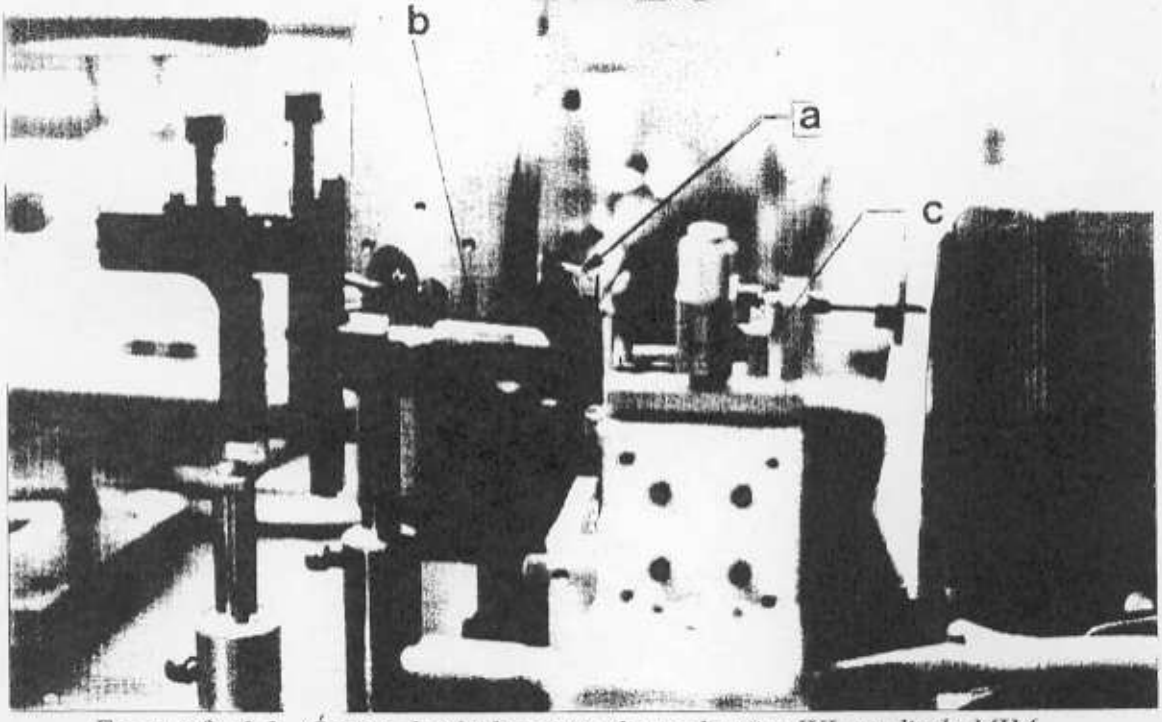
Na fotografia 3.1 observamos o arranjo experimental geral mostrando os lasers de CO_2, cavidades IVL, espelho parabólico e suporte do diodo MIM enquanto na 3.2 observamos em detalhes o espelho parabólico, o *beam splitter* de Silício e o suporte do diodo MIM.

A seguir descreveremos o diodo de contato de ponta MIM e analisaremos sua operação.

[5]Conectores *omni spectra:2047*. Eles são operacionais em determinadas faixas de frequência.



Fotografia 3.1 - Arranjo Experimental para medidas diretas de frequências.
***(a)** Lasers de CO_2; **(b)** Cavidades IVL **(c)** Espelho parabólico **(d)** Suporte do MIM.*



Fotografia 3.2 - Óptica de alinhamento das radiações IVL no diodo MIM.
***(a)** Beam Splitter; **(b)** Espelho parabólico de Cu; **(c)** Suporte do MIM.*

3.5 - O Diodo MIM

O aparecimento do diodo MIM como elemento gerador e misturar de ondas milimétricas ocorreu em 1966 [3.26]. Seu uso em medidas de frequências se deu logo após os trabalhos do grupo de *A. Javan* no *M.I.T.* Primeiramente eles o utilizaram como misturador de radiações no IV[6] e IVL[7] em 1968 [3.27]. Em seguida foi utilizado como misturador e gerador de harmônicos[8] em 1969 [3.28]. A partir daí, ele tem sido empregado com sucesso na medida de frequências até 200 THz [3.29]. Ele tem também sido usado para misturar radições no visível [3.30,3.31] e recentemente foi demonstrado seu uso como fonte de radiação coerente sintonizável no IVL através da diferença de frequência de dois lasers de CO_2 [3.18].

Apesar do grande número de experimentos envolvendo o diodo MIM, notadamente realizados na década de 70 por *K.M. Evenson et. al.* no *NIST*, os mecanismos físicos exatos pelos quais se originam a geração e mistura de harmônicos ainda não são completamente entendidos. Tunelamento quântico dos elétrons através da fina camada isolante entre os metais diferentes quando incide radiação na junção é o mais aceito para explicar seu funcionamento numa ampla faixa espectral. Uma análise cuidadosa deste mecanismo foi feita por *A. Sanches et. al.* [3.32]. Outros trabalhos também tem sido realizados com o intuíto de entendê-lo corretamente os quais destacamos à seguir. Seu comportamento como detector de radiação laser IVL foi estudado por *M.C. Hellmeister et.al.* [3.33], utilizando teoria de antena e tunelamento quântico dos elétrons. Por sua vez, *K.M. Evenson et. al.* [3.24] realizaram sistemáticos experimentos que mostraram evidências de que dois fenômenos diferentes são responsáveis para a operação do diodo. Em particular, eles mostraram a ocorrência de um mecanismo mais lento que o tunelamento, possivelmente de origem térmica. Este efeito " mascarado ", em baixa frequência, torna-se mais importante para frequências próximas ao vísivel onde a absorção dos metais é maior. Experimentos realizados por *G. Carelli et. al.* [3.34] recentemente, conduzem a confirmação experimental deste efeito térmico. Eles estudaram o comportamento do diodo em diferentes frequências e observaram tempos de respostas diferentes. Outro estudo sobre o mecanismo de detecção do diodo MIM na região do visível mostra que, subtraído o efeito de origem térmica, a resposta nesta região tem origem no efeito de fotoemissão dos elétrons de condução através da barreira de potencial, segundo *G.M. Elchinger et. al.* [3.35]. Enfim, tunelamento quântico é consenso para explicar o mecanismo de detecção do diodo até a região de 10 μm. Entretanto, outros mecanismos também podem contribuir para a detecção na região do visível o que estimula a realização de novos estudos com o diodo MIM nesta região.

O diodo MIM construído e utilizado neste experimento é formado por um filamento de tungstênio e um cilíndro de níquel de bases polidas. O tungstênio tem sido freqüentemente usado devido suas apropriadas propriedades elétrica e mecânica e sensível ao ataque eletroquímico. Seu diâmetro está na faixa de 25-50 μm e o comprimento, função do comprimento de onda da radiação à detectar, varia entre 3-5 mm.

---

[6] Diferença entre linhas consecutivas do ramo 10 P do laser de CO_2.

[7] Laser de HCN em 337 μm + radiação da banda V de um Klystron .

[8] 28 μm do laser de vapor de água + 9 R(22) do CO_2 + radiação da banda K de um Klystron.

Este filamento é cuidadosamente moldado segundo a forma geometria da figura 3.6a, para estabilidade mecânica, com uma das extremidades " prensada " num tubo de cobre para sustentação (diâmetro interno < 0.5 mm). Este filamento é ajustado mecânicamente para contato pontual com uma camada (da ordem de centenas de Å) de óxido de níquel formada naturalmente na base polida do níquel. Os processos não lineares ocorrem nesta estreita camada que se comporta como uma barreira de potencial. Para o adequado contato pontual é feito um ataque químico eletrolítico (*etching*) com uma solução de concentração 1-2 N de NaOH na extremidade livre do tungstênio até atingir raio de curvatura da ordem de centenas de nanômetros. Para este ataque, construímos um particular suporte com ajuste fino que permite " mergulhar " o filamento na solução básica. Através de um microscópico óptico monitoramos o *etching*, observando as características da ponta em formação quando tensão dc (próxima de10 V) é aplicada por alguns segundos (± 8 s) na solução. Este filamento, devidamente confeccionado e ajustado conforme descrito anteriormente, se comportará como uma antena de fio longo acoplando ao diodo os campos lasers incidentes, convertendo-os numa voltagem retificada.

A impedância da junção W-NiO é ajustada mecânicamente através de um parafuso micrométrico adequadamente acoplado a um suporte, também construído neste trabalho. Impedâncias na faixa de 300-600 Ω, medidas em um ohmímetro de baixa potência, são mais apropriados para o bom funcionamento do diodo como misturador de radiações. Pode-se também, observar a curva característica I(V) do diodo em um osciloscópio. O sinal do diodo é diretamente enviado a um particular circuito que subtrai a parte ôhmica da resistência do diodo [3.36]. Na fotografia 3.3 mostramos a curva característica do diodo **(a)** sem radiação IVL focalizada e **(b)** com radiação focalizado no diodo. Nota-se claramente em **(b)** o sinal retificado modulado na frequência do laser de bombeamento.

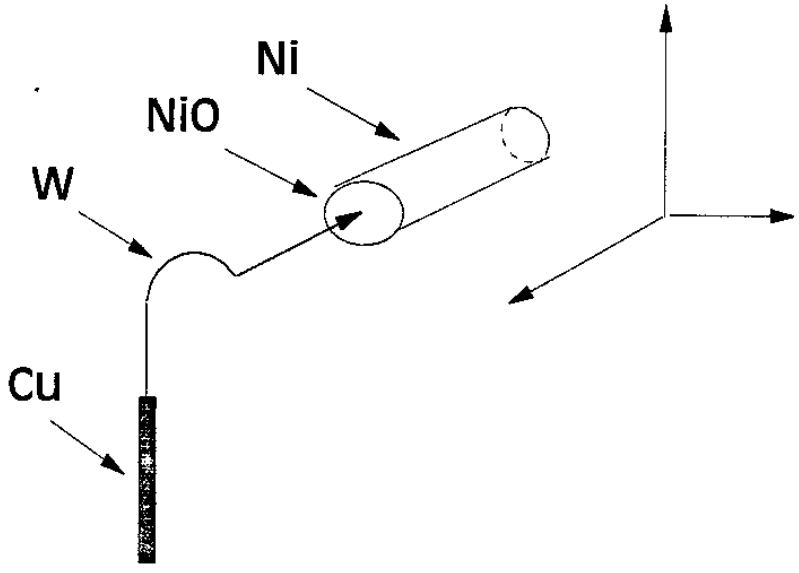
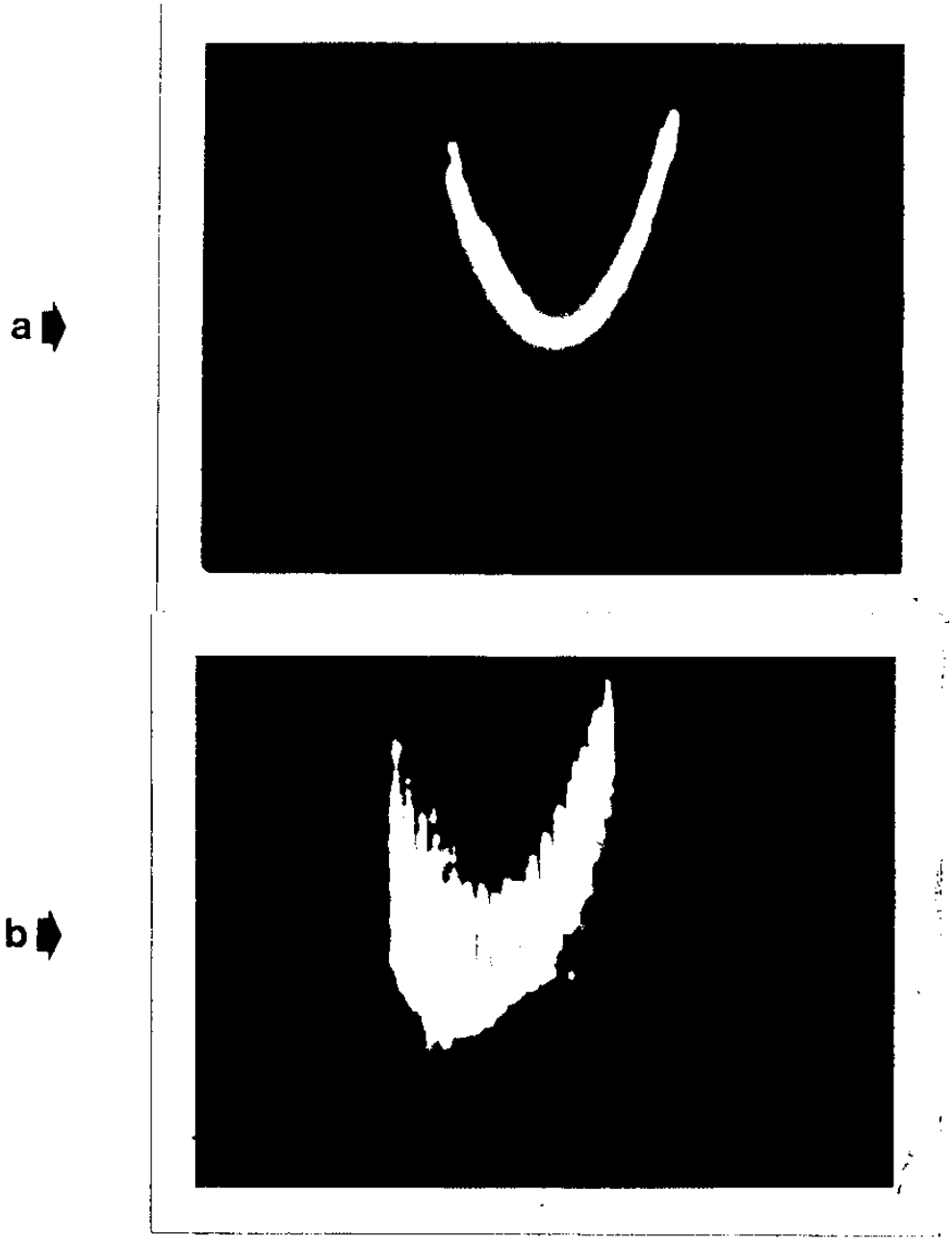


Figura 3.6a - Forma geométrica do filamento de tungstênio.



*Fotografia 3.3 - Curva característica I(V) do diodo MIM; **(a) sem** radiação IVL focalizada para ≈ 300 Ω. (x= 20mV, y=10 mV); **(b)** Curva característica I(V) do diodo MIM **com** radiação IVL focalizada para ≈ 300 Ω. (x= 20mV, y=10 mV).*

Em geral, faz-se vários contatos com a mesma ponta afim de obter o melhor sinal retificado. O mesmo contato pode ser estável por horas ou dias em condições normais de ambiente . Um mesmo contato pode ser usado com sucesso em várias misturas (faixa de frequência diferente) entretanto, se o sinal retificado decrescer drasticamente, deve-se confeccionar outra antena completa com o comprimento adequado para a particular mistura. Vale ressaltar, que apesar do uso de uma dada antena em diferentes misturas, seu correto alinhamento é necessário para cada uma. Esta característica do diodo será analisada em seguida. Na próxima página mostramos uma fotografia ampliada de uma ponta de tungstênio e a base de níquel.

A - Características de antena do diodo MIM

Como o filamento do diodo é formado de uma parte cônica, de pequena extensão, e outra mais longa (comparada ao comprimento de onda da radiação incidente) podemos fazer uma analogia com a teoria de antena de fio longo para descrever seu comportamento. Entendemos como antena de fio longo a um condutor retilíneo de vários comprimentos de onda de extensão, sobre o qual há uma distribuição natural de correntes de ondas propagantes ou estacionárias. Se fio de comprimento L for excitado por uma onda incidente de intensidade I_0, velocidade de fase igual a $(\mu\varepsilon)^{-1/2}$ e se as perdas forem desprezíveis, a intensidade da radiação de campo distante, ou radiação padrão, K é dada por [3.37]:

$$K = \frac{I_0^2 \eta}{2\lambda^2 k^2} \frac{sen^2\theta sen^2[\frac{kL}{2}(1-\cos\theta)]}{(1-\cos\theta)^2}$$

onde k é o vetor de onda, λ o comprimento de onda da radiação incidente , $\eta = (\mu\varepsilon)^{1/2}$ e θ é o ângulo entre a radiação incidente e o eixo da antena. Normalizando esta equação vem:

$$P(\theta) \cong \frac{sen^2\theta sen^2[\frac{kL}{2}(1-\cos\theta)]}{(1-\cos\theta)^2}$$

Esta equação fornece a curva de distribuição padrão, ou seja, a resposta da antena em função da direção. Ela é produzida somente quando o filamento, o campo elétrico E da radiação incidente e o vetor de Poynting são coplanares, conforme mostramos na figura 3.6b. Neste caso, ela se constitui de lobos cônicos circulares concêntricos, tendo o filamento como eixo. Há um lobo para cada meio comprimento de onda do comprimento do fio da antena. A metade desses lobos, em ordem decrescente de intensidade, afasta-se da antena no intervalo $0°<\theta<90°$. A outra metade, em ordem crescente de intensidade, aproxima-se da antena no intervalo de $90° < \theta < 180°$.

O primeiro máximo da distribuição padrão, denominado lobo principal, está associado ao menor ângulo θ_{m1} com o eixo da antena. Este ângulo é determinado pela relação [3.25;3.37]:

$$\theta_{m1} = \cos^{-1}(1-0.371\frac{\lambda}{L})$$

Notamos desta equação, que o ângulo do lobo principal é função do comprimento da antena e do comprimento de onda da radiação incidente. Assim, para maior eficiência no acoplamento devemos estar atento na localização correta deste ângulo assim como na

melhor razão λ/L. Frequentemente devemos confeccionar várias antenas de comprimentos diferentes para atingir melhor eficiência no acoplamento.

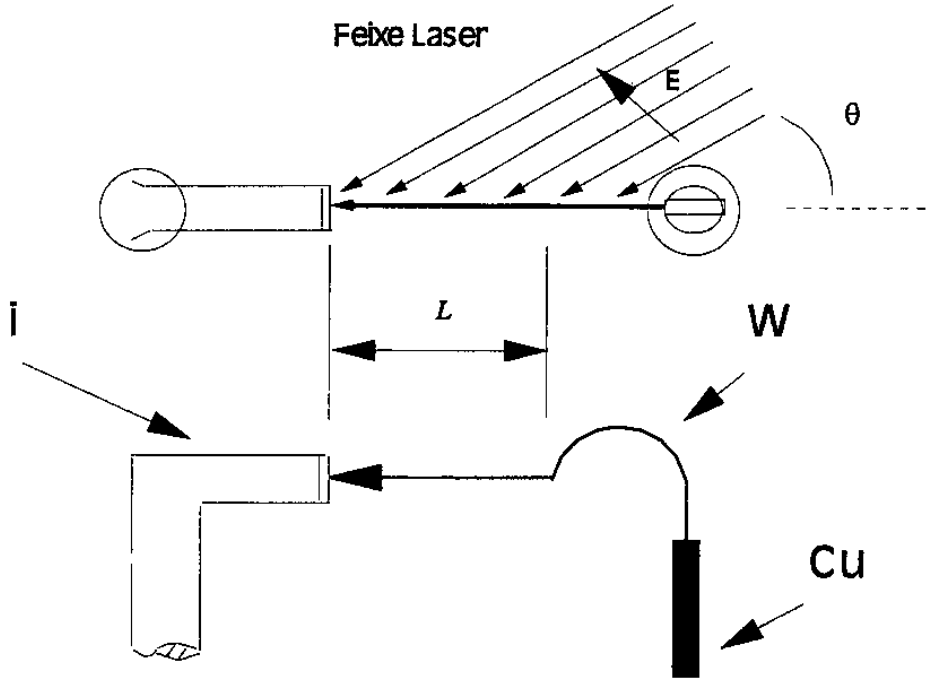


Figura 3.6b - Geometria de acoplamento da radiação com o diodo MIM.

3.6- Resultados e Comentários

Inicialmente, medimos uma série de frequências de linhas IVL préviamente conhecidas para checar a precisão da técnica, os equipamentos e o arranjo experimental empregado. Nestas medidas procuramos explorar a versatilidade do diodo MIM como elemento misturador e gerador de harmônicos. Neste sentido, adição de radiação de microonda ao diodo assim como batimento de ordens superiores foram testados.

Para o sucesso da medida direta de frequência através da detecção heterodina é necessário considerar uma série de cuidados e etapas. Primeiro, com o comprimento da antena e perfil da ponta estabelecidos, faz-se o contato pontual entre o filamento de tungstênio e a camada de óxido de níquel observando o sinal não linear da junção (parabólico) no osciloscópio. A impedância da junção pode também ser monitorada por um Ohmímetro de baixa potência para valores entre 300 e 600 Ω. Esta é a faixa ideal para a atividade do diodo como misturador e gerador de harmônicos. Em seguida, o diodo é cuidadosamente posicionado no foco do espelho parabólico para detecção das radiações IVL. Isto é conseguido observando-se em um osciloscópio o máximo sinal retificado

gerado no diodo , para cada linha IVL. Nas medidas efetuadas este sinal está na faixa de 10 a 100 μV. Máximos valores para o sinal retificado são obtidos para linhas IVL com polarização relativa paralela [3.38,3.25]. Seu valor cresce fortemente com o aumento da impedância da junção ($R \to \infty \Rightarrow$ contato aberto). Todavia, para valores grandes de impedância o diodo é ineficiente como misturador e gerador de harmônicos. Com o diodo corretamente alinhado, as radiações são focalizadas simultâneamente sobre ele.

A próxima etapa é a localização do sinal de batimento no analisador de espectro. Isto é facilitado se o comprimento de onda da linha de frequência incógnita foi medido com boa precisão, principalmente se este for pequeno (aqui vale a relação $\delta\lambda = (-c)/\nu^2\delta\nu$)[9]. Estima-se o valor da frequência do batimento através de $c = \lambda\nu$ e ajusta-se esta frequência como central no analisador de espectro. Ajusta-se um *intervalo* em torno desta frequência (da ordem de 10 MHz) para facilitar a identificação do sinal de batimento. O analisador de espectro usado neste trabalho apresenta funções particulares que facilitam a localização e caracterização do sinal de batimento que mencionaremos adiante. Se o sinal de batimento não é identificado na região ajustada, deve-se tentar uma região com *intervalo* maior. Neste trabalho obtivemos para a intensidade do sinal de batimento valores entre -70 dBm e - 40 dBm.

Na Tabela 3.1 apresentamos as medidas preliminares realizadas dispostas em ordem crescente de comprimento de onda. Nas colunas de 1 a 3 estão as características da linha de frequência assumida como incógnita. Na primeira coluna está seu comprimento de onda[10], na segunda o meio ativo laser e na terceira a linha do laser de CO_2 usada como excitação. Nas colunas de 4 a 6 estão as características da linha de frequência adotada como referência. Na quarta coluna está o meio ativo, na quinta a linha de bombeamento do CO_2 e na sexta a frequência de referência de acordo com a literatura [3.19]. Finalmente, nas outras duas colunas temos os resultados das medidas de frequências realizadas. Na sétima coluna temos as frequências medidas e na última a diferença entre este valor e o valor conhecido tomado inicialmente como incógnito. Para determinar o valor da frequência incógnita, medimos a frequência do batimento (ν_B) diretamente no analisador de espectro, determinamos seu sinal e assim a calculamos através da equação (3) do ítem 3.2 deste capítulo (considerar o valor da frequência de microonda - ν_M - se utilizada). O sinal do batimento é determinado através da variação do comprimento da cavidade IVL de referência e observação do comportamento da frequência de batimento Dessa forma, adotaremos a seguinte nomenclatura para classificá-lo: Batimento **negativo** quando seu valor deverá ser **subtraído** da frequência de referência e de batimento **positivo** quando seu valor deverá ser **somado** à ela. Notamos que a diferença entre a frequência medida neste trabalho e o valor apresentado na literatura é sempre menor que 1 MHz, exceto para a linha de 170 μm. Neste caso, a diferença atinge 1.8 MHz todavia, trata-se de um batimento de ordem superior (3ª ordem) com a imprecisão para o segundo harmônico consequentemente maior que a da fundamental. Podemos assumir que a precisão das medidas de frequências é afetada fundamentalmente pela incerteza na sintonização de cada cavidade exatamente no centro da curva de ganho da linha IVL. Para minimizar esta incerteza, várias medidas são realizadas para posições diferentes de

[9]Por exemplo, se $\lambda = 100$ μm com $\delta\lambda = \pm 1$ μm $\Rightarrow \delta\nu = \pm 30$ GHz.

[10]Este valor é obtido de $\lambda = c/\nu$ após a medida da frequência com c = 299 792 458 m/s.

máxima intensidade da linha IVL para cada cavidade. Assim, o valor final da frequência de batimento, consequentemente da frequência incógnita, é determinado pela média aritmética das várias medidas efetuadas. Cada medida efetuada é ainda resultado da média de pelo menos 100 amostragens no analisador de espectro. Além disso, a correta localização e consequente medida do sinal de batimento é conseguida através do uso da função *peak finder* do analisador de espectro usado neste experimento. Outro fator importante a considerar , além da incerteza da frequência adotada como referência, para a estimativa do erro das medidas é a largura do batimento. Medimos a largura de vários batimentos resultando o valor médio de 50 kHz, ou seja, este erro é menor que o associado à localização do máximo da curva de ganho das linhas. Assim, o erro total assumido em nossas medidas não ultrapassa ± 2 MHz.

Tabela 3.1 - Medidas de frequências de linhas laser IVL para aferir sistema.

Frequência Incógnita			Frequência Referência			Resultados	
λ (μm)	Molécula Incógnita	Linha CO_2	Molécula Referência	Linha CO_2	Freq.Ref.* (MHz)	Freq. Med. (MHz)	Δυ (MHz)
119.006	$^{13}CD_3OH$	10 P42	CH_3OH	9 P36	2,522,782.6#	2,519,122.5	0.5
170.576	CH_3OH	9 P36	$^{13}CD_3OH$	10 P16	880,120.4	1,757,528.1	1.8
251.140	CH_3OH	10 R38	CH_3OH	10 R34	1,195,433.9	1,193,726.5	0.8
340.627	$^{13}CD_3OH$	10 P16	$^{13}CH_3OH$	9 P22	884,438.1	880,119.7	0.7
469.023	CH_3OH	10 R38	$^{13}CD_3OH$	10 R26	639,264.6	639,185.1	0.5

* Ref [3.19]
\# Ref [3.39]

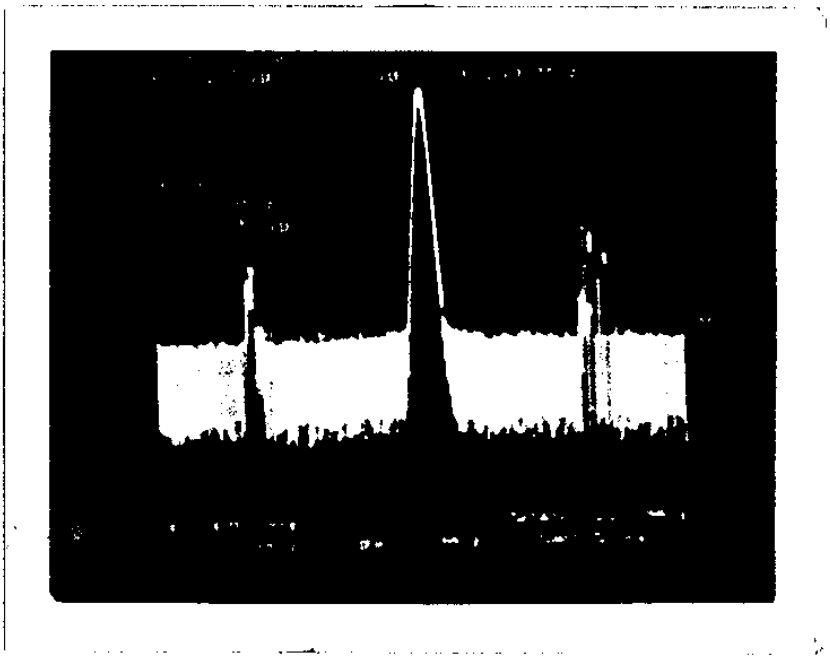
Medimos também a frequência de sintonização de cada cavidade IVL. O resultado está indicado em cada mistura por Δν. Para isto, uma das cavidades é mantida fixa na sintonização de máxima intensidade da linha IVL enquanto a outra é ajustada em torno da melhor intensidade do sinal de batimento. Podemos afirmar que a sintonização das linhas IVL usadas para os batimentos é em média de 4 MHz.

Observações sistemáticas foram realizadas em outros experimentos no sentido de verificar *shifts* de frequência do batimento com a frequência de excitação para as cavidades IVL fixas em máxima intensidade [3.21]. Não foi observado qualquer efeito considerável na frequência do batimento. Além disso, experimentos com a emissão de 170 μm (CH_3OH/9P36) e considerações teóricas foram também realizados na tentativa de detectar possíveis *shifts* de frequência da linha IVL com a pressão do meio ativo. Resultados discrepantes foram obtidos o que sugeriu repetição de alguns experimentos [3.40;3.41]. Estes novos experimentos acrescido de considerações teóricas não mostraram qualquer *shift* por pressão na faixa de operação do laser IVL [3.42].

A seguir, comentaremos os aspectos relevantes considerados e obtidos para particulares misturas de radiações no diodo.

1- Mistura de lasers de CO_2:

Para testar o desempenho do diodo MIM como misturador de radiações de alta frequência, fizemos uma mistura envolvendo os lasers de CO_2 sintonizados na mesma linha (no caso 9 P36). Mantendo um laser fixo e varrendo o outro, através do PZT, observamos sinal de batimento gerado no diodo também variar. As radiações (aproximadamente 10 mW de cada laser para evitar danos na junção) foram focalizadas no diodo pelo espelho parabólico. O valor do sinal retificado no diodo é da ordem de 20 μV para cada laser e o batimento gerado é de -63 dBm. Na fotografia 3.5 visualizamos este batimento. Esta foi a primeira mistura realizada neste experimento para verificar o desempenho do diodo MIM como elemento misturador de radiação. Ela foi escolhida dada a intensidade suficientemente alta dos lasers de CO_2 que contribui para se obter sinal de batimento. Seu êxito nos motivou para realizar a mistura de linhas IVL.



Fotografia 3.5 - Sinal de batimento entre lasers de CO_2 em 31.3 MHz.

2- Mistura de linhas IVL de frequências próximas de 1.8 THz:

Esta mistura está esquematizada na figura 3.7. As características da linha de frequência incógnita são: comprimento de onda de 162.2 μm (1848.2888 GHz), *offset* +80 MHz, polarização relativa paralela e intensidade " média ". O sinal retificado gerado no diodo associado a esta linha foi de 6 μV. A frequência de referência escolhida para o batimento foi de 1838.8393 GHz, *offset* +27 MHz, polarização relativa paralela, e intensidade " forte ". Seu sinal retificado no diodo foi de 60 μV. O batimento foi observado positivo em 5.9999 ± 0.0007 GHz e intensidade em torno de -50 dBm. Assim, a frequência incógnita foi determinada em 1844.8393 GHz e por conseguinte comprimento de onda de 162.503 μm. É interessante notar a diferença entre o valor medido da frequência e o inicialmente calculado ($\Delta\nu$ = 3.45 GHz). Daí a necessidade da medida do comprimento de onda ser o mais precisa possível. Na figura 3.7 indicamos também o valor da sintonização de cada linha laser.

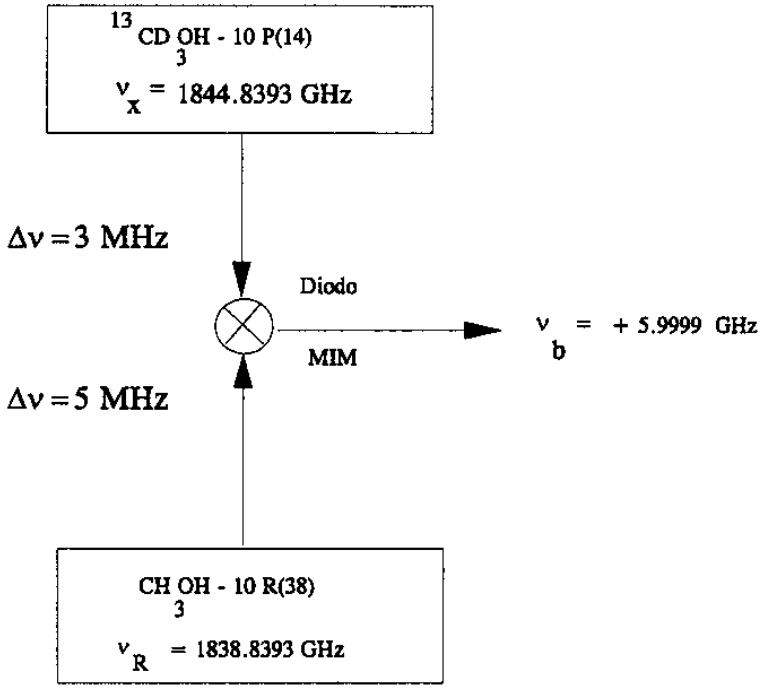
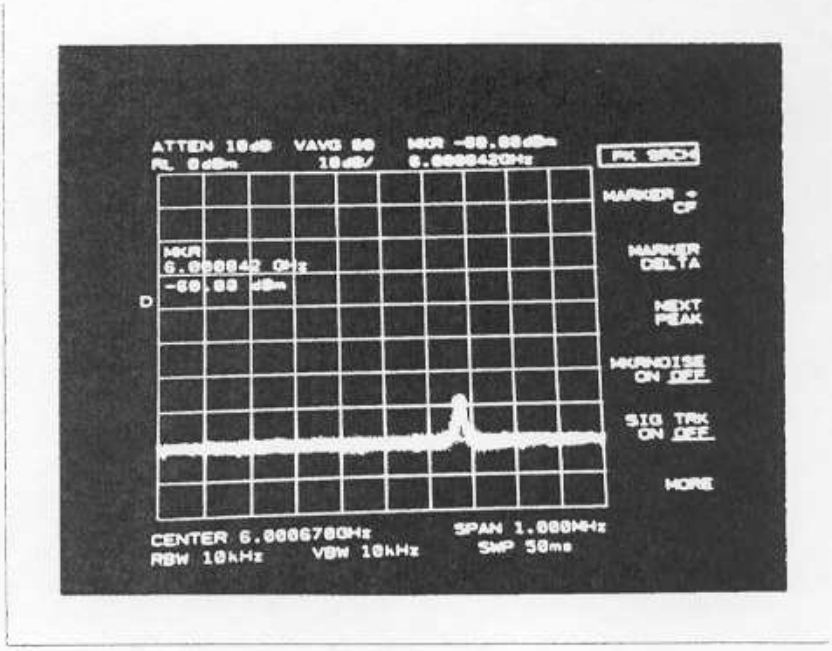


Figura 3.7 - Esquema da mistura de lasers IVL.

A fotografia 3.6 mostra o batimento observado no analisador de espectro ajustado para *intervalo* 1.0 MHz. Medimos também a largura deste batimento resultando em 50 kHz.



Fotografia 3.6- Sinal de batimento observado no analisador de espectro.

3- Batimento com uso adicional de radiação de microonda.

Com o intuíto de caracterizar misturas com acoplamento adicional de radiação de microonda no diodo, repetimos a mistura anterior. Usamos um particular conector[11] para acoplar a microonda no diodo. A frequência da radiação de microonda foi fixada em 4.0000 GHz e intensidade em torno de -60 dBm. Na figura 3.8 está esquematicamente representado este batimento indicando também a sintonização de cada linha IVL. Para as mesmas intensidades anteriores (6 μV e 60 μV) o batimento foi observado positivo em 1.9986 $\pm$ 0.0001 GHz com intensidade -68 dBm. Assim, a frequência incógnita foi determinada em 1844.8379 GHz (erro relativo de 7 x 10^{-7} do valor medido anteriormente).

[11]Omni Spectra: FSC 16179: 2047.

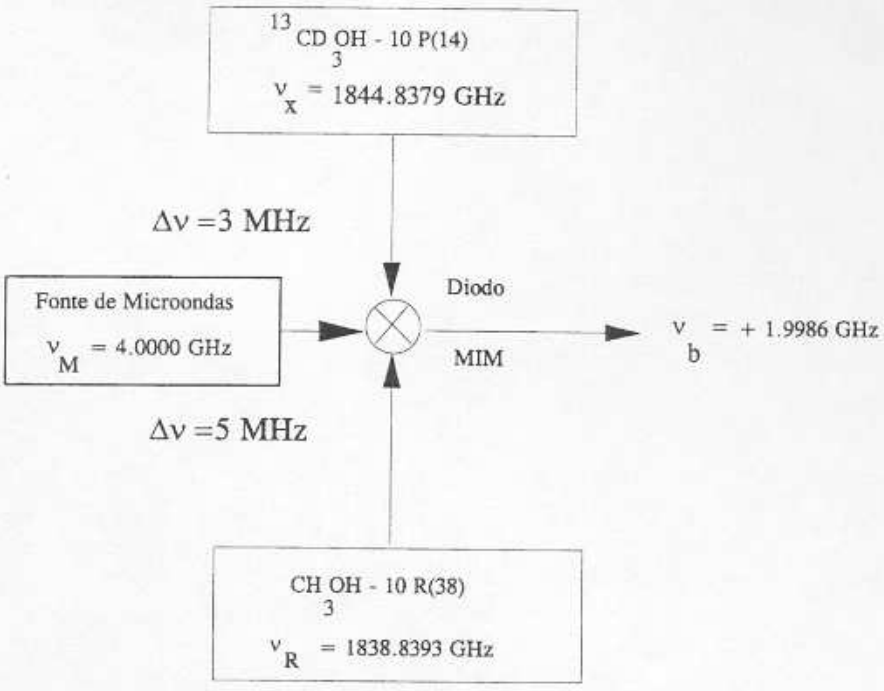
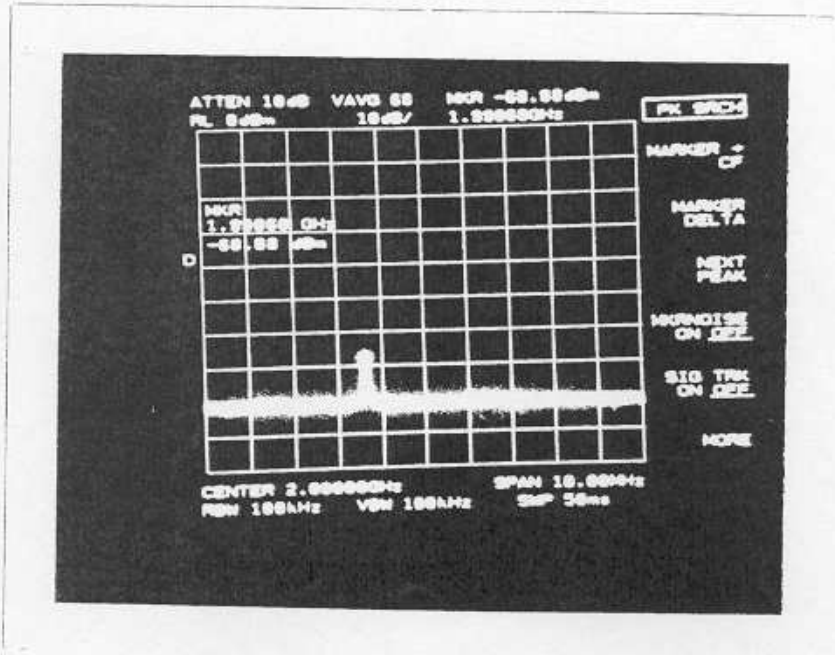


Figura 3.8 - Esquema da mistura efetuada . Intensidade da microonda -60 dBm.

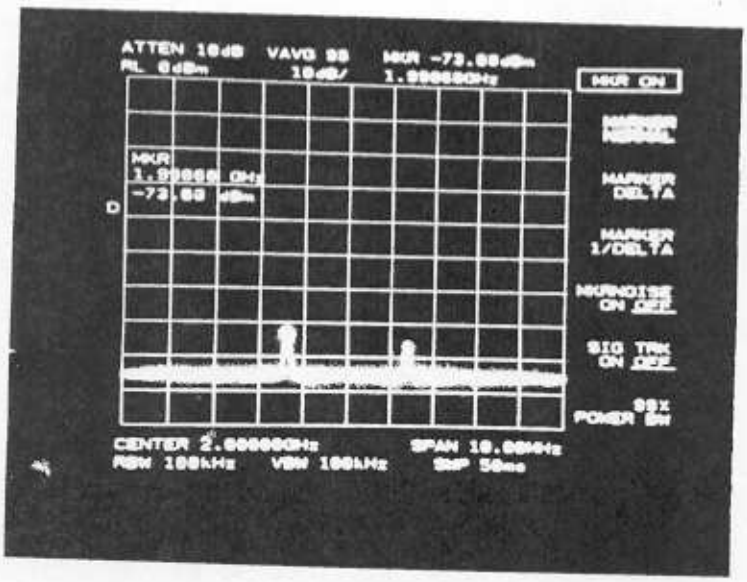
A fotografia 3.7 mostra o batimento observado no analisador de espectro.



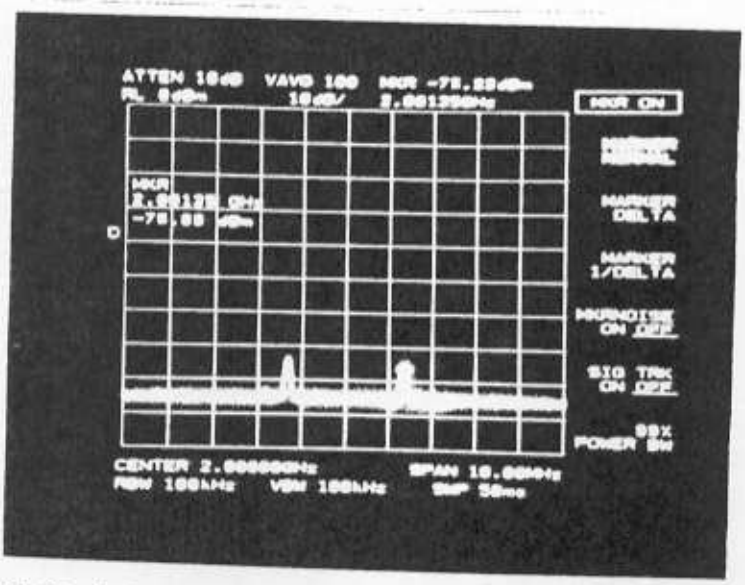
Fotografia 3.7- Sinal de batimento observado no analisador de espectro.

Nesta mistura observamos uma situação diferente até então que nos despertou atenção especial. Para intensidades maiores da radiação de microonda (≈ + 10dBm)

acoplada no diodo, surge outro sinal no analisador próximo ao observado anteriormente. Podemos observar estes sinais, de intensidade da ordem de -73 dBm, nas fotografias 3.8 e 3.9 onde o centro da frequência é fixado em 2.0000 GHz e *intervalo* de 10 MHz.. Na foto 3.8 medimos o de menor frequência em 1.99860 GHz enquanto na foto 3.9 medimos o outro em 2.00135 GHz ,ou seja, $\Delta\nu$ = 2.75 MHz. Concluimos que o sinal de menor frequência continue sendo devido ao batimento entre os lasers IVL e a microonda enquanto o novo sinal (2.00135 GHz) é um sub-harmônico da microonda, já que a frequência fundamental está sintonizada em 4.0000 GHz. Assim, nesta mistura demonstramos também a capacidade do diodo MIM em gerar harmônicos o que torna a técnica heterodina mais abrangente.



Fotografia 3.8- Sinal observado no analisador de espectro em ν = 1.99860 GHz



Fotografia 3.9- Sinal observado no analisador de espectro em ν = 2.00135 GHz

4- Mistura de terceira ordem entre lasers IVL.

Afim de melhor caracterizar o diodo como gerador de harmônicos e demonstrar a versatilidade da técnica de detecção heterodina para medidas de frequências, realizamos uma mistura de 3ª ordem com duas linhas laser IVL (harmônico fundamental de uma com o segundo harmônico da outra). Foram escolhidas as linhas de frequências medidas préviamente em 1757.5263 GHz (CH_3OH) e 880.1204 GHz ($^{13}CD_3OH$). Esta última foi adotada como frequência de referência neste experimento. O sinal retificado gerado no diodo foi de 15 μV e 20 μV respectivamente para a frequência incógnita e referência. O batimento foi observado negativo em 2.7126 ± 0.0008 GHz com intensidade de - 66 dBm. Com isto, a frequência incógnita foi determinada em 1757.5281 GHz. A diferença entre a frequência medida e o valor conhecido préviamente é de 1.80 MHz, ou seja, erro relativo de $1x10^{-6}$. Na figura 3.9 esquematizamos este batimento indicando a sintonização de cada linha enquanto na fotografia 3.10 visualizamos o sinal de batimento observado no analisador de espectro.

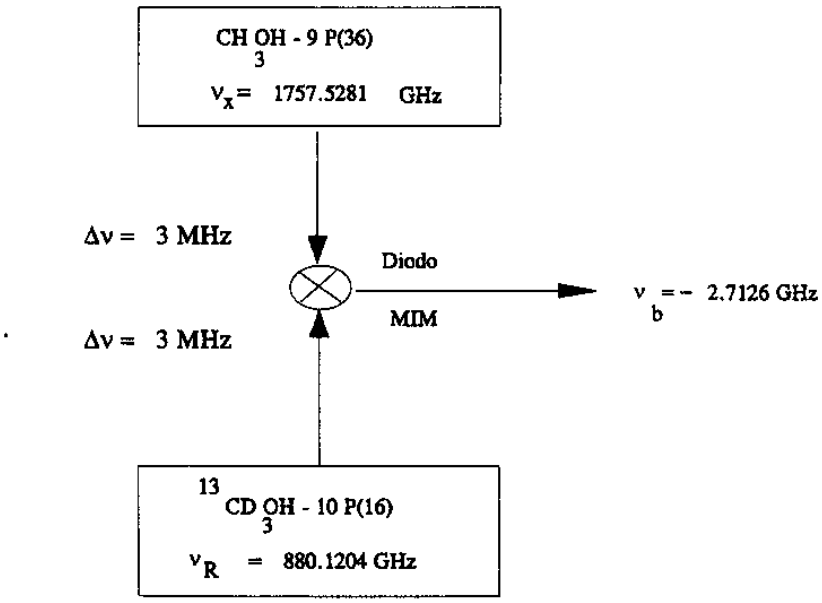
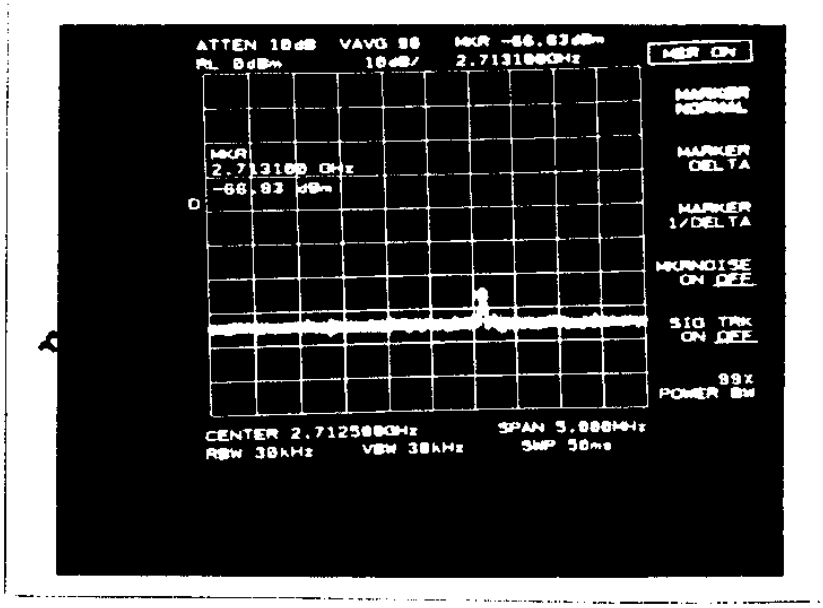


Figura 3.9 - Esquema da mistura de 3ª ordem entre linhas laser IVL.



Fotografia 3.10- Sinal de batimento de 3ª ordem observado no analisador de espectro. ν_b = 2.713100 GHz.

5- Mistura de novas linhas IVL do $^{13}CD_3OD$ excitadas pela 10 P(14):

Identificamos neste trabalho, conforme analisado no capítulo 1, duas novas linhas laser IVL geradas pela espécie $^{13}CD_3OD$ no *offset* -75 MHz excitadas pela linha 10 P(14) do laser de CO_2. Primeiramente, consideramos a medida da frequência da linha com comprimento de onda medido em aproximadamente 192 μm dado sua possível aplicação na interrogação da transição de referência do relógio de Ca (transição do Ca $^3P_0 \rightarrow {}^3P_1$ em ν = 1565.6330.0 MHz 191.7285 μm) [3.12]. Além disso, a medida da frequência da outra linha (343.4 μm) também seria importante para uma possível proposta de *assignment* das transições envolvidas no ciclo laser (elas possuem nível laser superior comum). Na figura 3.10 esquematizamos a mistura envolvendo a linha de 192 μm (1561.4191 GHz) do $^{13}CD_3OD$ de *offset* -75 MHz, intensidade relativa forte e polarização relativa paralela. Usamos como frequência de referência a linha de 1564.5187 GHz do CH_3OH de *offset* +23 MHz, intensidade relativa forte e polarização relativa paralela. Os sinais retificados no diodo foram de 10μV e 4 μV respectivamente para a frequência incógnita e referência. Observamos o batimento negativo em 9.94885 ± 0.0005 GHz constituindo-se no maior batimento medido neste experimento. Assim, determinamos a frequência incógnita em 1554.5699 GHz e por conseguinte

calculamos o comprimento de onda em 192.84592 μm. Este valor de frequência é muito distante daquele de interesse para fins metrológicos impossibilitando seu uso no experimento mencionado.

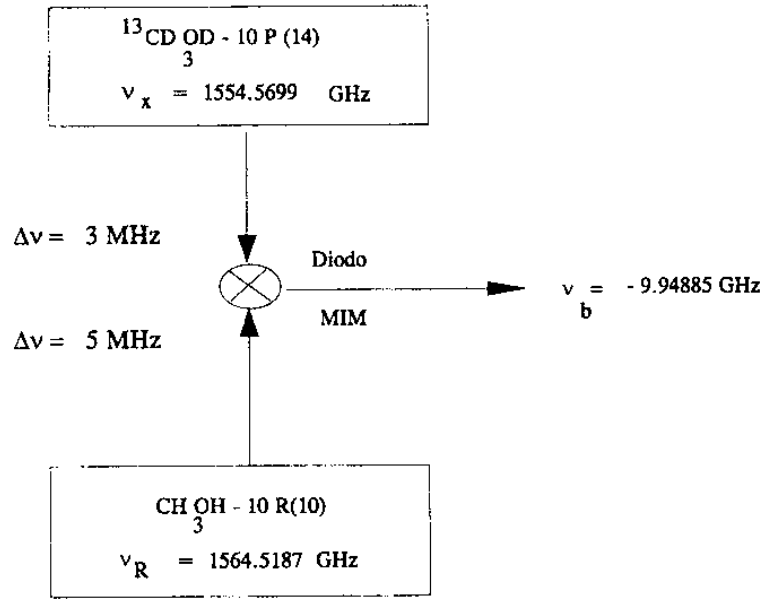
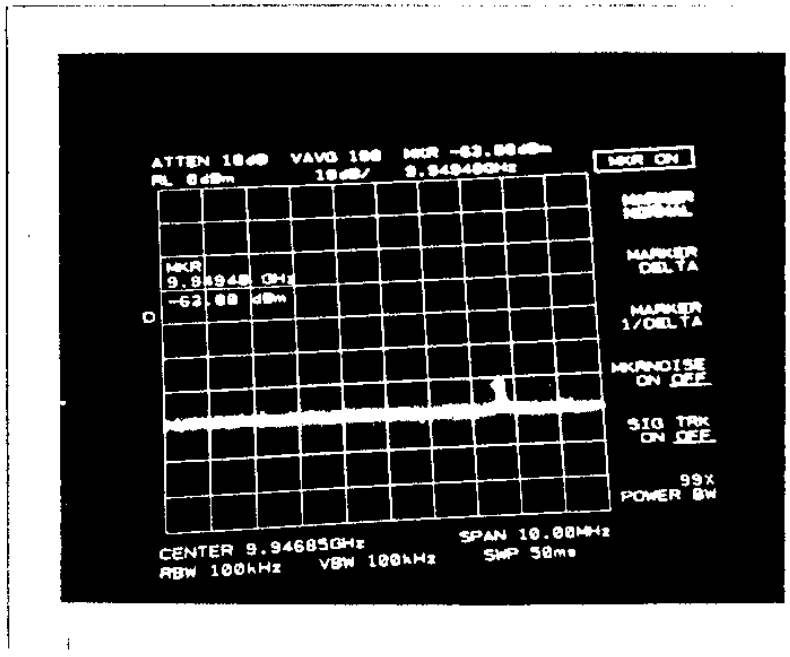


Figura 3.10- Esquema da mistura entre linhas laser IVL.

Na fotografia 3.11 visualizamos o sinal de batimento observado no analisador de espectro.



Fotografia 3.11- Sinal de batimento observado no analisador de espectro.

Na figura 3.11, esquematizamos a mistura envolvendo a linha de comprimento 343.4 μm (873.0124 GHz), *offset* -75 MHz, intensidade relativa média e polarização relativa perpendicular. A sintonização de cada linha também é indicada. Usamos como frequência de referência a linha de 880.1204 GHz do $^{13}CD_3OH$, *offset* -17 MHz, intensidade relativa forte e polarização relativa paralela. Observamos o batimento negativo em 6.6729 ± 0.0003 GHz. e assim determinamos a frequência incógnita em 873.4474 GHz. O comprimento de onda calculado é 343.2289 μm. Usamos também nesta mistura radiação de microondas de frequência próxima de 10.0000 GHz. O valor do batimento observado dessa forma continua, em boa aproximação, ao mencionado anteriormente.

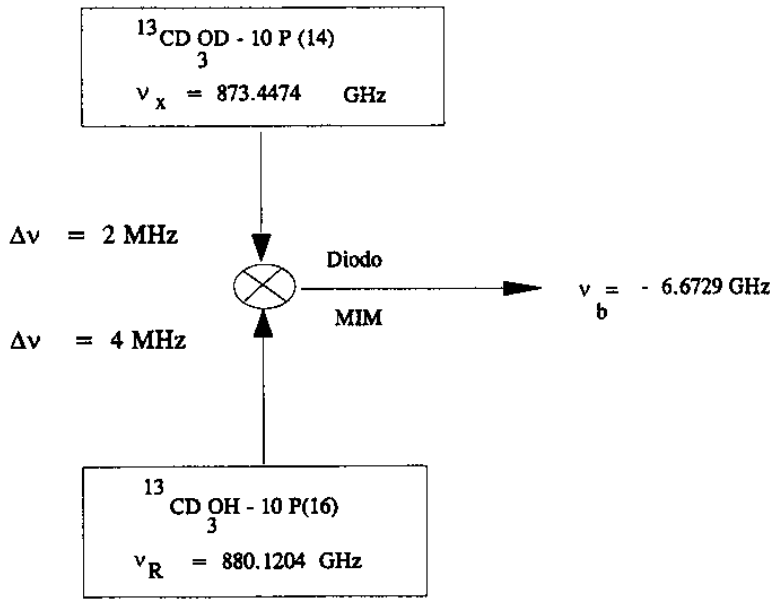
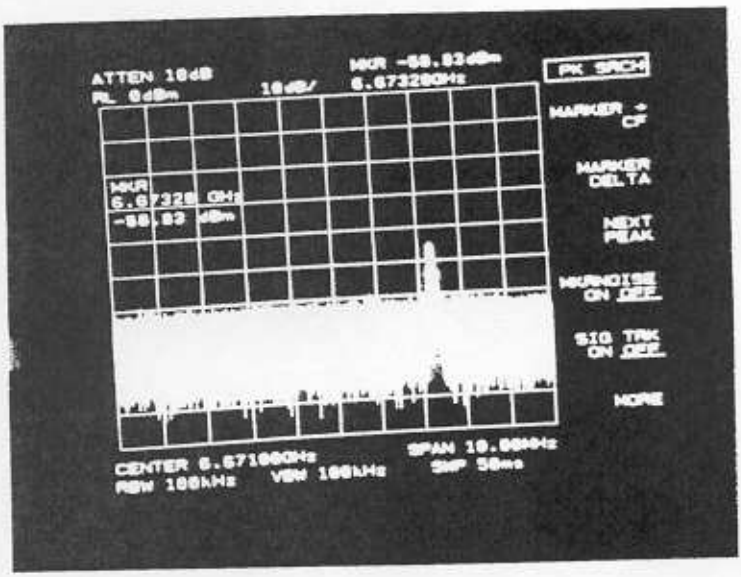


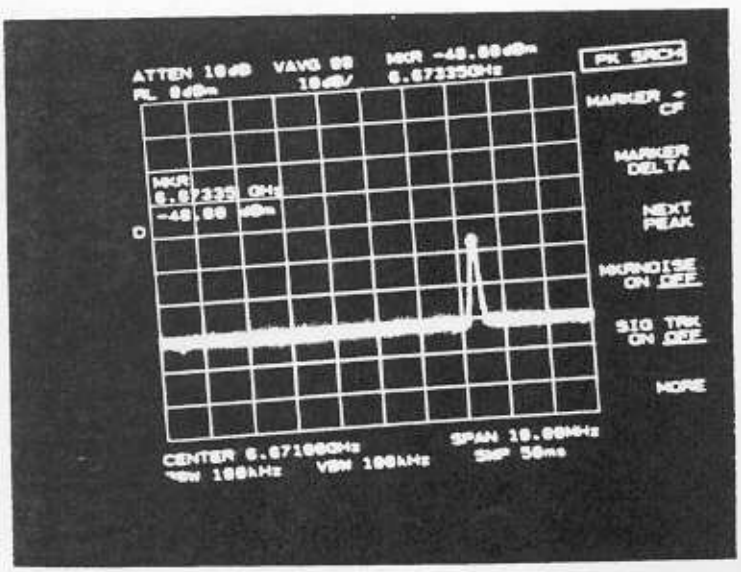
Figura 3.11- Esquema da mistura entre linhas laser IVL.

Nas fotografias 3.12 visualizamos o sinal de batimento. Nestas fotos podemos comprovar a versatilidade do analisador empregado neste experimento e o uso da função *average*. Em **(a)** o analisador está ajustado para leitura simples, ou seja, em apenas uma varredura é indicado o valor do sinal através do *peak finder* (isto é representado na foto por MKR - *marker*). Neste caso o valor foi de 6.67328 GHz e intensidade em torno de -59 dBm. Em **(b)** ajustamos o analizador para medir o sinal de batimento após efetuar a média dos valores obtidos em 88 varreduras (VAVG 88 - no centro superior da foto). Notamos uma sensível melhora na razão sinal ruído e o valor obtido de 6.67335 GHz com intensidade de -48 dBm.

Medimos também a largura deste batimento obtendo o valor de 50 kHz, da mesma ordem que os anteriores.

a





Fotografia 3.12- Sinal de batimento observado no analisador de espectro.
***(a)** medida simples ; **(b)** ajustado o average do analisador .*

6) Mistura entre linhas de frequências próximas a 1.5 THz:

Nesta mistura utilizamos as linhas de 195.85 μm do CD_3OD (frequência calculada 1530.7248 GHz, -90 MHz de *offset*, intensidade relativa forte e polarização relativa perpendicular) e frequência de referência em 1521.4309 GHz do $^{13}CD_3OH$ (λ = 197.0464 μm, -30 MHz de *offset*, muito forte de intensidade relativa e polarização relativa perpendicular). Os linhas focalizadas no diodo geraram individualmente 15 μV de sinal retificado. Por sua vez, a intensidade de -50 dBm do sinal de batimento foi obtido. Representamos esta mistura na figura 3.12 e visualizamos o sinal de batimento na fotografia 3.13. O sinal de batimento é positivo em 9.6129 ± 0.0006 GHz e assim determinamos a frequência incógnita em 1531.0438 GHz. Para o comprimento de onda calculamos 195.8092 μm.

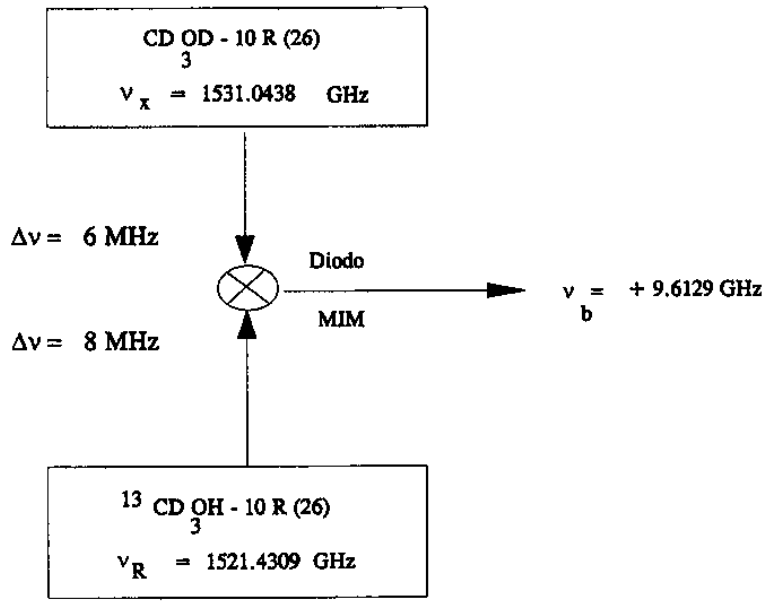


Figura 3.12 - Esquema de mistura entre linhas laser IVL.

Fotografia 3.13- Sinal de batimento observado no analisador de espectro.

7- Mistura de linhas IVL de frequências próximas a 0.6 THz:

Representamos na figura 3.13 a mistura entre as linhas laser IVL de 464.7 μm do $^{13}CD_3OD$ (645.1312 GHz) e a adotada como referência de 639.2646 GHz do $^{13}CD_3OH$. O sinal retificado no diodo foi de 8 μV e 15 μV respectivamente para a frequência incógnita e de referência. Observamos o batimento positivo em 6.2084 ± 0.0008 GHz e intensidade de -50 dBm. Assim, calculamos o valor da frequência incógnita em 645.4731 GHz . Esta é a menor frequência ***nova*** medida neste trabalho. O sinal de batimento observado no analisador de espectro pode ser visualizado na fotografia 3.14. Vale ressaltar a largura do batimento em 50 kHz, novamente da mesma ordem dos valores anteriores.

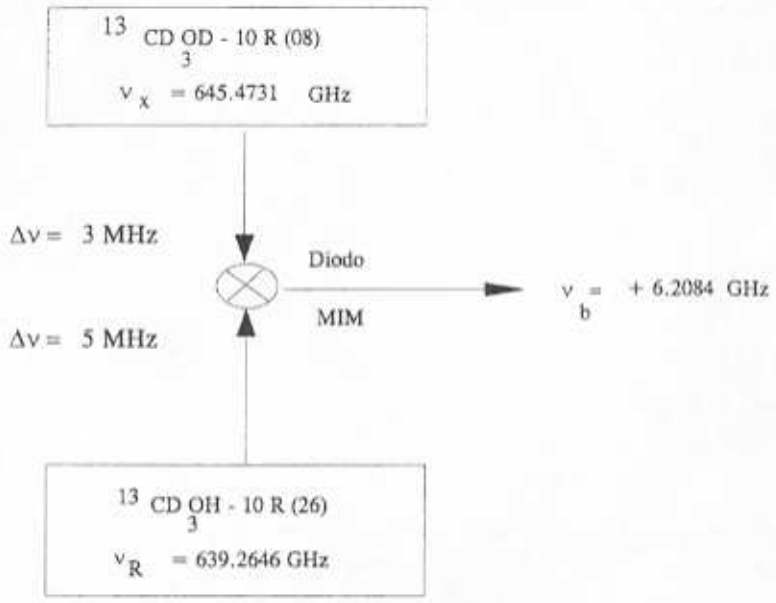
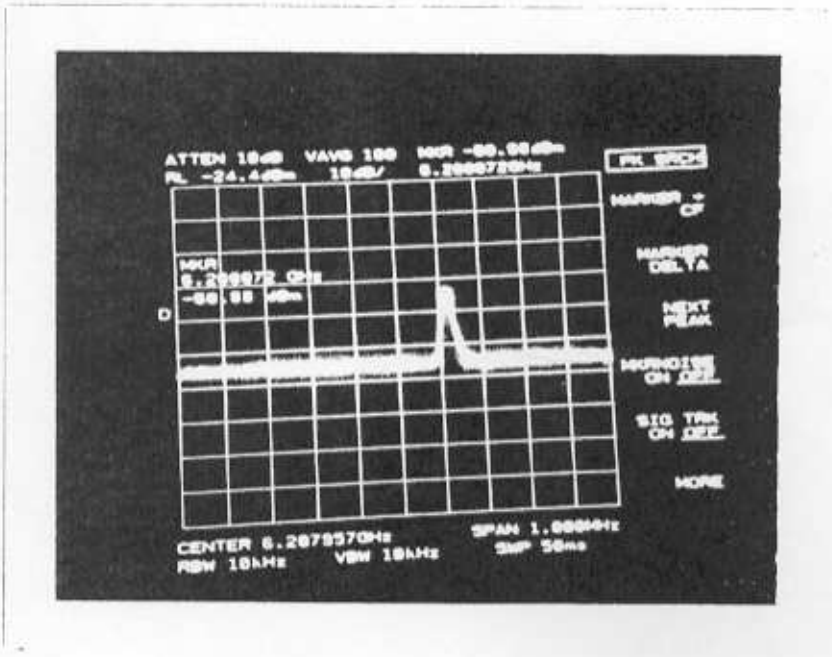


Figura 3.13 - Esquema da mistura entre linhas laser IVL.



Fotografia 3.14- Sinal de batimento observado no analisador de espectro.

8- Mistura de linhas IVL de frequências próximas a 2.5 THz:

Esta mistura demonstra também a versatilidade da técnica de detecção heterodina para medidas de frequência num ampla faixa espectral. Esquematizamos na figura 3.14 a mistura das linhas de frequências conhecidas em 2519.1220 GHz do $^{13}CD_3OH$, (polarização relativa paralela e intensidade relativa forte) e 2522.7816 GHz do CH_3OH (maior intensidade dentre as linhas IVL conhecidas, polarização relativa perpendicular). A segunda frequência foi adotada como referência neste experimento. O sinal retificado no diodo foi de 25 μV e 10 μV respectivamente para as frequências incognita e referência. Observamos o batimento negativo em 3.6601 ± 0.0007 GHz e intensidade de -69 dBm conforme visualizamos na fotografia 3.15. A frequência incógnita assim calculada foi de 2519.1215 GHz (erro relativo a medida conhecida de $2x10^{-7}$). Este foi o maior valor de frequência de linha laser IVL medida neste experimento .

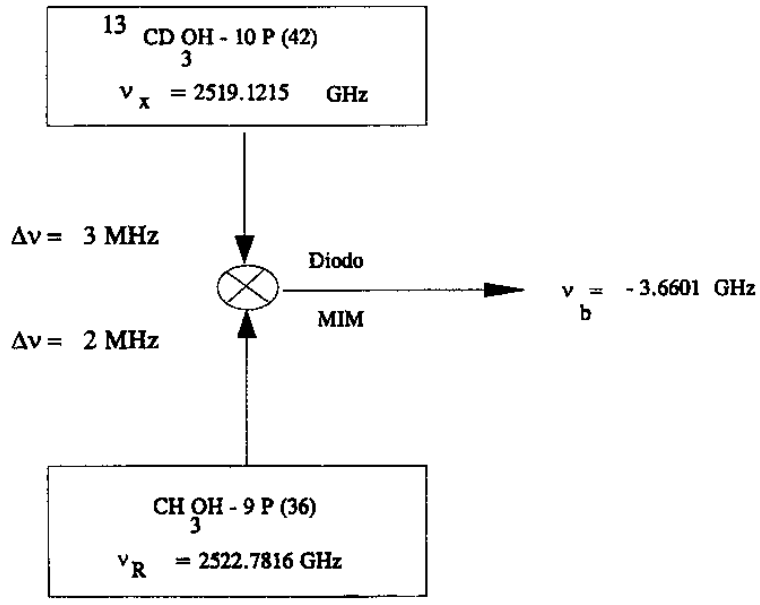
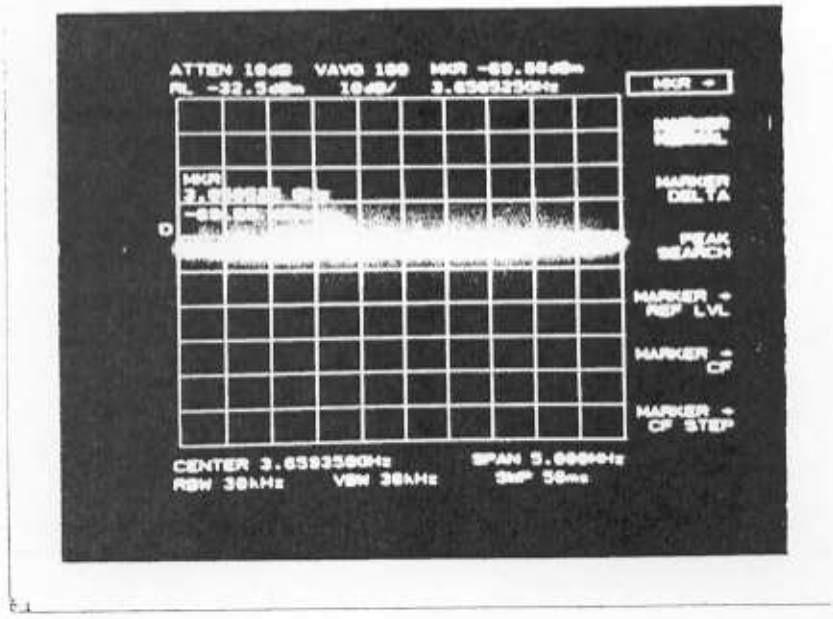


Figura 3.14 - Esquema da mistura entre linhas laser IVL.



Fotografia 3.15- Sinal de batimento observado no analisador de espectro.

Resumimos na Tabela 3.2 as medidas de frequências novas de linhas laser IVL realizadas neste trabalho. Nas quatro primeiras colunas estão as características da linha IVL de frequência a ser medida. Na primeira coluna indicamos o comprimento de onda calculado a partir da medida da frequência ($c = \lambda\nu$). Na segunda temos o meio ativo da linha incógnita, na terceira a linha de excitação do CO_2 e na quarta a frequência de *offset*. Vale destacar, a escolha de linhas de grande *offset* (não excitadas por lasers convencionais). Nas próximas três colunas indicamos as características da frequência de referência. Na penúltima coluna indicamos o valor medido para a frequência e na última indicamos a dispersão desta medida calculada como:

$$\sigma = \frac{\sqrt{\frac{\sum(\nu_i - \bar{\nu})^2}{n-1}}}{\bar{\nu}}$$

Tabela 3.2 - Novas medidas de frequências de linhas laser IVL.

Frequência Incógnita				Frequência Referência			Resultados	
λ (μm)	Molécula Incógnita	Linha CO_2	Offset (MHz)	Molécula Referência	Linha CO_2	Freq. Ref.[a] (MHz)	Freq. Mead. (MHz)	σ (10^{-7})
162.503	$^{13}CD_3OH$	10 P14	80	CH_3OH	10 R38	1,838,839.3	1,844,839.3	±4
192.846*	$^{13}CD_3OD$	10 P14	-75	CH_3OH	10 R10	1,564,518.7	1,554,569.9	±3
195.809	CD_3OD	10 R26	-90	$^{13}CD_3OH$	10 R26	1,521,430.9	1,531,043.8	±4
343.229*	$^{13}CD_3OD$	10 P14	-75	$^{13}CD_3OH$	10 P16	880,120.4	873,447.4	±3
464.453	$^{13}CD_3OD$	10 R08	-15	$^{13}CD_3OH$	10 R26	639,264.6	645,473.7	±2

* - Novas linhas laser IVL ; **a** - Ref [3.19]

3.7 Conclusão

Realizamos experimentos de medidas diretas de frequências de linhas laser na região do IVL através da técnica de detecção heterodina com reprodutibilidade de 2 partes em 10^7. Um complexo sistema experimental formado por quatro lasers (dois de CO_2 e dois moleculares) mais o elemento não linear capaz de detectar, misturar e gerar harmônicos, foram completamente construídos e caracterizados nestes experimentos. O elemento não linear foi um diodo de contato de ponta do tipo Metal-Isolante-Metal (MIM). Sua versatilidade foi explorada e demonstrada nos experimentos.

A técnica consiste em focalizar radiações no IVL, de frequências próximas, no diodo MIM através de um espelho metálico parabólico. Após otimização do acoplamento das radiações no diodo, sinal de batimento é gerado por ele. Este sinal é amplificado (pré-amplificador de banda larga e baixo ruído) e enviado a um analisador de espectro (HP 8562A) para caracterização. Assim, conhecendo-se uma das frequências misturadas determina-se o valor da pretendida. Se a frequência do batimento estiver fora da faixa espectral do pré-amplificador usado, radiação de microonda pode ser adequadamente acoplada ao diodo e assim detectar o novo sinal de batimento. Intensidades de 100 mV e -50 dBm são frequentemente conseguidas para os sinais retificado no diodo e de batimento, respectivamente. Acreditamos que estes valores possam ser otimizados quando usarmos os lasers de bombeamento em regime pulsado afim de obter maior potência de pico para a excitação e consequentemente maior intensidade das emissões IVL a serem misturadas. Isto não foi explorado neste trabalho dado que os lasers, de características diferentes, operam conectados em paralelo na fonte de alta tensão dificultando o ajuste, para operação estável, das condições dos pulsos para cada laser.

Inicialmente, medimos a frequência de linhas IVL conhecidas com o intuíto de checar a eficiência dos equipamentos e arranjo experimental utilizados. Misturas particulares foram conseguidas e analisadas dentre as quais podemos destacar: mistura de 3° ordem (harmônico fundamental + 2° harmônico) de dois lasers no IVL, mistura de dois lasers de CO_2 levemente desintonizados, mistura de dois lasers no IVL e adicional radiação de microonda. Estes resultados preliminares foram cuidadosamente analisados e nos asseguram que a incerteza em novas medidas não ultrapassa $\pm$ 2 MHz. Esta incerteza é principalmente devido ao erro na sintonização das cavidades exatamente no centro da curva de ganho molecular. Para minimizar esta incerteza, várias medidas são efetuadas (em posições diferentes de cada cavidade) e calculado o valor médio. A sintonização de cada linha misturada está na faixa de 1 a 8 MHz e a largura do batimento próximo a 50 kHz. Dessa forma, medimos a frequência de linhas IVL na faixa de 600 GHz à 2.5 THz, das quais cinco são inéditas. Metanol e seus isótopos foram escolhidos para meio ativo laser.

Estes resultados, conseguidos pela primeira vez no Brasil, nos capacitam a realizar, num futuro próximo, medidas de frequências de linhas de interesse metrológico além de nos inserir num seleto grupo de laboratórios do mundo que realizam medidas deste tipo.

3.8 - Referências

3.1 H. Hellwig, K. M. Evenson, D. Wineland, " Time frequency and physical measurement ", in Physics Today, 22-30, Dec (1978).

3.2 V. P. Chebotavev: " Superhigh Resolution Spectroscopy in Lasers and Application" - W. O. N. Guimarães, G. T. Lin, A. Mooradian eds. Springer Verlag (1981).

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

3.4 K. M. Evenson, D. A. Jennings, F. R. Petersen, J. S. Wells: " Laser Frequency Measurements: a review, Limitations, Extension to 197 THz" in Laser Spectroscopy III - J. L. Hallan, eds Springer Verlag (1977).

3.5 K. M. Evenson, J. S. Wells, F. R. Petersen, B. L. Danielson, D. W.Day, R.L.Barger, J.L.Hall, " Speed of light from direct frequency and wavelength measurements of methane-stabilized laser ", Phys.Rev.Lett.**29**(19),1346-1349(1972).

3.6 S. R. Stein, " The design of atomic frequency standards and their performance in specific applications " Prog. Quantum Electron. **8**, 129-137 (1984).

3.7 L. Lewis: " Limitations of atomic beam frequency standards " Prog. Quantum Electron. **8**, 153-159 (1984).

3.8 C.R. Pollock, D. A. Jennings, F. R. Petersen, J. S. Wells, R. E. Drullinger, E.C. Beaty, K.M. Evenson, " Direct frequency measurements of transitions at 520 THz (576 nm) in iodine and 260 THz (1.15 μm) in neon ", Optics Letters **8**(3), 133-135(1983).

3.9 D. A. Jennings, C.R. Pollock, F. R. Petersen, R. E. Drullinger, K.M. Evenson, J.S. Wells, "Direct frequency measurements of the I_2-stabilized He-Ne 473 THz (633-nm) laser ", Optics Letters **8**(3), 136-138(1983).

3.10 T.Lin, Y.W. Liu, W.Y. Cheng, J.T. Shy, B.R. Jih, K. L. Ko, " Iodine-stabilized 543 nm HeNe lasers ", Opt. Commum. **107**, 389-394(1994).

3.11 F.Nez, M.D. Plimmer, S. Bourzeix, L. Julien, F. Biraben, R. Felder, Y. Millerioux, P. DE Natale " First Pure Frequency Measurement of an Optical Transition in Atomic Hydrogen: Better determination of the Rydberg Constant ," Europhys. Lett., **24**(8),635-640 (1993).

3.12 F. Strumia - in " Laser Science and technology ", A.N. Chester and S. Martellucci edts - Plenum Press, N.Y. 367-401(1988).

3.13 P.M. Palinchamnp " Frequency instability measurements of CH_3OH optically pumped laser at 70.5 and 118 μm ", IEEE Journ. Quantum Electronisc **QE 15**(9), 860-864(1979).

3.14 A. Onae, Y. Miki, T. Kurosawa, E. Sakuma, " Precise frequency measurement of a methyl alcohol optically pumped laser line at 4.25 THz ", Opt. Commum. **109,** 81-85(1994).

3.15 T.Y. Chang and Bridges " Laser action at 452, 496 and 541 μm in optically pumped CH_3F ", Opt. Comm. **1**(9), 423-426(1970).

3.16 D.J.E. Knight, P.T. Woods, "Application of nonlinear devices to optical frequency measurement ", J. Phys. E **9**, 898-916(1976).

3.17 F. R. Petersen, K.M. Evenson., D.A. Jennings, J. wells, K. Goto, J. Jimenez, " Far Infrared frequency synthesis with stabilized CO_2 lasers: Acurate measurements of water vapor and methyl alcohol laser frequencies " , IEEE Journ. Quantum Electronisc **QE 11**(10), 838-843(1975).

3.18 K.M. Evenson, D.A. Jennings, F.R. Petersen, " Tunable Far-infrared spectroscopy ", Appl. Phys. Lett. **44**(6), 576-578(1984).

3.19 M. Inguscio, G. Moruzzi, K.M. Evenson, D.A. Jennings " A review of frequency measurements of optically pumped lasers from 0.1 to 1.8 THz, " J. Appl. Phys. **60,** R 161-192(1986).

3.20 M. Inguscio, N. Ioli, A. Moretti, F. Strumia , 9th International Conference on IR and MMwaves, Takarazuka, Japan, October 22-26,1984, 47-48.

3.21 M. Inguscio, N. Ioli, A. Moretti, F. Strumia, F. D'Amato, " Heterodyne of optically pumped fir molecular lasers and direct frequency measurement of new lines ", Appl. Phys **B**40, 165-169(1986).

3.22 P.J. Epton, W.L. Wilson, Jr. , F. K. Tittel., T.A. Rabson, "Frequency measurement of formic acid laser 311 μm line ", Appl. Optics **18**(11), 1704-1705(1979).

3.23 M. Inguscio, N. Ioli, A. Moretti, D. Pereira, F. Strumia, G. Carelli, " Multiple lasers heterodyne in a point contact diode: response and frequency measurements ", 11th International Conference on IR and MMwaves, Pisa, Italy,(1986), 101-103.

3.24 K.M. Evenson, M. Inguscio, D.A. Jennings, " Point contact diode at laser frequencies", J. Appl. Phys. **57**(3),956-960(1985).

3.25 L.M. Matarrese, K.M. Evenson " Improved coupling to infrared whisker diodes by use of antenna theory ", Appl. Phys. Letters **17**(1), 8-10(1970).

3.26 J.W. Dees, " Detection and harmonic generation in the submillimeter wavelength region , " Microwave J., 48-55(1966).

3.27 L.O.Hocker, D.R. Sokoloff, V. Danue, A. Szoke, A. Javan, " Frequency Mixing in the infrared and Far-Infrared Using Metal-To-Metal Point Contact Diode, " *Appl. Phys. Letters* **12**(12), 401-402 (1968).

3.28 V. Daneu, D. Sokoloff, A. Sanches, A. Javan, " Extension fo laser harmonic-frequency mixing techeniques into the 9 μm region with an infrared metal-metal point contact diode " Appl. Phys. Letters **15**(12), 398-401(1969).

3.29 K.M. Evenson, D.A. Jennings, F.R. Petersen, J.S. Wells , " Laser frequency measurements: A review, limitations, extension to 197 THz (1.15 μm) " in Laser Spectroscopy III , edited by J.L. Hall, J.C. Carlsten , Springer, Berlin,(1977) 56-68.

3.30 H.U. Daniel, M. Steiner, H. Walther, " Response of Metal-Insulator-Metal point contact diodes to visible laser light ", Appl. Phys 25, 7-12(1981).

3.31 R.E Drullinger, K.M. Evenson, D.A. Jennings, F.R. Petersen, J.C. Bergquist, L. Burkins, H.U. Daniel " 2.5 THz frequency difference measurements in the visible using metal-insulator-metal diodes ", Appl. Phys. Lett. **42**(2), 137-138(1983).

3.32 A. Sanches, C.F. Davis , Jr.,, K.C. Liu, A. Javan, " The MOM tunneling diode: Theoretical estimate of its performance at microwave and infrared frequencies ", J. Appl. Phys. **49**,5270-5277(1978).

3.33 M. C. Hellmeister, D. Pereira, C. A. Ferrari, E. C. C. Vasconcellos, A. Scalabrin "Construção e caracterização de diodos de contato de ponta do tipo Metal-Isolante-Metal", Revista Brasileira de Física Aplicada e Instrumentação **4**(2), 133-156(1989).

3.34 G Carelli, M Inguscio, N. Ioli, A. Moretti, M. Prevedelli , F. Strumia, D. Pereira, " On the work mechanism of MIM point contact diodes ", Int. Jour. of Infrared and Millimeter Waves, **13**, 8, 1099(1992).

3.35 G.M. Elchinger, A. Sanches, C.F. Davis jr, A. Javan, " Mechanism of detection of radiation in a high-speed metal-metal oxide-metal junction in the visible region and ar longer wavelengths ", Jour. Appl. Phys. **47**(2) 591-594(1976).

3.36 G. Kramer, 2nd Frequency Standards and Metrology Symposium, Copper Mountain, 1986, Digest pp -496.

3.37 J. Stratton, Electromagnetic Theory (McGraw-Hill Book Co.,Inc, NY,1941).

3.38 B. L. Twu, S.E. Schwarz, " Mechanism and properties of point-contact metal-insulator-metal diode detector at 10.6 μm ", Applied Phys. Lett. **25**(10) 595-598(1974).

3.39 M.Inguscio, L.R. Zink, K.M. Evenson, D.A. Jennings, "Accurate frequency of 119 μm Methanol laser from tunable Far-Infrared absorption spectrocopy ", IEEE J. Quantum Electronics **QE-26,** 575-579 (1990).

3.40 N. Lawandy, G. Koepf, " Pressure shift in the 170 μm emission of the cw optically pumped CH_3OH ", Optics Letters **5**(9), 383-385(1980).

3.41 M. Inguscio, K. M. Evenson, " Pressure effects on the frequency of continuos wave optically pumped far-infrared lasers ", Optics Letters **9**(10), 443-444(1984).

3.42 G. Buffa, G. Moruzzi, O. Torrini " Pressure shift and broadening in CH_3OH: Effects relevant to lasing transitions ", Infrared Phys. **27**(6) 349-351(1987).

Conclusão

Realizamos experimentos de espectroscopia de alta resolução nas regiões do infravermelho (IV) e infravermelho longínquo (IVL). Usamos para isso, emissões lasers IVL geradas por moléculas do tipo metanol através do bombeamento óptico. Todo o instrumental necessário foi construído neste trabalho. Ele é constituído por dois laser de CO_2 em guia de onda, duas cavidades laser IVL do tipo Fabry-Perot: uma aberta e outra em guia de onda dielétrico ou híbrido (metal-dielétrico), duas celas fotoacústicas com eletrodos, suporte com ajuste fino para o diodo MIM. Estes equipamentos, otimizados durante os experimentos, se mostraram eficientes para este tipo de pesquisa.

Os experimentos foram basicamente divididos em três tipos: identificação de novas emissões laser IVL, estudo dos efeitos induzidos por campo elétrico uniforme nas transições de absorção IV e emissão IVL e medidas diretas de frequências de linhas laser IVL.

A identificação de novas linhas se baseou em informações de espectros de absorção à Transformada de Fourier e Fotoacústico. As linhas IVL observadas, entre 63.0 μm e 2615 μm, foram completamente caracterizadas segundo o comprimento de onda , polarização e intensidade relativas , pressão ótima de trabalho e *offset* da transição de absorção. O *offset* foi medido pela técnica do *Lamb-Dip Transferido.* Particularmente, duas destas linhas IVL identificadas eram previstas pela teoria.

Os efeitos de campo elétrico sobre as transições de absorção e emissão foram estudados respectivamente com uso de celas equipadas com eletrodos e cavidade IVL com guia de onda híbrido. O comportamento da transição de absorção na presença de campo foi descrito pelo efeito Hanle Não-Linear e Stark. Isto possibilitou avaliar a largura de linha homogênea, inomogênea e o parâmetro de saturação de particulares transições. Para emissões IVL particulares, na presença de campo crescente, notamos inicialmente um aumento da intensidade seguido de queda por conseguinte desdobramento em dois pacotes formados pelas componentes Stark. A análise deste comportamento, segundo o efeito Stark linear, possibilitou checar propostas de identificação dos níveis envolvidos na ação laser. Além disso, eles contribuem para novas propostas.

As medidas de frequências de linhas laser IVL foram realizadas pela técnica de detecção heterodina. Nesta técnica, emissões de frequências próximas - uma conhecida e a outra a determinar - são misturadas num diodo de contato de ponta do tipo MIM. Este diodo gera um sinal de batimento que é medido diretamente no analisador de espectro. As frequências novas medidas, com reprodutibilidade de 2 partes em 10^7, estão na faixa de 640 GHz à 1850 GHz.

Os resultados alcançados neste trabalho podem ser destacados sob dois aspectos: a- do ponto de vista instrumental, foi desenvolvido e testado um complexo sistema experimental capacitando o laboratório a realizar novos experimentos dentro de espectroscopia de alta resolução com interesse metrológico; b- Os dados conseguidos contribuem fortemente para o melhor entendimento da ação laser IVL e na caracterização espectrocópica de moléculas lasers ativas.

Apêndice A - Modelos Vibração-rotação e Vibro-roto-torsional para moléculas do tipo metanol.

Neste apêndice apresentaremos os modelos existentes para o cálculo do espectro de absorção IV e emissão IVL de moléculas do tipo metanol. Primeiro analisaremos o modelo *vibração-rotação* que permite determinar o número quântico J e os autovalores de energia dos multipletos princípais da banda de absorção do estiramento C-O. Para a determinação do número J com este modelo, necessitamos de um espectro experimental à Tranformada de Fourier e os parâmetros moleculares para os estados vibracionais fundamental e excitado.

Em seguida, analisaremos o modelo *vibro-roto-torcional* existente. O espectro calculado por este modelo permite a identificação completa dos números quânticos associados aos níveis de energia das transições de absorção IV e emissão IVL. Este modelo , desenvolvido durante vários anos , se constitue no mais completo para este tipo de análise.

Vale ressaltar que nos últimos anos vários trabalhos foram realizados pelo grupo de Lasers e Aplicações do IFGW-UNICAMP utilizando um programa computacional que gera o espectro calculado através deste modelo [A.1].

A1- Modelo de Vibração-Rotação

Neste modelo consideremos, em primeira aproximação, a Hamiltoniana de vibração-rotação de uma molécula tipo pião simétrico para o cálculo dos autovalores de energia. Assim, de acordo com [A.2] os autovalores de energia podem ser expressos por:

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

onde: O primeiro termo esta associado a vibração pura, o segundo e o quarto à rotação pura e os demais correspondem a termos de distorção centrífiga, associados ao movimento rotacional. As constantes A e B, denominadas constantes efetivas de rotação, são funções dos momentos de inércia da molécula. Os termos de distorção centrífuga são pequenos frente aos de rotação e vibração e podem, dependendo dos dados que se dispõem, ser desprezados. Assim, a expressão (1) pode ser reescrita como:

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

Usando esta expressão podemos calcular a frequência de uma transição envolvendo os níveis rotacionais (k'', J'') e (k', J') dos estados vibracionais inferior (v'') e superior (v') respectivamente, através da expressão:

$$hcv = E'_{vr} - E''_{vr} = \Delta E_{vibr} + B_{v'}J'(J'+1) - D_{v'}J'^2(J'+1)^2 + (A_{v'} - B_{v'})K'^2 - B_{v''}J''(J''+1) - D_{v''}J''^2(J''+1)^2 + (A_{v''} - B_{v''})K''^2 \quad (3)$$

Para uma transição de absorção entre os estados vibracionais fundamental e excitado de um molécula do tipo metanol (estiramento C-O), as regras de seleção são iguais as de uma banda paralela de um pião simétrico, ou seja: $\Delta J = -1, 0, +1$ (respectivamente ramos P, Q e R) e $\Delta K = 0$. Assim , como não há variação de K e a variação de A e B de um estado vibracional para outro ser pequena, podemos desprezar o coeficiente de K^2 na expressão 3. Assim, as frequências das transições pertencentes aos ramos P, Q e R são dadas por:

$$\nu_P = \nu_0 - (B_{v'} + B_{v''})J'' + (B_{v'} - B_{v''} - D_{v'} + D_{v''})J''^2 + 2(D_{v'} + D_{v''})J''^3 + (-D_{v'} + D_{v''})J''^4 \quad (4)$$

$$\nu_Q = \nu_0 \quad (5)$$

$$\nu_R = \nu_0 + (2B_{v'} - 4B_{v''}) + (3B_{v'} - B_{v''} - 12D_{v''})J'' + (B_{v'} - B_{v''} - 13D_{v'} + D_{v''})J''^2 + (-6D_{v'} + 2\Gamma_{v''})J''^3 + (-D_{v'} + D_{v''})J''^4 \quad (6)$$

onde ν_0 é a origem da banda Q.

Estas relações permitem calcular o número quântico J e os autovalores de energia dos multipletos principais da banda de absorção do estiramento C-O. Para isso, necessitamos de um espectro de absorção à Transformada de Fourier de baixa resolução e o conhecimento dos parâmetros moleculares para os estados vibracionais fundamental e excitado.

A2- Modelo de Vibro-Roto-Torsional

Para a completa identificação dos números quânticos associados aos níveis de energia das transições de absorção IV e emissão IVL é necessário usar outro modelo mais completo que o apresentado anteriormente. Este modelo, desenvolvido nos trabalhos finais de Lees e Baker [A.3] e principalmente por Kwan e Dennison [A.4], formam a base para a interpretação dos resultados de excitação óptica. Ele apresenta a energia, expressa em uma série de potências de $J(J+1)$, associada com a vibração da molécula (estiramento C-O), a rotação total da molécula e a rotação interna do grupo OH. Os coeficientes desta expansão dependem paramétricamente dos números quânticos ν, n, τ e K, dos momentos e produtos de inércia além da altura da barreira do potencial de impedimento da rotação interna.

Neste modelo, a molécula é considerada um pião rígido, simétrico, dividida em duas partes, que podem rodar entre si, representadas pelos grupos metílico e hidroxílico. A Hamiltoniana de ordem zero deste sistema é constituída de três termos associados aos movimentos de: rotação da molécula (H^0_{RS}), rotação interna impedida ou torção (H^0_T) e vibração pura (H^0_{vibra}). Os efeitos devido a assimetria da molécula e de distorção centrífuga associada a rotação interna, serão considerados posteriormente e tratados como pertubativos, assumindo as funções de onda de ordem zero como base para sua determinação.

Para escrever a Hamiltoniana total, um conveniente sistema de eixos deverá ser escolhido. O mais adequado é aquele onde: um eixo **a** coincide com o eixo de simetria do grupo metílico; um **b** no plano COH e um terceiro **c** perpendicular a este plano, conforme figura 1.1 do capítulo 1.

Os autovalores de energia da Hamiltoniana total são dados por:

$$H_T = H^0_{vibr} + H^0_{RS} + H^0_T + H'_{pert} \qquad (7)$$

$$E(n\tau K, J) = E^0_{vibr} + E^0_{RS} + E^0_T + E'_{pert} \quad (8)$$

onde :

1 - E^0_{vibr} $\Rightarrow$ Energia de vibração pura associada aos movimentos dos átomos da molécula dada por:

$$E^0_{vibr} = hc(v + \frac{1}{2})\nu_{vibr}$$

O número quântico vibracional v assume o valor zero para o estado vibracional fundamental e 1 para o excitado.

2 - E^0_{RS} $\Rightarrow$ Energia de um rotor simétrico rígido dada por:

$$\frac{E^0_{RS}}{hc} = \frac{1}{2}(B+C)J(J+1) + (A - \frac{B+C}{2})K^2 - D_{JJ}J^2(J+1)^2 -$$
$$D_{JK}J(J+1)K^2 - D_{KK}K^4$$

Onde J é o momento angular total e K sua componente no eixo de quase simetria da molécula, ou seja, eixo **a**. A, B, e C são constantes efetivas de rotação as quais são funções dos momentos e produtos de inércia da molécula [A.4]. Os termos D_{JJ}, D_{JK} e

D_{KK} são constantes de distorção centrífuga e podem ser consideradas constantes independentes do estado vibracional.

3 - E_T^0 $\Rightarrow$ Energia associada a torção, isto é, a rotação interna do grupo hidroxílico em relação ao metílico. Esta torção é impedida por uma barreira de potencial consequência de forças de longo alcance entre os átomos de hidrogênio do grupo hidroxílico e metílico. Ela pode ser expandido em uma série de *Fourier* em 3γ, onde γ representa o ângulo de rotação do grupo hidroxílico e aproximado por:

$$V_\gamma = V_3(1-\cos 3\gamma)$$

onde V_3 é a altura da barreira. Assim a energia torsional será dada por:

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

$\langle\ \rangle$ representa o valor médio, P_γ é o momento angular torcional canônicamente conjugado e, F é uma constante efetiva de rotação, que também é função dos tensores de inércia da molécula dado por:

$$F \cong \frac{I_{a1}+I_{a2}}{I_{a1}I_{a2}}\frac{\hbar^2}{2}$$

Aqui I_{a2} é o momento de inércia do grupo CH_3 e, $I_{a1} \equiv I_a - I_{a2}$

Os autovalores de E_T^0 dependem de três números quânticos *n*, τ e *K*, onde *n* mede a torção (este será simplesmente o número quântico vibracional de um oscilador de torção se a altura da barreira de potencial for infinita). O número τ assume três valores (1, 2 e 3) e esta associado à probabilidade finita de tunelamento através da barreira de potencial. *E, K* é a usual projeção do momento angular total da molécula sobre o eixo de quase simetria. Em geral, é conveniente denotar os estados pelas espécies do grupo C_3 (*A*, E_1 *e* E_2) e não pelo número quântico τ. A relação entre estas maneiras diferentes de denotar é dada por:

$$\tau + K = 3N \quad \Rightarrow \quad E_1$$

$$\tau + K = 3N + 1 \quad \Rightarrow \quad A$$

$$\tau + K = 3N + 2 \quad \Rightarrow \quad E_2$$

com N = 0, 1, 2, ...

Podemos ressaltar duas situações extremas para a energia torsional. Se ela é muito menor que a altura da barreira de potencial, o movimento fica restrito a um

pequeno intervalo de γ, e as soluções são equivalentes àquelas de um oscilador harmônico. Por outro lado, se ela é muito maior que a altura da barreira de potencial, as soluções são semelhantes às do rotor livre. O efeito da barreira é pequeno e assim pode ser tratado como uma perturbação.

4 - $E'_{perr} \Rightarrow$ Energia associada aos efeitos de perturbação, devido a: desvio do potencial de uma senóide perfeita, distorção centrífuga torsional, distorção centrífuga da barreira de potencial, e assimetria da molécula. Considerando estes efeitos E'_{perr} será expressa por:

$$E'_{perr} = \frac{1}{2}V_6\langle 1-\cos 6\gamma\rangle + G_v J(J+1)\langle P_\gamma^2\rangle + L_v J(J+1)K\langle P_\gamma\rangle +$$
$$k_1 K^3\langle P_\gamma\rangle + k_2 K^2\langle P_\gamma^3\rangle + k_3 K\langle P_\gamma^3\rangle + k_4\langle P_\gamma^4\rangle +$$
$$k_5 K^2\langle 1-\cos 3\gamma\rangle + k_6 K\langle P_\gamma(1-\cos 3\gamma)\rangle + K_7\langle P_\gamma^2(1-\cos 3\gamma)\rangle +$$
$$F_v J(J+1)\langle 1-\cos 3\gamma\rangle + \Delta E$$

onde de k_1 à k_7 são as constantes empíricas de *Kirtman* [A.5] e ΔE mede a desdobramento da molécula devido a sua assimetria. *Lees-Baker* [A.3] descobriram que as constantes de *Kirtman* não são independentes e assim não é possível determinar, de maneira unívoca, as constantes I_{a1}, I_{a2}, V_3, V_6, k_6 e k_7. *Kwan-Dennison* [A.4] solucionaram este problema introduzindo k_7=0 para o cálculo dos níveis de energia.

A assimetria da molécula, por sua vez, remove a degenerescência dos estados *A*, dando origem aos dupletos *K* (identificados por + e -), análogo ao rotor simétrico. Esta assimetria não remove a degenerescência dos estados E_1 e E_2, que são duplamente degenerados pois a Hamiltoniana não contém elementos que conectam estados pertencentes a simetrias diferentes. O desdobramento entre membros de um dupleto *K* aumenta com *J* de acordo com:

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

mas os coeficientes S(K) e T(K) decrescem rapidamente com o aumento de *K*.

Assim, os autovalores para a molécula do tipo metanol podem ser calculados substituindo estas quatro expressões na equação (8):

$$E(n\tau KJ)^{v} = E^{v}_{vibr} + W^{v}(n\tau K) + B^{v}(n\tau K)J(J+1) -$$
$$D^{v}(n\tau K)J^{2}(J+1)^{2} + \Delta E(KJ)$$

Este modelo é o mais completo existente e contribui satisfatóriamnete para a identificação de um grande número de transições para os isótopos de metanol. Entretanto, as frequências calculadas se ajustam bem às obtidas experimentalmente somente para baixos valores de J (J<10). A discrepância aumenta com J e ocorre principalmente devido aos valores disponíveis das constantes disponíveis necessárias serem obtidos de experimentos na região das microondas, onde baixos valores de J estão envolvidos nas transições. Além disso, a equação de energia não inclui termos associados a interações como ressonâncias de *Fermi e Coriolis* [A.6]

Referências

A.1- J.C.S. Moraes, Tese de Doutoramento, IFGW-Unicamp. Junho 1992.
A.2- S. Walker, H Straw , "Spectroscopy ", Chapman & Hall, London, 112(1970).
A.3- R. M. Lees, A.J. Baker , J. Chem. Phys. V48,n°12, 5299 (1968).
A.4- Y.Y. Kawan, D.M. Dennison, J. Mol. Spectrsoc. 43, 291(1972).
A.5- B. Kirtman, J. of Chem. Phys. 37, n° 11, 2516(1962).
A.6- I. Mukhopadhyay, M. Mallabaxhi, R.M. Lees, J.W.C. Johns, Journ. of Mol. Spectroscopy 138,521 (1989).

Índice Remissivo

A
alargamento homogêneo, 64
alargamento inomogêneo, 64
alargamento por potência, 66
analisador de espectro, 102
aplicação do Efeito Stark, 71
aplicações dos lasers no IVL, 3
arranjo experimental para medidas de frequências, 100
assignment, 16
ataque químico eletrolítico, 105
aumento do coeficiente de absorção, 60

C
cadeia para Síntese de Frequência Óptica, 94
cavidade Fabry Perot aberta, 10
cavidade em guia de onda cilíndrico dielétrico, 12
cavidade Stark em guia de onda híbrido, 32
cela fotoacústica, 35
coeficiente de absorção, 61
comportamento dos lasers IVL na presença de campo, 56
comprimento de onda da linha laser IVL identificada é medido, 12
constante de Rydberg, 94
curva característica I(V) do diodo MIM, 105

D
deslocamento em frequência, 42
diodo MIM, 104
diodo Schottky, 98

E
efeito Hanle Não-Linear, 59
energia Stark, 40
equação generalizada para o coeficiente Stark, 78
erro total nas medidas de frequências, 111
Espectro à Transformada de Fourier de baixa resolução do 13CD3OH, 16
espelho parabólico metálico, 101
estabilidade dos lasers IVL, 96
estados quânticos do metanol, 7

F
formalismos teóricos envolvidos com o EHNL, 60
Free Spectral Range, 33

I
identificação das transições, 16
impedância da junção NiO do diodo MIM, 105
intensidade das componentes de uma linha IVL, 45
intensidade de saturação, 61
intensidade do sinal de batimento, 110
intensidade relativa da linha laser IVL, 17

J
Junções de Josephson, 98

L
Lamb Dip Transferido, 14
largura de ganho das linhas IVL, 96
largura dos batimentos, 111
larguras Doppler típicas das linhas IVL, 96
laser de CO2 em guia de onda, 10
lobo principal, 108
localização do sinal de batimento no analisador de espectro, 110

M
medidas de frequências para aferir sistema,111
medidas Stark sobre emissões IVL do 13CD3OH,75
modificação nas condições de saturação, 57
modo assimétrico bending do grupo 13CD3, 24
molécula de metanol, 5

N
níveis de energia do metanol, 7
nova definição do metro, 93
novas frequências de emissões laser IVL do 13CD3OH, 127
novas Linhas Laser IVL do 13CD3OH, 17

P
parâmetro de Saturação, 61
polarização da emissão IVL, 33
pré-amplificador de ultra-baixo ruído, 102

R
região do Infravermelho Longínquo, 3
regra da polarização, 8
reprodutibilidade em frequência dos lasers IVL, 96

S
sinal fotoacústico, 12

T
técnica de excitação óptica, 4
técnica heterodina, 97
transições típicas para a molécula de Metanol, 8

U
uso do efeito Hanle Não-Linear, 70

V
velocidade da luz no vácuo, 93