

TESE DE DOUTORADO

**LASERS MOLECULARES NA FAIXA DE 0.4
À 11 THz E APLICAÇÕES À
ESPECTROSCOPIA**

*Este exemplar corresponde à redação final da
Tese de Doutorado defendida pela aluna
Sandra Cristina Zerbetto e aprovada pela
comissão julgadora.*

Elza Cruz Vasconcelos

08 de Outubro de 1996

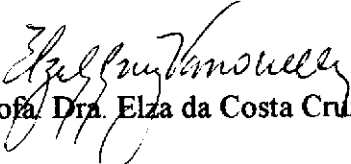
Aluna: Sandra Cristina Zerbetto

Orientadora: Elza da Costa Cruz Vasconcelos

PARECER DE APROVAÇÃO
DEFESA DE TESE DE DOUTORADO DE
SANDRA CRISTINA ZERBETTO

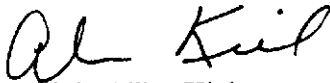
DATA: 05 / 12 / 95

BANCA EXAMINADORA:


- Profa. Dra. Elza da Costa Cruz Vasconcellos (Orientadora)


- Prof. Dr. Luiz Eugênio Machado


- Prof. Dr. Sergio Carlos Zilio


- Prof. Dr. Alvin Elliot Kiel


- Prof. Dr. Carlos Alberto da Silva Lima

BANCA EXAMINADORA

Orientadora

Prof. Dra. Elza da Costa Cruz Vasconcellos (IFGW - UNICAMP)

Titulares

Prof. Dr. Alvin Elliot Kiel (IFGW - UNICAMP)

Prof. Dr. Carlos Alberto Lima (IFGW - UNICAMP)

Prof. Dr. Luiz Eugenio Machado (Universidade Federal de São Carlos)

Prof. Dr. Sergio Carlos Zílio (USP - São Carlos)

Suplentes

Prof. Dr. Antonio Balbin Villaverde (IFGW - UNICAMP)

Prof. Dr. Tereza Atvars (IQ - UNICAMP)

RESUMO

No presente trabalho, foram descobertas importantes linhas laser no infravermelho longínquo (IVL) a partir do bombeamento óptico com lasers de CO_2 . Importantes meios ativos, como o metanol e a hidrazina, foram investigados utilizando novas frequências de bombeamento disponíveis e uma nova cavidade ressonante no IVL com alto ganho para comprimentos de onda menores que $150\text{ }\mu\text{m}$. Nestas condições, um número significativo de linhas laser foram observadas na faixa de frequências entre 0.4 e 11 THz. Também obtivemos sucesso na identificação das transições laser nos meios ativos CH_3OH e $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$, e medimos em absorção algumas das mais importantes linhas laser IVL com a utilização de um espectrômetro sintonizável no infravermelho longínquo.

ABSTRACT

We discovered many important laser lines from optically pumped far-infrared (FIR) lasers and measured their frequencies. Important active media, such as methanol and hydrazine, were investigated by using the extended line coverage available from an efficient CO_2 laser design recently developed for optical pumping, and a new FIR laser cavity with high gain for wavelengths shorter than $150\text{ }\mu\text{m}$. Under these conditions, a significant number of new lines were observed in the 3-11 THz region. These lines will help to fill the gap in this spectral region, and will be useful for applications in high resolution spectroscopy. Also, we successfully assigned laser transitions in CH_3OH and $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$, and measured in absorption several important laser transitions with the use of a tunable far-infrared (TuFIR) laser spectrometer.

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho não teria se tornado possível sem o apoio e colaboração de diversas pessoas. Assim, gostaria de formular meus sinceros agradecimentos à todos que contribuíram para tornar esta tarefa mais fácil, e de modo especial à:

- ☛ Minha família: Luiz e Mercia Zerbetto, Miriam e Mauricio Annicchino,
- ☛ Prof. Elza C.C. Vasconcellos, pelo trabalho de orientação, e pelo apoio durante a estadia em Boulder,
- ☛ Dr. Kenneth M. Evenson, pelo convite para a estadia de um ano no *National Institute of Standards and Technology (NIST)*, em Boulder, CO, Estados Unidos, e pela hospitalidade e apoio durante este tempo,
- ☛ Aos colegas do *NIST*: Lyndon Zink, Fred Stroh, Lew Mullen e Maki Tachikawa,
- ☛ Helmut e Selma Altschuler, que dividiram parte de sua casa comigo em Boulder, e que colaboraram para que eu sempre lembre da minha estadia no Colorado com muitas saudades,
- ☛ Li-Hong Xu, pelo convite para a estadia de duas semanas no *NIST* em Gaithersburg, MD, e pela hospitalidade durante este curto tempo, e pela ajuda nos *assignments* das linhas laser no CH_3OH e $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$,
- ☛ Aos funcionários da Secretaria de Pós Graduação do IFGW e da Secretaria do Departamento de Eletrônica Quântica do IFGW.
- ☛ Ao CNPq, pelo apoio financeiro, em especial pela Bolsa Sanduíche que possibilitou a estadia em Boulder.

ÍNDICE

Banca Examinadora	1
Resumo / <i>Abstract</i>	2
Agradecimentos	4
Índice	5
Introdução Geral	8
CAPÍTULO I: Lasers Moleculares no infravermelho longínquo opticamente bombeados por lasers de CO₂	
I.1. Introdução	12
I.2. O laser de bombeamento	13
I.2.1. Geração de linhas de bandas não regulares	14
I.2.2. O laser de CO ₂ utilizado	17
I.3. Cavidades no infravermelho longínquo	24
I.3.1. Cavidade do tipo guia de ondas retangular metal-dielétrica	24
I.3.2. Cavidade do tipo Fabry-Perot com alto ganho para $\lambda < 150 \mu\text{m}$	27

I.4.	Caracterização das linhas laser no infravermelho longínquo	30
I.4.1.	Monitoramento da absorção da radiação de bombeamento	30
I.4.2.	Medidas de comprimento de onda	31
I.4.3.	Medidas diretas de frequência	33
I.4.4.	Medidas de <i>offset</i>	39
I.5.	Resultados obtidos	42
I.5.1.	Metanol e formas isotópicas	42
I.5.2.	Hidrazina	59
I.5.3.	Difluorometano	59
I.6.	Referências	68
CAPÍTULO II:	Identificação de transições laser no infravermelho longínquo	
II.1.	Introdução: metanol e formas isotópicas	72
II.1.1.	Espectroscopia roto-vibracional	73
II.1.2.	Transições laser no infravermelho longínquo	82
II.1.3.	Método dos ciclos combinados	85
II.2.	Resultados obtidos	87
II.2.1.	CH ₃ OH	87
II.2.2.	¹³ CH ₃ OH	98
II.3.	Referências	100

CAPÍTULO III: Medidas de frequência de linhas laser através de espectroscopia de absorção sintonizável no infravermelho longínquo

III.1. Introdução	112
III.2. Montagem experimental	113
III.3. Medidas realizadas	117
III.4. Referências	124

CAPÍTULO IV: Conclusão e aplicações

IV.1. Geração de novas linhas laser no infravermelho longínquo	126
IV.2. Identificação de linhas laser no infravermelho longínquo	135
IV.3. Medidas de frequência de linhas laser no infravermelho longínquo em absorção	136
IV.4. Aplicação: espectroscopia de ressonância magnética a laser	137
IV.5. Produção científica resultante	139
IV.5.1. Trabalhos publicados e aceitos para publicação	139
IV.5.2. Trabalhos apresentados em conferências	140
IV.5.3. Trabalhos escritos e em vias de serem submetidos para publicação	142
IV.6. Referências	143

INTRODUÇÃO GERAL

A faixa do espectro eletromagnético entre 20 μm e 3 mm, aproximadamente, é convencionalmente denominada de **infravermelho longínquo (IVL)**. Os **lasers moleculares opticamente bombeados no IVL** [1] fornecem milhares de linhas laser na faixa entre 19 e 3000 μm [2], sendo a principal fonte de radiação coerente nesta faixa do espectro. Uma das razões do sucesso destes lasers se deve à excelente reproducibilidade em frequência (cerca de 2 partes em 10^7), o que permite o seu uso em experimentos de espectroscopia de alta resolução sem a necessidade de outros métodos para sua estabilização em frequência.

O meio ativo para os lasers opticamente bombeados é um gás molecular, à baixa pressão (40 - 400 mTorr). A molécula é geralmente pequena, com baixo peso molecular, do tipo rotor simétrico ou assimétrico e com um momento de dipolo elétrico permanente alto (1 - 2 Debye). As frequências das linhas de absorção do espectro roto-vibracional dessas moléculas devem estar próximas das frequências das linhas de emissão de lasers operando no infravermelho, principalmente lasers de CO_2 . Tipicamente, ao absorver a radiação do laser de bombeamento, o gás molecular é excitado do estado vibracional fundamental para um estado vibracional excitado. A inversão de população ocorre entre dois níveis rotacionais do estado vibracional excitado da molécula meio ativo.

A falta de frequências coerentes ainda é evidente na região que compreende as frequências mais altas, maiores que 3 THz (100 μm), justamente a região espectral de maior

interesse para aplicações em espectroscopia atômica e molecular, astrofísica e metrologia. Neste sentido, se justifica o esforço na produção de novas fontes de laser nessa região. Nesta faixa espectral, poucas moléculas são capazes de fornecer linhas laser. O **metanol** (CH_3OH), juntamente com suas espécies isotópicas, e o **difluorometano** (CH_2F_2) e espécies isotópicas, estão entre as principais nesta categoria [2].

O presente trabalho contribui com alguns aspectos da geração de radiação laser no IVL. Os seguintes pontos foram abordados:

❶ As moléculas meio ativo estudadas foram bombeadas em novas regiões espectrais disponíveis. Para isso, foram utilizadas como fontes de bombeamento, lasers de CO_2 operando em linhas não regulares de bandas sequenciais (*sequence bands*) e bandas quentes (*hot bands*). Tipicamente, as linhas de bombeamento para lasers IVL consistem em linhas regulares de lasers de $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, situadas na faixa entre 27.478 THz [10P(48)] à 32.794 THz [9R(48)] [3], aproximadamente. A separação entre duas linhas regulares consecutivas é de 3 à 6 GHz. Com a utilização dos lasers de CO_2 descritos no capítulo I, foi possível incluir uma ou duas linhas de bombeamento não regulares entre pares de linhas regulares. Além disso, os lasers utilizados também são capazes de operar em linhas com J alto, até J=60, aumentando a faixa normal de operação do laser de CO_2 para 27.078 THz à 32.945 THz, aproximadamente, com ótimos resultados no bombeamento de moléculas previamente estudadas em regiões de bombeamento inexploradas.

② Ênfase na procura de linhas na faixa de frequências altas, entre 3 à 11 THz, tendo como principal objetivo a utilização das mesmas para aplicações práticas nesta região do espectro. Isto foi possível com a construção de uma cavidade ressonante IVL, do tipo Fabry-Perot, apresentando perdas por difração menores que 0.5% para comprimentos de onda menores que 150 μm [4]. Com esta cavidade, foi feito um progresso muito grande em meios ativos como o metanol (CH_3OH) e a hidrazina (N_2H_4). A hidrazina, em particular, surge após este trabalho como uma fonte de laser extremamente importante na região de altas frequências, superada somente pelo metanol. A frequência destas linhas foi medida com precisão de 2×10^{-7} , tornando disponíveis novas fontes de laser para serem utilizadas em experimentos de espectroscopia de Ressonância Magnética à Laser (LMR) [5], por exemplo.

③ Este trabalho contribuiu também à espectroscopia molecular de algumas moléculas meio ativo investigadas. Foram identificadas algumas das novas transições laser obtidas, assim como identificações prévias foram corrigidas.

④ As frequências de algumas das mais importantes linhas IVL foram medidas em absorção, utilizando-se um espectrômetro sintonizável no infravermelho longínquo (*TuFIR Spectrometer*) [6]. Com estas medidas consegue-se um aumento de até uma ordem de grandeza na precisão da determinação da frequência no centro da curva de ganho das mesmas.

Esta tese está distribuída em quatro capítulos. As referências correspondentes à cada capítulo são apresentadas no final dos mesmos. O capítulo I descreve o aparato experimental e as medidas realizadas, apresentando também os resultados obtidos. O capítulo II trata da

espectroscopia da molécula do metanol, contendo os resultados da identificação de transições laser. As medidas de frequência das linhas laser em absorção são tratadas no capítulo III. O capítulo IV apresenta uma conclusão dos resultados e trata da aplicação de linhas laser no infravermelho longínquo em espectroscopia de ressonância magnética a laser (LMR).

REFERÊNCIAS

- [1] T.Y Chang, T.J. Bridges, "Laser action at 452, 496 and 541 μm in optically pumped CH_3F ," *Opt. Commun.*, vol.1, pp.423-426, 1970
- [2] N.G. Douglas em "*Millimeter and Submillimeter Wavelength Lasers*", Springer Series in Optical Sciences, Springer-Verlag, New York, 1989
- [3] A.G. Maki, C.C. Chou, K.M. Evenson, L.R. Zink, J.T. Shy, "Improved molecular constants and frequencies for the CO_2 laser from new high-J regular and hot-band frequency measurements," *J. Mol. Spectrosc.*, vol. 167, pp. 211-224, 1994
- [4] E.C.C. Vasconcellos, S.C. Zerbetto, J.C. Holecek, K.M. Evenson, "Short-wavelength far-infrared laser cavity yielding new lines in methanol," *Opt. Lett.*, vol 20, pp. 1392-1393, 1995
- [5] K.M. Evenson, "Far infrared laser magnetic resonance," Royal Society of Chemistry, SPIERS Memorial Lecture 11, p. 14, 1981
- [6] K.M. Evenson, D.A. Jennings, F.R. Petersen, "Tunable far-infrared spectroscopy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 44, pp. 576-578, 1984

CAPÍTULO I

LASERS MOLECULARES NO INFRAVERMELHO LONGÍNQUO OPTICAMENTE BOMBEADOS POR LASERS DE CO₂

1.1. INTRODUÇÃO

A ação laser no infravermelho longínquo (IVL) pode ser obtida pelo bombeamento óptico de moléculas contidas em uma **cavidade ressonante**. No caso que trataremos, o **laser de bombeamento** é um laser de CO₂. A radiação laser IVL gerada é então detetada por um detetor piezelétrico, ou por um **diodo de contato de ponta do tipo metal-isolante-metal (MIM)**. A própria cavidade IVL pode ser usada como um interferômetro para a **medida do comprimento de onda da linha laser**, e com o auxílio do diodo MIM, a **medida direta da frequência** da linha pode ser realizada. Medidas de **polarização da radiação produzida relativa à do laser de bombeamento e pressão ótima de operação** são extremamente úteis para a caracterização da linha laser gerada. A seguir, descreveremos o laser de bombeamento, as cavidades ressonantes e algumas das medidas realizadas.

I.2. O LASER DE BOMBEAMENTO

A partir da observação das primeiras linhas da banda regular em $10\ \mu\text{m}$ [$00^01 - (10^00, 02^00)_1$], do laser de CO_2 feita por Patel *et al.* em 1964 [1.1], o **laser de CO_2** se tornou, sem dúvida alguma, a mais importante fonte de radiação coerente no infravermelho. As várias formas isotópicas do CO_2 contribuem para a geração de mais de 900 linhas nas bandas regulares [$0^001 - (10^00, 02^00)_{1,11}$], cobrindo o espectro entre 8.9 e $12.3\ \mu\text{m}$ [1.2], sendo o espaçamento médio entre linhas adjacentes cerca de 3 à 6 GHz. Estas características, juntamente com a comprovada alta eficiência e potência do laser em regime contínuo (cw) ou pulsado, o tornam uma fonte de radiação extremamente útil para o bombeamento óptico de lasers moleculares no infravermelho longínquo (IVL) [1.3]. Além das características citadas acima, suas bandas de emissão apresentam boa superposição com bandas de absorção vibracionais das moléculas meio ativo.

O número de linhas do laser de CO_2 disponíveis para o bombeamento óptico de lasers IVL aumenta significativamente quando se utilizam redes de difração de alta resolução numa cavidade laser convencional mas cujo tubo de descarga contém nervuras (*ribbed*) nas paredes internas [1.4, 1.5]. A maior resolução obtida nestas condições permite a observação de linhas não regulares, menos intensas, e de linhas laser com J alto ($J > 50$). Com a utilização de redes de difração apropriadas, conseguiu-se operação em todas as linhas regulares de R(62) até P(62), incluindo R(0), em linhas das bandas quentes (*hot bands*) em 9 e $10\ \mu\text{m}$ e em linhas das bandas sequenciais (*sequence bands*) em 9 e $10\ \mu\text{m}$.

1.2.1. Geração de linhas de bandas não regulares

Os níveis de energia vibracionais envolvidos na geração das linhas de um laser de CO_2 estão esquematizados na figura 1.1, onde estão ilustradas, além das bandas regulares, as transições das **bandas quentes** (*hot bands*) e das **bandas sequenciais** (*sequence bands*). Os números quânticos (v_1, v_2, v_3) denotam os modos vibracionais do CO_2 **estiramento simétrico** (v_1 - *symmetric stretching*), **dobramento** (v_2 - *bending* - degenerado) e **estiramento assimétrico** (v_3 - *asymmetric stretching*). Os níveis superiores das bandas regulares e das bandas sequenciais são estados excitados sucessivos do modo estiramento assimétrico. Eles são praticamente degenerados com estados vibracionais sucessivos do N_2 , o que contribui para a população dos níveis superiores das transições laser por troca de energia ressonante. Os níveis inferiores das transições laser são uma mistura de dubletos $[1, 0^0, v_3, 0, 2^0, v_3]$ formados pela ressonância de Fermi entre o nível fundamental do estiramento simétrico e o segundo estado excitado do modo dobramento, juntamente com a adição dos quanta sucessivos do estiramento assimétrico. Os níveis das bandas quentes diferem dos níveis das bandas regulares pelo fato de terem um quantum adicional de dobramento. Estes correspondem às transições $(0, 1^1, 1) \rightarrow [1, 1^1, 0, 0, 3^1, 0]$.

Em resumo, as transições para os diversos tipos de banda, onde I denota $10\ \mu\text{m}$ e II denota $9\ \mu\text{m}$ são:

❶ **Bandas Regulares** $\rightarrow$ $(0, 0^0, 1) \rightarrow [1, 0^0, 0, 0, 2^0, 0]_{I, II}$

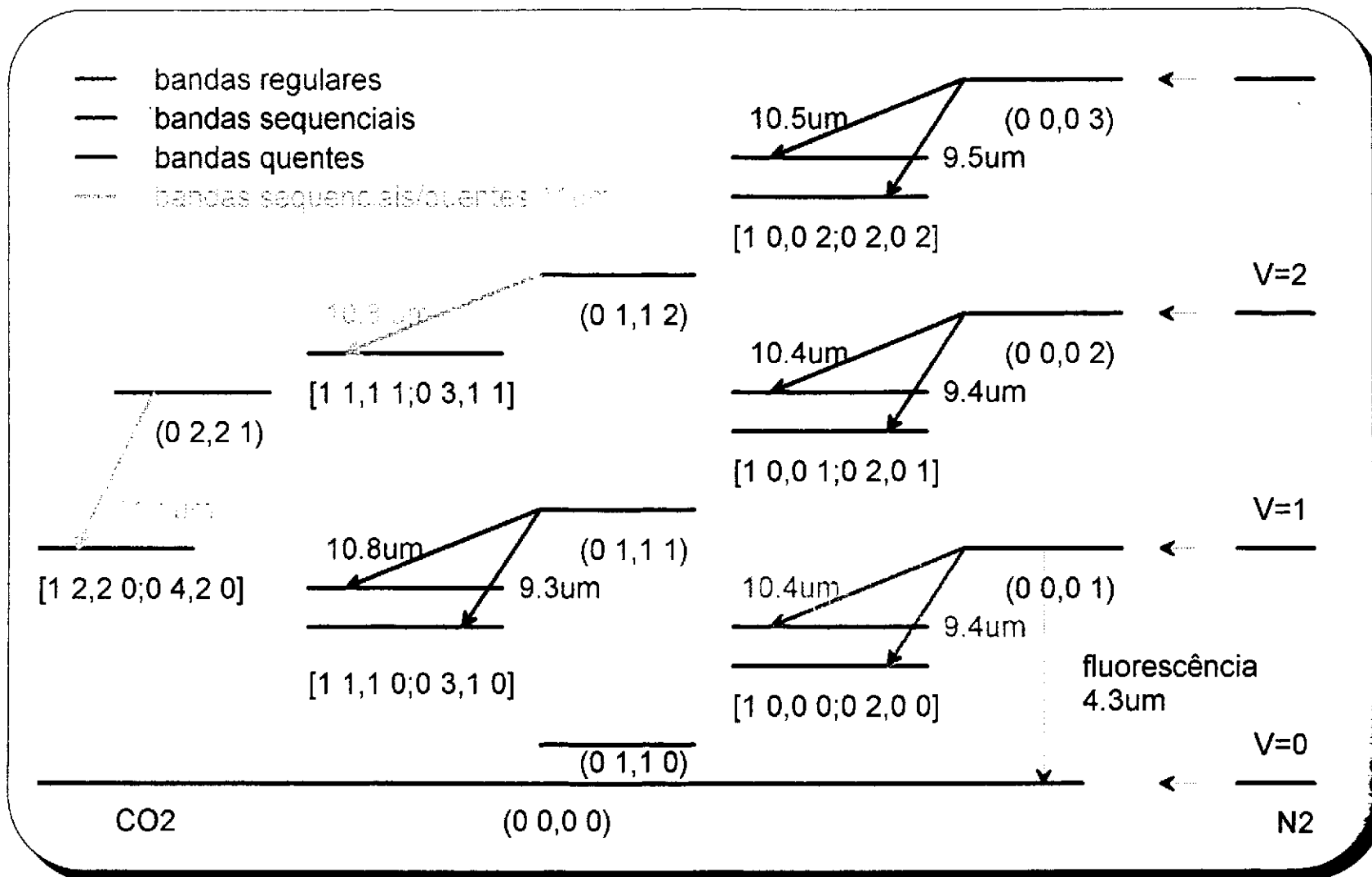


Figura I.1: Níveis de energia vibracionais para o CO₂ e N₂. O nível denotado na figura por (v₁ v₂,/ v₃) indica os modos estiramento simétrico (v₁), dobramento degenerado (v₂^h) e estiramento assimétrico (v₃).

- ② **Bandas Sequenciais I** → $(0\ 0^0\ 2) \rightarrow [1\ 0^0\ 1, 0\ 2^0\ 1]_{l,u}$
(Sequence Bands 1)
- ③ **Bandas Sequenciais II** → $(0\ 0^0\ 3) \rightarrow [1\ 0^0\ 2, 0\ 2^0\ 2]_{l,u}$
(Sequence Bands 2)
- ④ **Bandas Quentes** → $(0\ 1^1\ 1) \rightarrow [1\ 1^1\ 0, 0\ 3^1\ 0]_{l,u}$
(Hot Bands)

As linhas da banda quente em $10\ \mu\text{m}$, $[01^11 - (11^10, 03^10)]_l$ foram observadas pela primeira vez em 1966 em regime pulsado [I.7, I.8]. Reid e Siemsen obtiveram pela primeira vez ação laser cw nas primeiras bandas sequenciais, $[00^02 - (10^01, 02^01)]_{l,u}$ em 1976 [I.9] e nas segundas bandas sequenciais, $[00^03 - (10^02, 02^02)]_{l,u}$ em 1977 [I.10]. Recentemente, foram observadas pela primeira vez no NIST, em Boulder, transições laser da banda quente em $9\ \mu\text{m}$, $[01^11 - (11^10, 03^10)]_l$ [I.4], e transições das bandas sequenciais e bandas quentes em $11\ \mu\text{m}$, $[01^12 - (11^11, 03^11)]_l$ e $[02^21 - (12^20, 04^20)]_l$ [I.5].

As bandas não regulares não são observadas com muita facilidade devido principalmente à duas razões. Em primeiro lugar, o ganho para as bandas não regulares é relativamente pequeno devido a baixa eficiência no bombeamento dos níveis vibracionais superiores. Em segundo lugar, as frequências das linhas não regulares são geralmente próximas daquelas das linhas regulares, dificultando a sua observação em cavidades sem boa discriminação de frequências onde, por competição de ganho, as linhas regulares obviamente dominarão.

Na cavidade por nós utilizada a **boa discriminação de frequências** foi obtida com o **aumento da densidade das ranhuras da rede**, já que o poder de resolução de uma rede de difração é diretamente proporcional ao número de ranhuras cobertas pelo feixe incidente na rede [1.10].

1.2.2. O laser de CO₂ utilizado

O laser de bombeamento utilizado neste trabalho [1.4, 1.5] opera com fluxo contínuo de gás. A cavidade, ilustrada na figura 1.2, tem 1.5 m de comprimento entre a rede de difração e o espelho, e um diâmetro interno de 13.5 mm, o que permite perdas por difração inferiores à 0.5 %. Para minimizar a expansão térmica, a cavidade é sustentada por três barras de *INVAR*. O espelho côncavo, totalmente refletor, na extremidade oposta à rede é recoberto com ouro, tendo raio de curvatura igual à 10 m. Um transdutor piezoelétrico (*pzt*) é acoplado ao espelho para permitir a variação do comprimento da cavidade, e assim sintonizar a frequência de cada linha laser na faixa de sua curva de ganho. O feixe de ordem zero da rede de difração é utilizado para a saída do laser. A direção do feixe de ordem zero é mantida fixa com o auxílio de uma montagem do tipo *corner cube*.

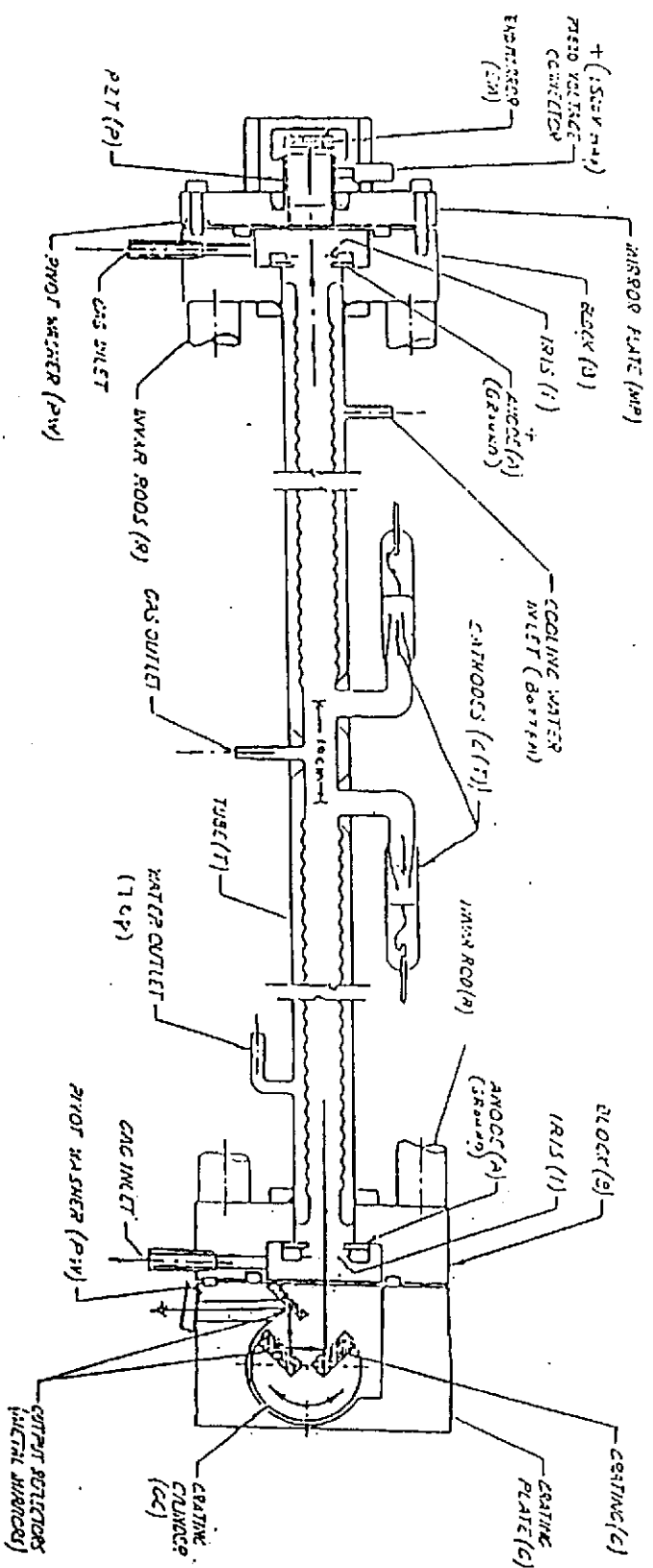


Figura 1.2: Diagrama simplificado do laser de CO₂ desenvolvido no *National Institute of Standards and Technology (NIST)* em Boulder, CO [1.4, 1.5].

O tubo do laser , de vidro *pyrex*, é resfriado externamente com uma camisa de água. Internamente este foi confeccionado de modo a apresentar ranhuras de 1.25 mm espaçadas à cada 15 mm, na expectativa de favorecer um melhor resfriamento do gás meio ativo. Por outro lado, o tubo com nervuras possibilita um aumento na resolução da rede de difração, inibindo reflexões internas características de modos tipo guia de ondas (*waveguide*), eliminando-os. Como consequência, observa-se um aumento na resolução da rede de difração.

O tubo do laser tem dois catodos separados por 10 cm no seu centro. Os anodos correspondentes se situam no bloco da rede de difração e no bloco do espelho. Os dois braços da descarga tem um comprimento ativo total de 1.34 m. Dois conjuntos de resistores *ballast* de 150 k Ω são usados em cada braço da descarga para estabilização da corrente. A corrente da descarga é de 70 mA em cada braço, mas varia conforme a pressão do gás na cavidade. A mistura de gases utilizada continha 12 % de N₂, 10 % de CO₂ e 78 % de He, a uma pressão de aproximadamente 1900 Pa (14 Torr).

Várias redes de difração diferentes foram usadas neste trabalho, procurando-se a operação em diversas bandas, com níveis de potência adequados para o bombeamento óptico: redes de 171 linhas/mm, 163 linhas/mm e 135 linhas/mm (tabela I.1 e figuras I.3 à I.5).

Tabela 1.1: Redes de difração do laser de CO₂ utilizadas no presente trabalho.

REDE DE DIFRAÇÃO Número de linhas / mm	FAIXA DE OPERAÇÃO	FIGURA
171 (longa - 8 cm)	10 μm : ramos 10R e 10P (até J-12) e bandas quentes em 11 μm	1.3
171 (2.5 cm)	9 μm : ramos 9R e 9P, linhas das bandas sequenciais e bandas quentes 10 μm : ramo 10P	1.4
163	9 μm : ramos 9R e 9P, algumas linhas não regulares 10 μm : ramo 10P	1.5
135	9 μm : ramos 9R e 9P 10 μm : ramos 10R e 10P, linhas não regulares no ramo 10P	

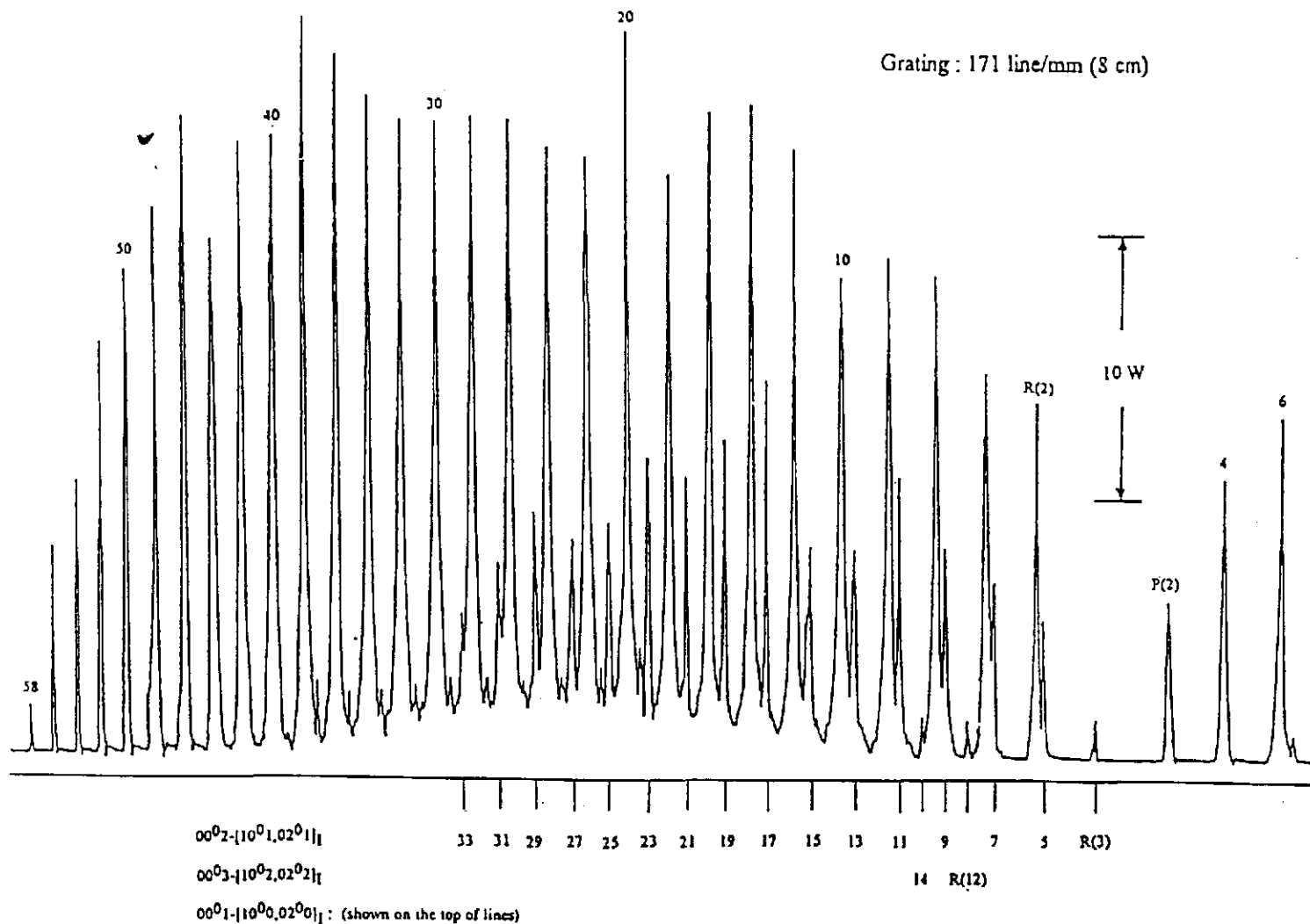


Figura I.3: Espectro de potência do laser de CO₂ entre 10.0 e 10.4 μ m utilizando uma rede de difração de 171 linhas/mm com 8 cm de comprimento.

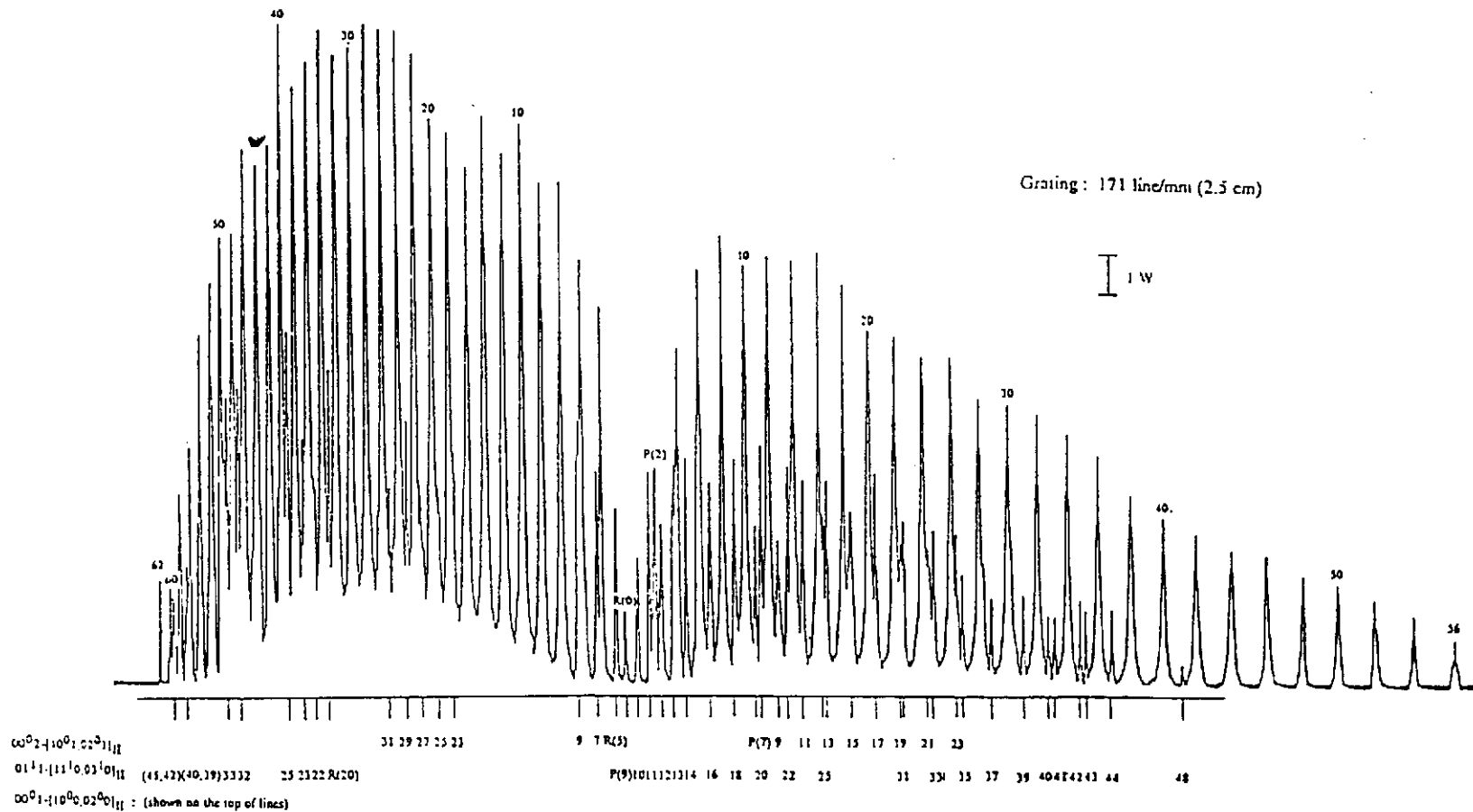


Figura I.4: Espectro de potência do laser de CO₂ entre 9.1 e 9.9 μm utilizando uma rede de difração de 171 linhas/mm com 2.5 cm de comprimento.

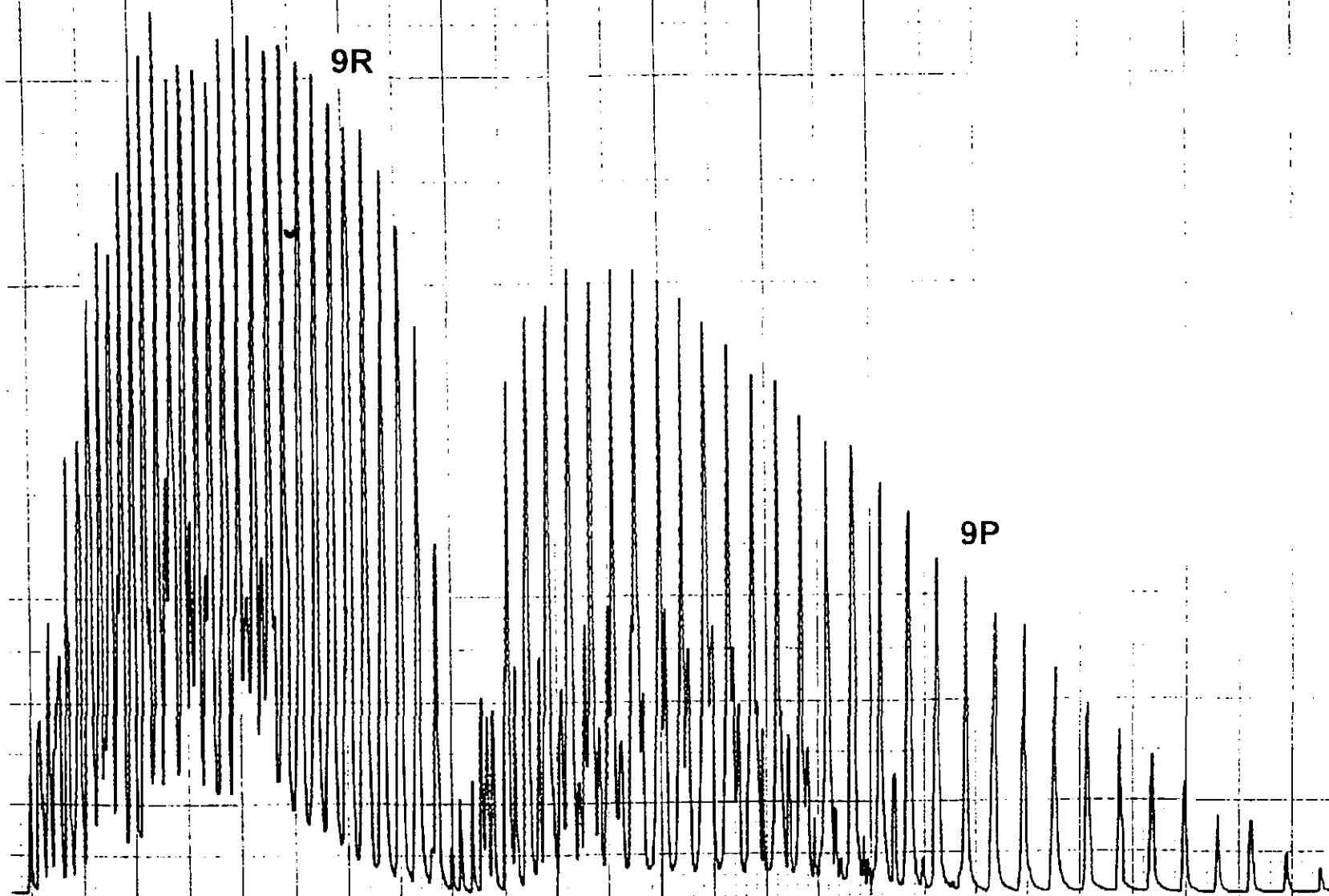


Figura I.5: Espectro de potência do laser de CO₂ entre 9.1 e 9.9 μm utilizando uma rede de difração de 163 linhas/mm com 2.5 cm de comprimento.

I.3. CAVIDADES NO INFRAVERMELHO LONGÍNQUO

I.3.1. Cavityde do tipo guia de ondas retangular metal-dielétrico

A cavityde está ilustrada na figura I.6, tendo sido utilizada pela primeira vez em [I.11]. Trata-se de uma cavityde do tipo **guia de ondas híbrido de secção reta retangular**. As paredes de metal são feitas de cobre sem oxigênio, e têm uma largura de 35 mm. As paredes verticais dielétricas são de vidro comum, com 6 mm de altura. O comprimento da cavityde é de 2 m, sendo limitada por dois espelhos planos de cobre revestidos com ouro, um fixo e um móvel, colocados à alguns milímetros das extremidades da cavityde.

A radiação de bombeamento é focalizada dentro da cavityde através de um orifício de 1 mm de diâmetro no centro do espelho fixo. O outro espelho, móvel, é acoplado a um micrômetro e pode ser movido longitudinalmente de modo a colocar a cavityde em ressonância com os modos da linha laser IVL. Assim, a cavityde pode servir como um interferômetro para medidas de comprimento de onda, que comentaremos mais tarde. A radiação IVL gerada é acoplada para fora da cavityde utilizando-se de um espelho de cobre móvel inserido dentro do guia de ondas, perpendicular ao eixo do laser, com 5 mm de diâmetro, chanfrado à 45°. Com o ajuste da posição deste espelho, pode-se maximizar a potência da radiação IVL deixando a cavityde. A radiação sai da cavityde através de uma janela em ângulo de Brewster na parede oposta ao espelho chanfrado. Ela é então focalizada em um diodo de contato de ponta do tipo metal-isolante-metal (MIM), usado como detector.

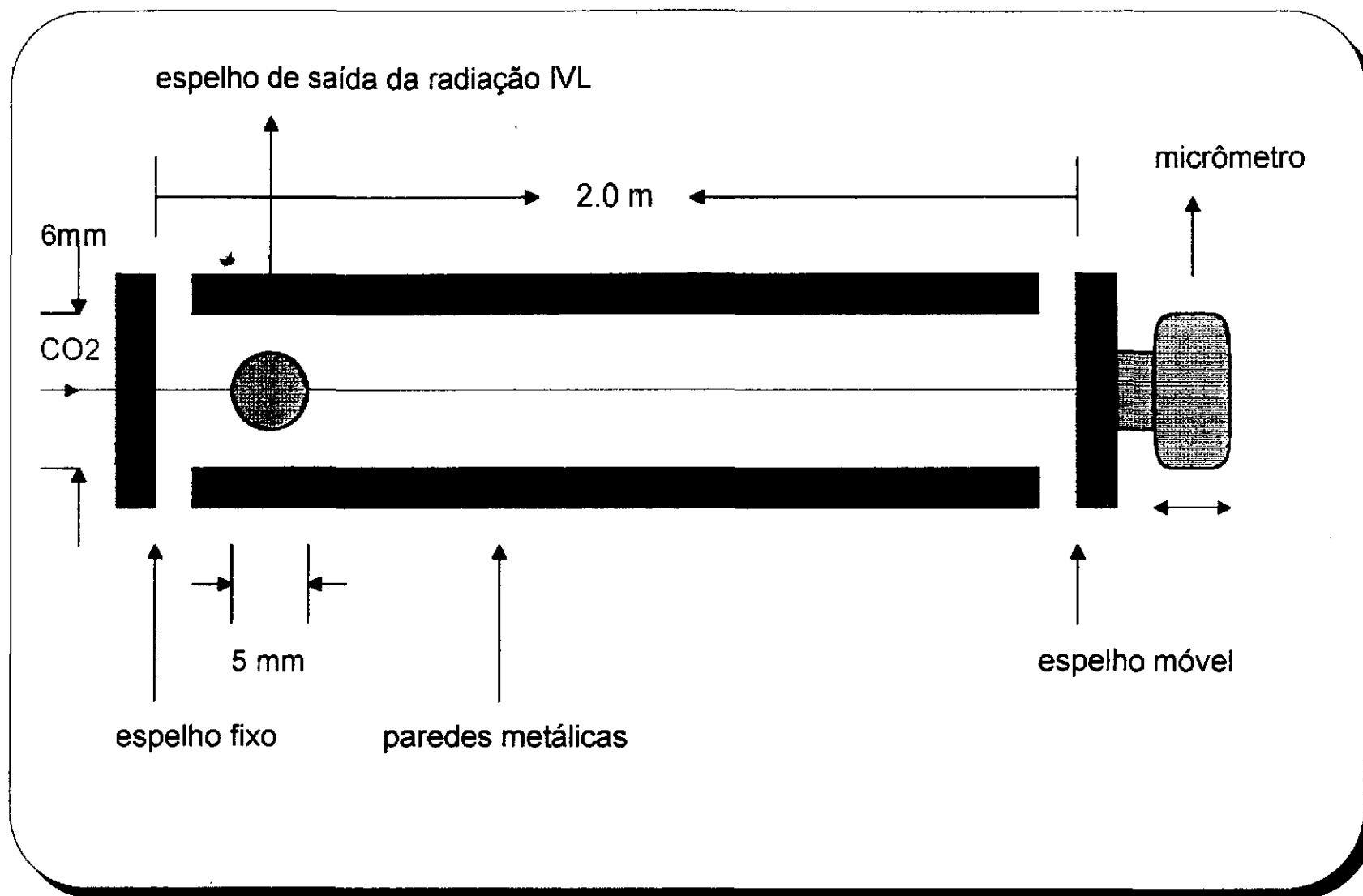


Figura I.6.a: Vista lateral da cavidade IVL do tipo guia de ondas retangular metal-dielétrico (fora de escala).

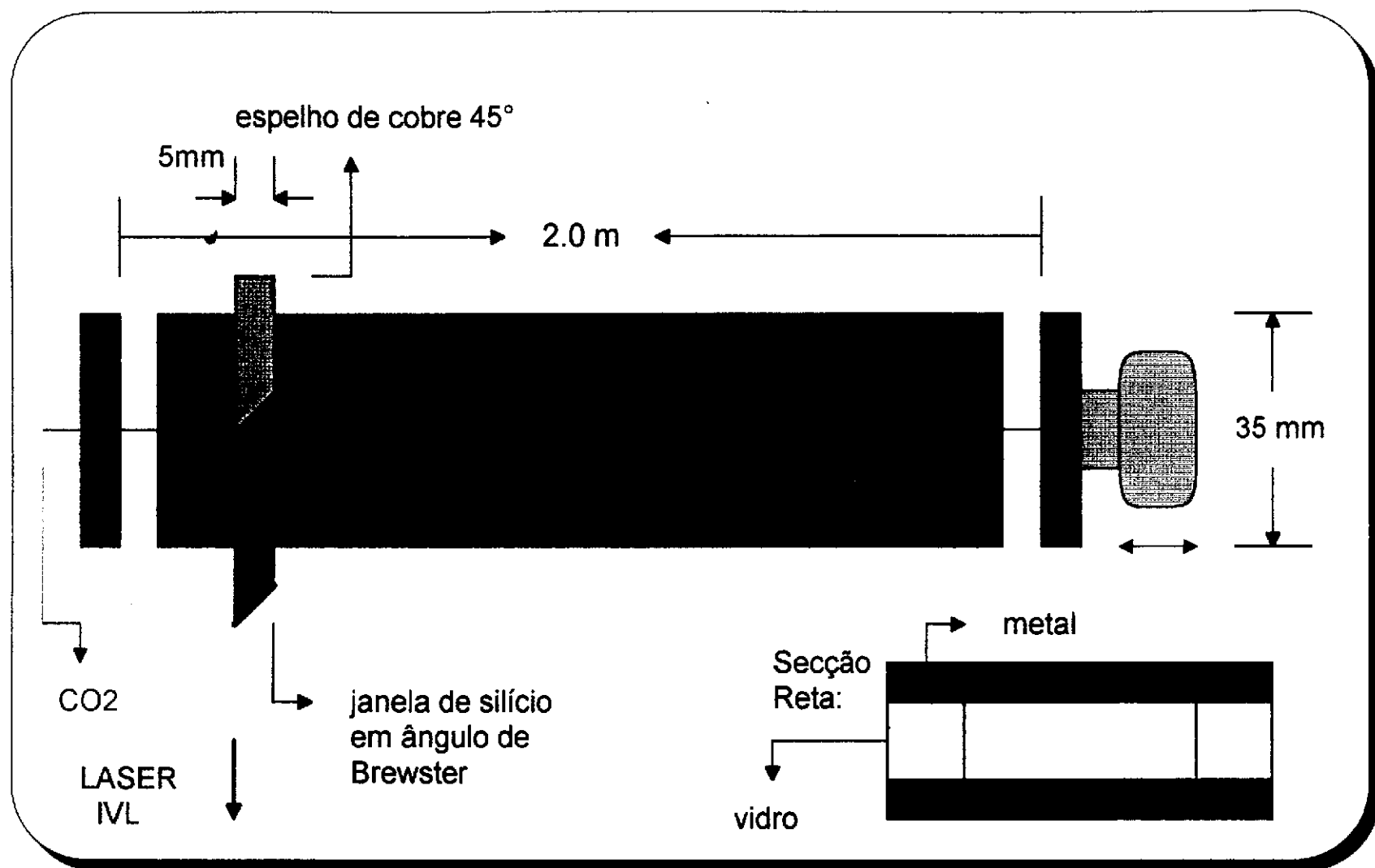


Figura I.6.b: Cavityde IVL retangular metal-dielétrica vista de cima (fora de escala).

L3.2. Cavityde do tipo Fabry-Perot com alto ganho para $\lambda < 150 \mu\text{m}$

A cavidade IVL do tipo **Fabry-Perot** utilizada neste trabalho (figura I.7) é do tipo **confocal dobrada** (*folded confocal*), tendo sido desenhada para apresentar **perdas por difração menores que 0.5 % para comprimentos de onda abaixo de $150 \mu\text{m}$** [I.12]. Ela consiste em um tubo de *pyrex* de 2 m de comprimento e 35 mm de diâmetro, fechada em uma das extremidades por um espelho plano, fixo, de cobre, e na outra por um espelho curvo, também de cobre, com raio de 4 m. Ambos os espelhos são revestidos de ouro. O espelho côncavo é acoplado a um micrômetro, e pode ser deslocado longitudinalmente de modo a sintonizar a cavidade em ressonância com os modos laser IVL. Um espelho de cobre de 6 mm de diâmetro, chanfrado à 45° é colocado na extremidade próxima ao espelho fixo do laser e é usado para acoplar a radiação IVL para fora da cavidade através de uma janela de silício em ângulo de Brewster. Este espelho pode se mover perpendicularmente ao eixo da cavidade, de modo que o acoplamento externo da radiação seja otimizado para cada linha IVL. A radiação é então focalizada em um detector com o auxílio de um espelho parabólico.

A radiação de bombeamento do laser de CO_2 é focalizada na entrada da cavidade por um espelho côncavo com raio de curvatura 5 m, localizado à 2.5 m do laser. Ela entra na cavidade através de um orifício de 5 mm de diâmetro no espelho fixo, 16 mm acima do eixo do laser, estando assim fora do modo IVL, de modo a reduzir perdas. O feixe de bombeamento é então alinhado com o centro do espelho curvo, na extremidade oposta do laser. A radiação então é refletida de volta ao espelho plano, em um ângulo que permite um bombeamento em *V* (*V-type pumping*). Um outro espelho de cobre é posicionado dentro da cavidade, na extremidade do

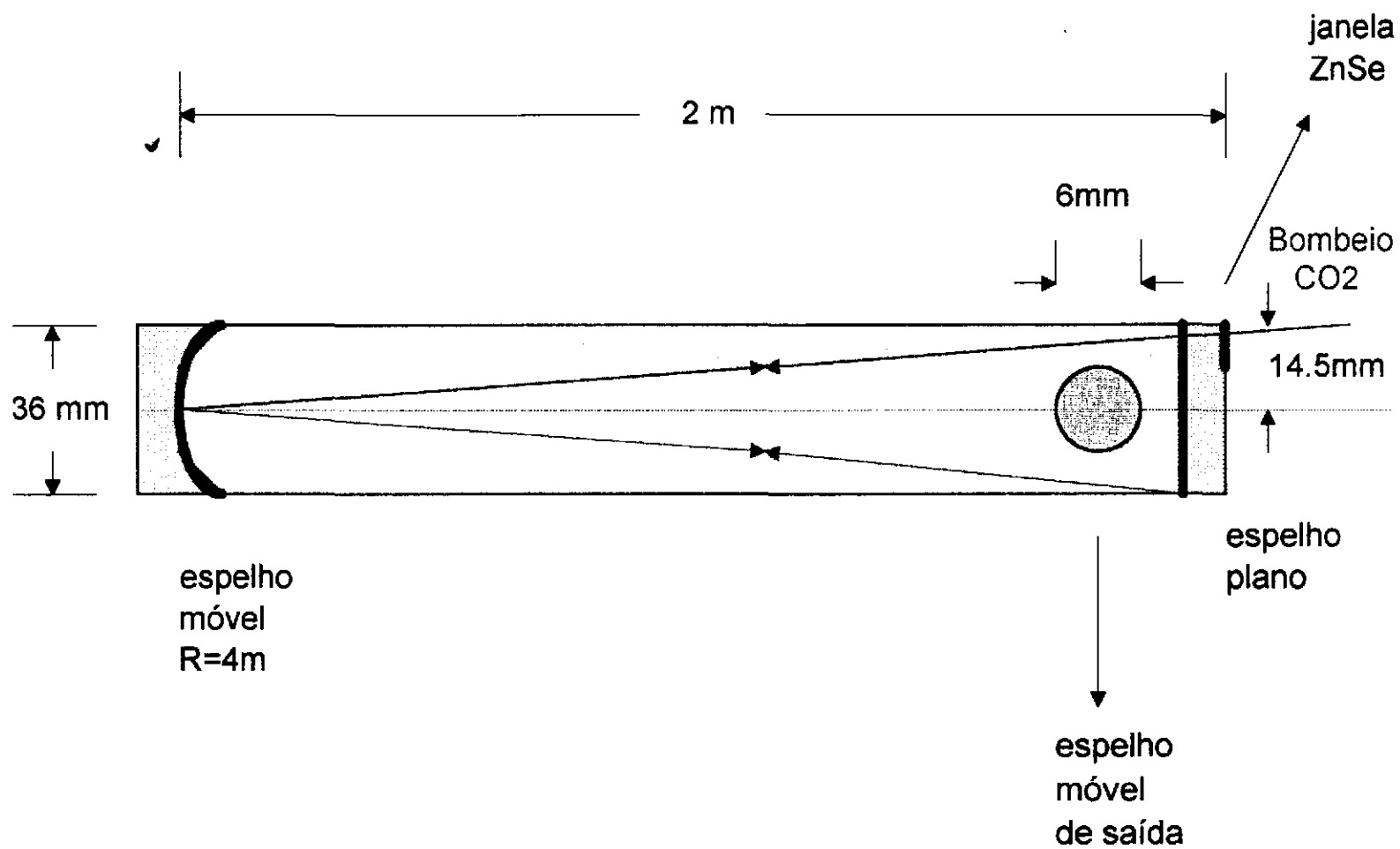


Figura I.7.a: Vista lateral da cavidade IVL com alto ganho para frequências altas (fora de escala).

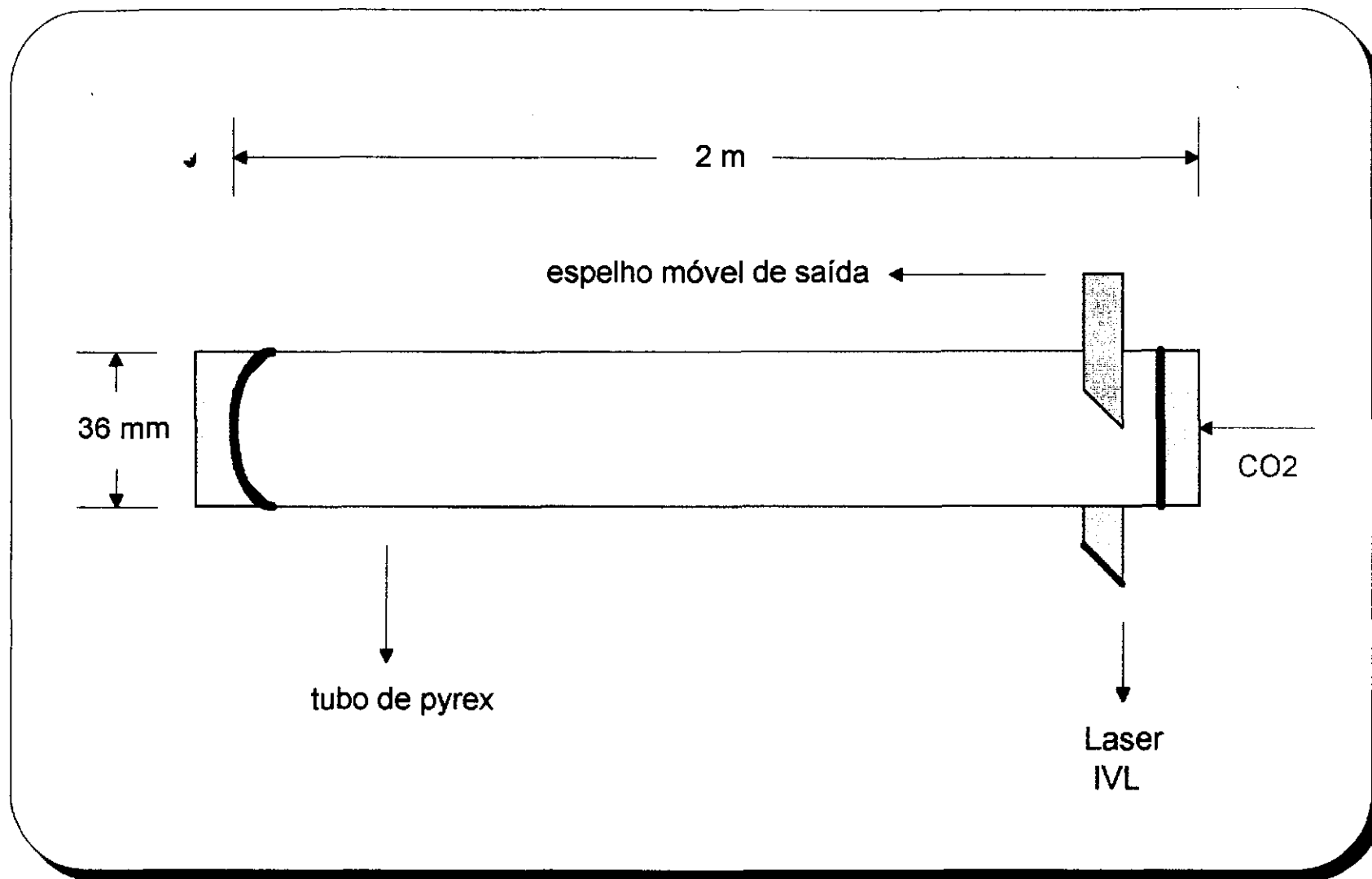


Figura I.7.b: Cavidade IVL com alto ganho para frequências altas vista de cima (fora de escala).

espelho plano, permitindo que a radiação de bombeamento vinda do espelho côncavo seja refletida mais uma vez de volta, permitindo assim uma segunda passagem da mesma dentro da cavidade.

1.4. CARACTERIZAÇÃO DAS LINHAS LASER NO INFRAVERMELHO LONGÍNQUO

1.4.1. Monitoramento da absorção da radiação de bombeamento

Uma técnica baseada no efeito optoacústico pode ser utilizada para monitorar a absorção da radiação de bombeamento pelo meio ativo. Deste modo, podemos ter alguma informação sobre o espectro de absorção do gás laser na frequência de bombeamento, o que é útil no caso de desconhecermos o espectro de absorção da molécula.

A radiação de bombeamento, modulada em frequência por um *chopper*, incide na cavidade ressonante IVL. Um microfone instalado dentro da cavidade responde à radiação incidente à uma taxa que depende do coeficiente de absorção do gás. Isto é, ocorrendo a absorção, ocorrerão também mudanças periódicas na pressão dentro da cavidade, que resultam num sinal acústico captado pelo microfone. Esta técnica identifica imediatamente as linhas do laser de CO_2 que são absorvidas e que provavelmente resultarão na geração de linhas laser IVL. Assim, antes de iniciarmos a investigação de qualquer meio ativo, fazemos uma varredura das

linhas fornecidas pelo laser de CO₂, observando ao mesmo tempo o sinal optoacústico, resposta do meio ativo (figura I.8).

I.4.2. Medidas de comprimento de onda

A figura I.8 ilustra a montagem experimental utilizada. O comprimento de onda da linha laser é obtido através de uma varredura no comprimento da cavidade IVL, realizada com o auxílio do espelho móvel acoplado ao micrômetro. Desloca-se o micrômetro num intervalo correspondente a cerca de dez vezes o comprimento de onda da linha laser em questão. Simultaneamente à varredura, registra-se o sinal proveniente do detector MIM, que mostra os modos do laser IVL em ressonância na cavidade durante o deslocamento. O valor do comprimento de onda, λ , então obtido é dado por

$$\lambda = 2 \times (\Delta L / N), \quad (I.1)$$

onde ΔL é a variação no comprimento da cavidade e N é o número de modos da linha laser contados durante a varredura. O valor obtido é geralmente uma boa estimativa para o comprimento de onda real da linha laser. Uma medida deste tipo pode ter uma precisão de até [I.13]

$$\Delta \lambda / \lambda = 10^{-4}. \quad (I.2)$$

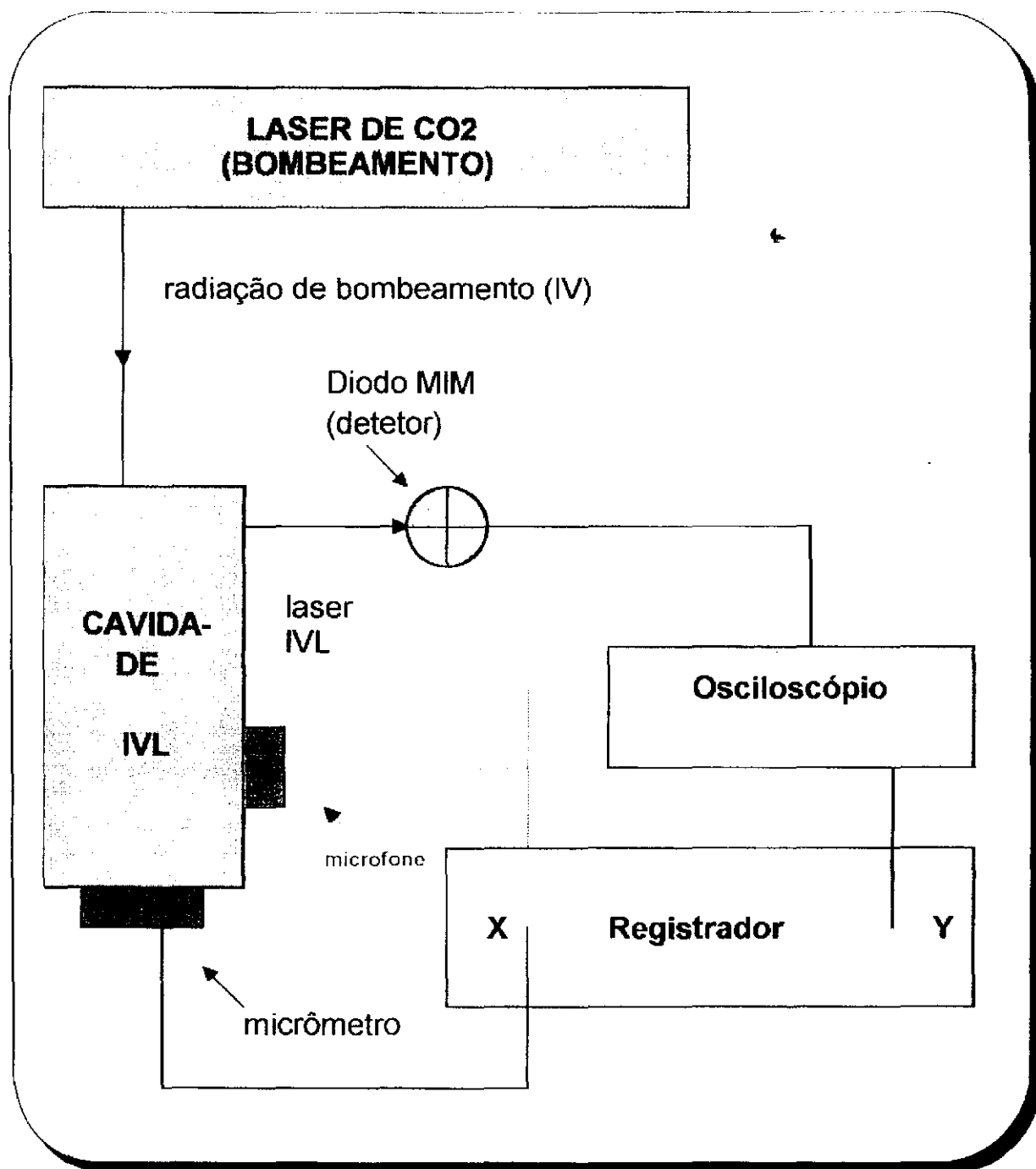


Figura 1.8: Diagrama esquemático da montagem experimental utilizada para a observação de novas linhas laser no infravermelho longínquo (IVL) e medidas de seus comprimentos de onda. O microfone pode ser utilizado alternativamente para o monitoramento optoacústico da absorção da radiação de bombeamento.

O registro dos modos na varredura ajuda na identificação de linhas de comprimento de onda diferentes, assim como na contagem dos modos respectivos. O uso de filtros de papel calibrados em função de λ pode ajudar a separar linhas de comprimento de onda diferentes, ou discriminar contra vazamentos da radiação do laser de CO_2 chegando ao detetor.

1.4.3. Medidas diretas de frequência

Uma medida direta da frequência emitida pode ter uma precisão de até três ordens de grandeza maior do que uma medida de comprimento de onda. Em geral temos [1.14]

$$\Delta\nu / \nu = 2 \times 10^{-7}. \quad (1.3)$$

Assim, para possibilitar o uso destas linhas laser para aplicações práticas e facilitar a identificação das transições moleculares envolvidas na sua geração, é importante que as frequências das linhas laser IVL sejam bem determinadas.

Para realização das **medidas diretas de frequência**, empregamos uma **técnica heteródina**, descrita a seguir. A técnica compreende o uso de um **dispositivo de resposta não linear, capaz de gerar frequências harmônicas e frequências diferença entre as frequências incidentes**. No caso, utilizamos um **dispositivo de contato de ponta**, no qual as propriedades não lineares ocorrem numa região de dimensões muito menores que o comprimento de onda incidente.

O dispositivo utilizado neste trabalho foi o **diodo de contato de ponta do tipo metal-isolante-metal (MIM)**. O MIM é formado por uma **antena metálica (*whisker*) de tungstênio (W)** e uma **base metálica de níquel (Ni)**. O *whisker* tem um diâmetro de cerca de 25 μm , e tem comprimento que pode variar de 2 à 5 mm. A ponta do whisker ($R \sim 1000 \text{ \AA}$) é mantida em ligeiro contato com a base metálica polida. O isolante, NiO é fornecido pela formação de óxido natural na superfície da placa de níquel. A ponta é formada por um ataque químico (*etching*) do filamento de tungstênio por uma solução de NaOH. Na figura 1.9 temos uma montagem típica de um diodo MIM.

Os diodos MIM operam à temperatura ambiente. Apesar de não serem capazes de gerar frequências harmônicas de ordem muito alta, podem ser usados para medir frequências até 197 THz [I.14], sendo os detetores mais rápidos conhecidos, com um tempo de resposta de 5 fs [I.15]. Se mostraram capazes de gerar frequências harmônicas até 12ª ordem da radiação incidente em condições especiais [I.15].

A necessidade de geração de frequências harmônicas de ordem muito alta pode ser eliminada através do **uso de dois lasers de CO_2 estabilizados de frequências $\nu_{1,1}$ e $\nu_{1,2}$** [I.16] (figura 1.10). A frequência diferença entre eles serve como oscilador local para a **mistura com a frequência IVL a ser medida, ν_L** . A mistura entre as frequências é realizada no **diodo MIM W-Ni**. A **frequência do sinal de batimento, ν_b** , gerada pelo diodo MIM é amplificada e exibida na tela de um analisador de espectro. A variação do batimento é registrada enquanto o laser IVL é sintonizado ao longo de sua curva de ganho. O centro do registro obtido é marcado com um

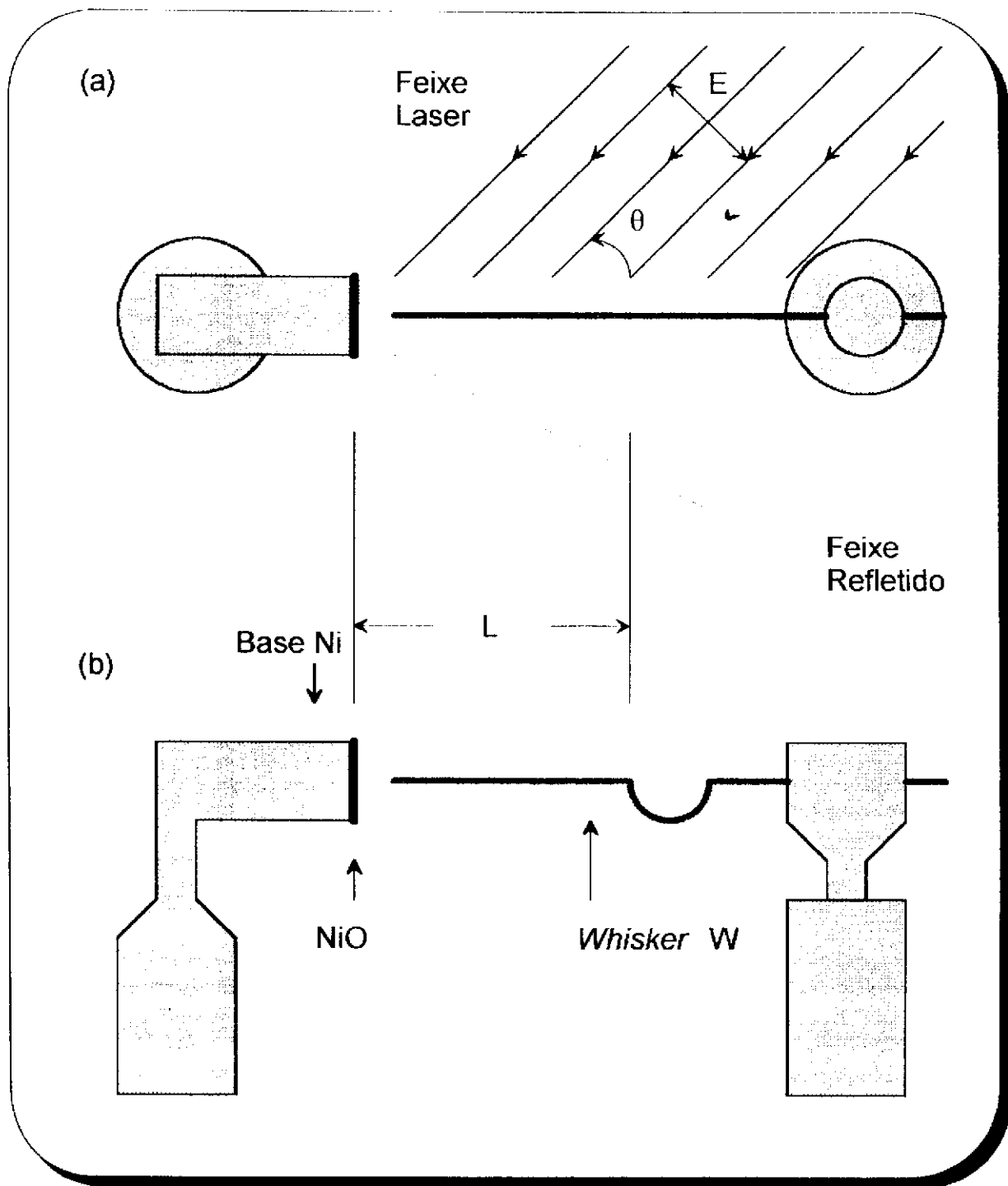


Figura I.9: O diodo de contato de ponta do tipo metal-isolante-metal (MIM). (a) Vista do topo (plano de polarização do laser incidente). (b) Vista lateral.

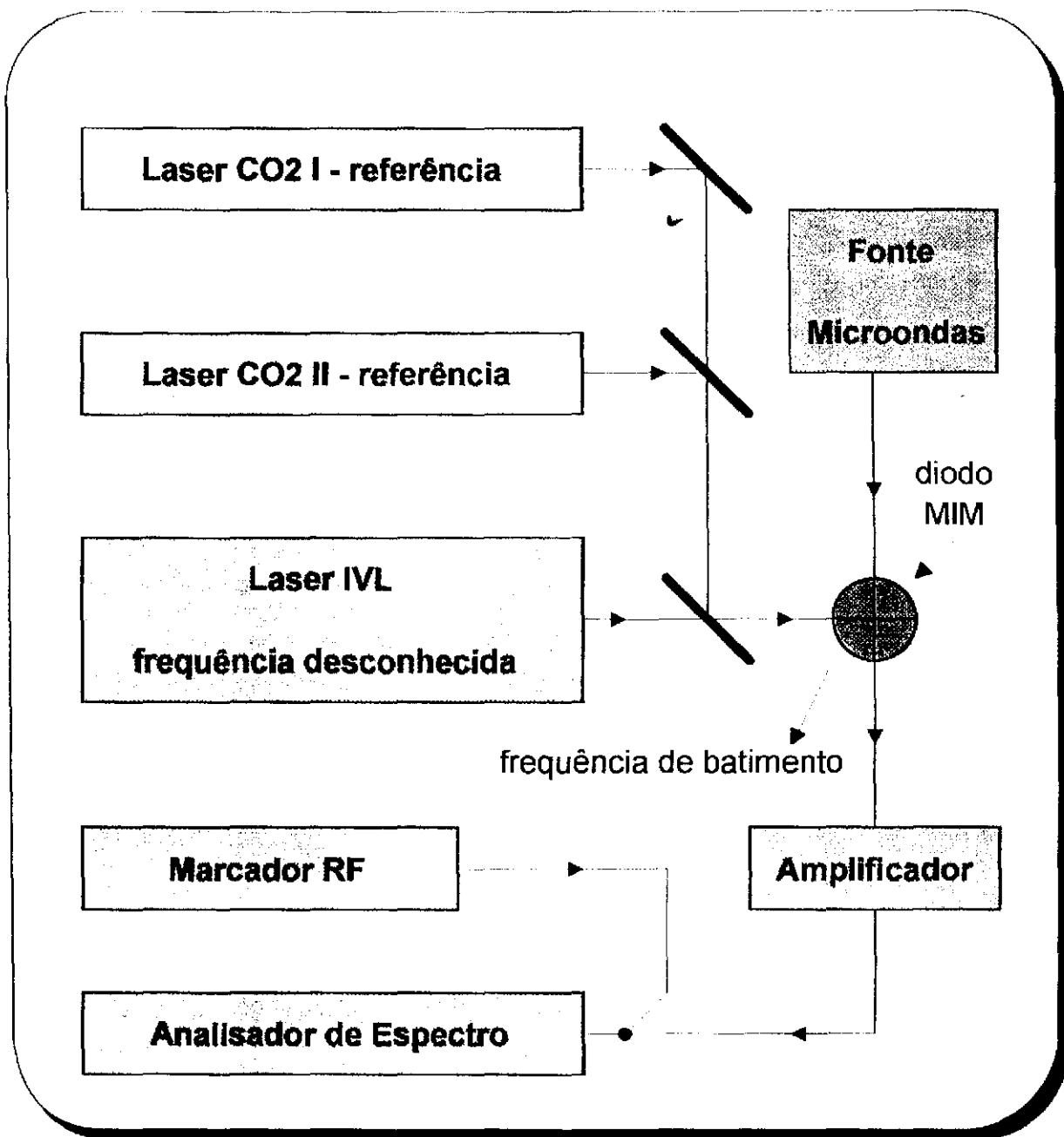


Figura 1.10: Diagrama esquemático da síntese de duas frequências de lasers de CO_2 . Ambas as frequências, juntamente com a frequência de uma fonte microondas e a frequência IVL desconhecida, incidem num diodo MIM W Ni, que serve como misturador de frequências e gerador de frequências harmônicas. A frequência de batimento é medida, e a partir dela a frequência desconhecida é calculada.

oscilador, cuja frequência é contada (figura I.11). A frequência desconhecida, $\nu_{1,2}$, pode então ser obtida através da equação

$$\nu_{IVL} = p \cdot \nu_b \pm |n_1 \cdot \nu_{1,1} - n_2 \cdot \nu_{1,2}| \pm m \cdot \nu_M, \quad (I.4)$$

onde ν_M é uma **frequência microondas** que pode ou não ser adicionada à mistura. Os números inteiros n_1 , n_2 , m e p são as ordens das frequências harmônicas geradas pelo diodo MIM. São números pequenos, de modo que a ordem da mistura seja a menor possível. Os sinais $\pm$ em (I.4) podem ser obtidos a partir da variação das frequências do laser IVL e da frequência microondas.

Tendo já uma medida prévia do comprimento de onda da linha laser cuja frequência se quer medir, calcula-se uma frequência aproximada. Por causa da limitação na largura de banda do analisador de espectro utilizado, é necessário que esta medida tenha uma precisão de pelo menos uma parte em 10^3 . Isto é especialmente crítico, como veremos mais tarde, no caso de frequências muito altas (correspondentes a comprimentos de onda menores que 60 μm). A precisão desejada na medida prévia de λ pode ser conseguida a partir da calibração da varredura do comprimento da cavidade IVL em comparação com um comprimento de onda de uma linha laser conhecido, ou seja, que já teve a frequência correspondente medida. Inicialmente escolhemos $\nu_{1,1}$ e $\nu_{1,2}$, assim como as ordens das frequências harmônicas, de modo que

$$0 < |\nu_b| < 1.5 \text{ GHz}, \quad (I.12)$$

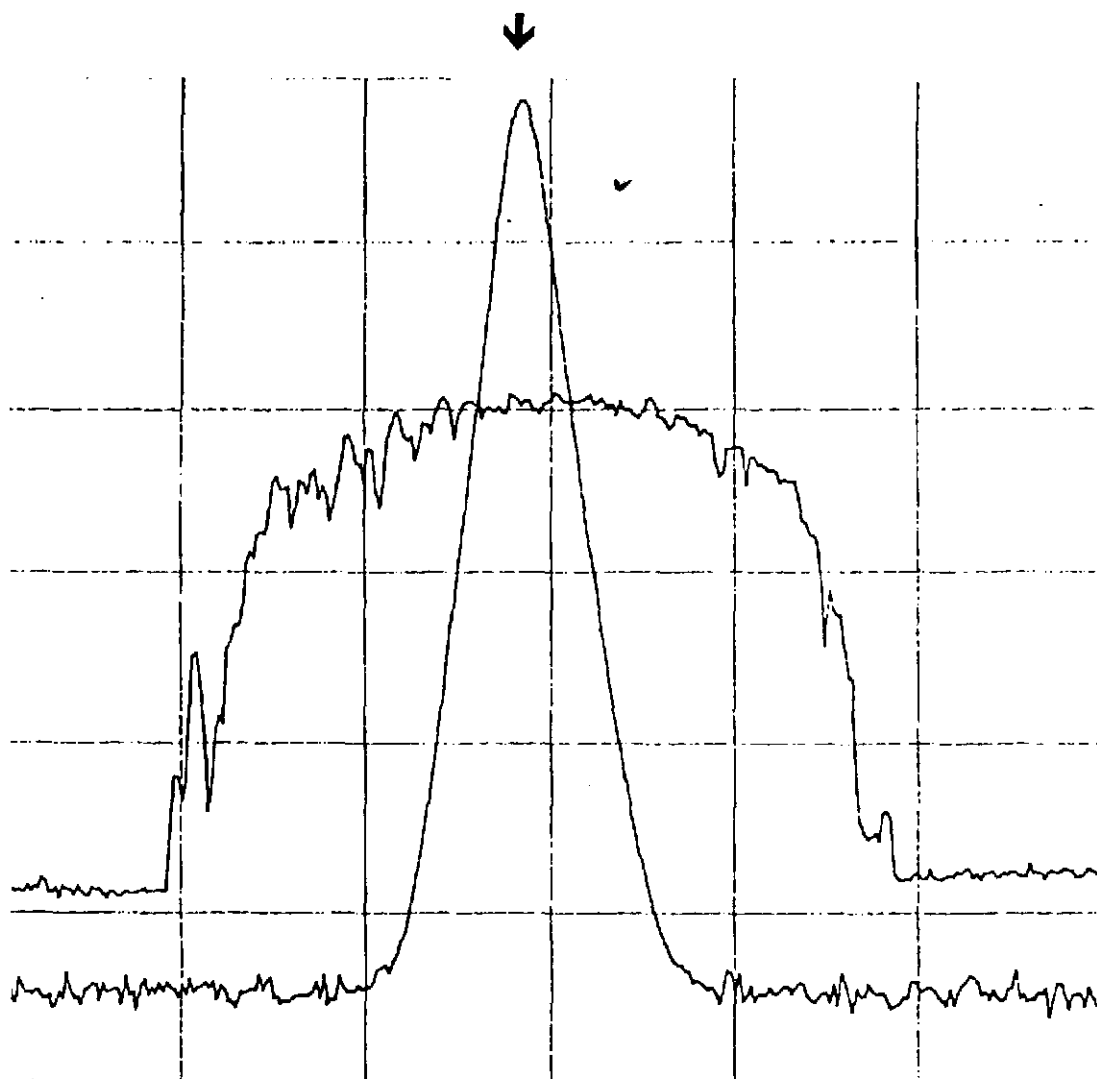


Figura I.11: Sinal de batimento visto no analisador de espectro para a medida da frequência da linha laser IVL do CH_3OH em 4 251 674.0 (0.8) MHz (70.512 μm). As linhas do laser de CO_2 utilizadas como referência foram 9R(20) e 10P(28), não sendo necessária a adição da frequência microondas à mistura. O marcador no centro do registro indica a posição na qual a frequência foi medida.

que corresponde à largura de banda do analisador de espectro. Caso isso não seja possível, uma frequência microondas é adicionada à mistura. O limite na precisão da medida é ditado pela incerteza na sintonização do laser IVL no centro de sua linha de emissão.

Há duas razões principais pelas quais os lasers de CO_2 são utilizados aqui como padrão secundário de frequências no infravermelho. Em primeiro lugar, o laser de CO_2 fornece um grande número de linhas entre 25 e 33 THz, a partir do uso das nove espécies isotópicas disponíveis (mais de 100 linhas para cada variedade). A partir delas, mais de 7000 frequências diferença podem ser geradas entre 0.025 e 5.8 THz. Em segundo lugar, quase todas as linhas das bandas regulares do laser de CO_2 podem ser estabilizadas em relação ao seu centro a partir da técnica da absorção saturada da molécula do CO_2 em $4.3 \text{ } \mu\text{m}$ [I.17]. A frequência das linhas de um laser estabilizado por este método pode facilmente ter uma precisão de várias partes em 10^{12} .

I4.4. Medidas de *offset*

O conhecimento do *offset* da linha IVL, isto é, a **frequência diferença entre a frequência de bombeamento e a frequência do centro da linha de emissão do laser de CO_2** , pode ser extremamente importante quando estamos considerando a identificação da linha laser. Para estas medidas [I.18], é utilizado o mesmo princípio das medidas de frequência descritas no item anterior.

A radiação CO_2 de bombeamento da particular linha IVL cujo *offset* queremos medir é misturada num diodo MIM com a radiação de um laser de CO_2 estabilizado utilizado

como referência (figura 1.12). Um sinal de batimento é então gerado pelo diodo, que corresponderá à frequência diferença entre o centro da linha de emissão do laser de CO_2 de referência e a frequência de bombeamento. O valor do *offset* é então obtido por

$$\nu_b = \nu_{offset} \pm |\nu_{ref} - \nu_{bomb}|, \quad (1.5)$$

onde ν_b é a frequência de batimento, ν_{ref} é a frequência de referência do laser de CO_2 estabilizado e ν_{bomb} é a frequência de bombeamento. O sinal do *offset*, positivo ou negativo em relação ao centro da curva de ganho, é obtido através de uma ligeira variação no comprimento da cavidade do laser de bombeamento.

No presente trabalho, tivemos um número muito grande de linhas bombeadas por linhas não regulares do laser de CO_2 (bandas sequenciais e bandas quentes). Tais linhas são de difícil estabilização, a frequência de uma fonte microondas é adicionada à mistura, de modo a possibilitar a escolha de uma linha do laser de CO_2 como frequência referência. Esta é a linha do laser de CO_2 mais próxima da linha não regular de bombeamento. A frequência microondas então compensa a diferença entre ambas, e a frequência do *offset* é dada por

$$\nu_b = \nu_{offset} \pm |\nu_{ref} - \nu_{bomb}| \pm n \cdot \nu_M, \quad (1.6)$$

onde ν_M é a frequência microondas e n é a ordem da frequência harmônica gerada pelo diodo MIM. Com este método, o *offset* de uma linha laser IVL pode ser determinado com uma incerteza de 2 MHz.

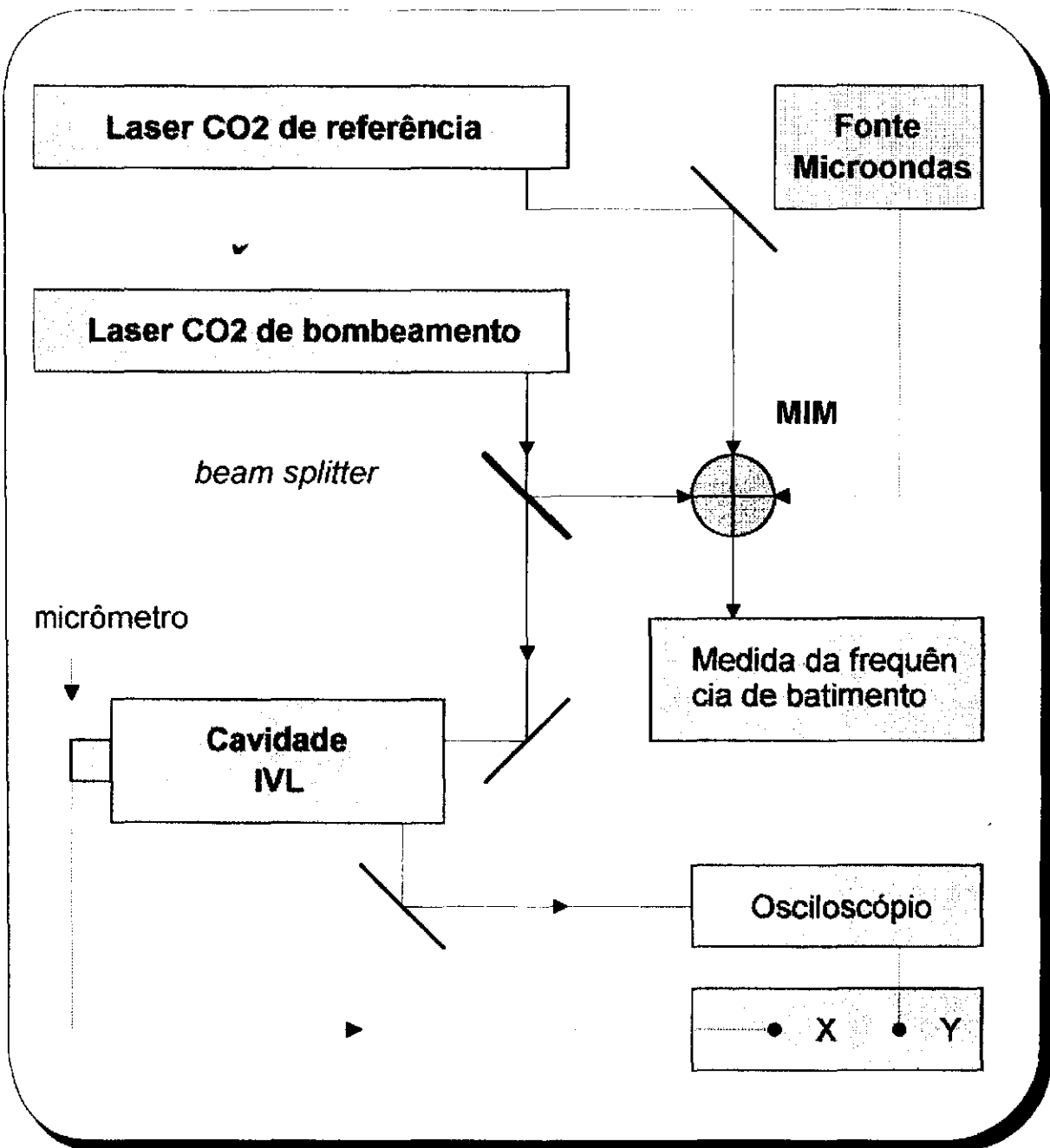


Figura I.12: Diagrama esquemático da montagem utilizada para a medida do *offset* das linhas laser IVL. O *offset* é medido através do batimento entre um laser de CO₂ de referência, estabilizado, e a frequência de bombeamento. Uma frequência microondas é adicionada no caso de medidas de *offset* de linhas bombeadas por linhas não regulares do laser de CO₂.

I.5. RESULTADOS OBTIDOS

Apresentaremos neste ítem os resultados da investigação de diversas moléculas como fontes de laser no infravermelho longinquo (IVL). O trabalho experimental foi realizado utilizando o equipamento e as técnicas descritas anteriormente neste capítulo. Na tabela I.2 apresentamos a relação das moléculas estudadas, as redes de difração do laser CO₂ de bombeamento e os tipos de cavidade IVL utilizadas para a investigação de cada molécula. Medidas de comprimento de onda, frequência, pressão ótima de operação, intensidade relativa, polarização relativa e *offset* foram realizadas para a maioria das transições investigadas.

I.5.1. Metanol e formas isotópicas

A. CH₃OH

Os resultados obtidos se encontram na tabela I.3. Um total de **28 linhas IVL foram obtidas, na faixa de comprimento de onda entre 26.2 e 130.6 μm (11.4 à 2.3 THz) [I.12, I.19, I.20]. Aproximadamente 75% das linhas descobertas estão na região de comprimento de onda abaixo de 100 μm , e cerca de 50% destas têm comprimento de onda abaixo de 50 μm . Isto comprovou a eficiência da cavidade do tipo Fabry-Perot com alto ganho para linhas de frequência alta.**

Tabela 1.2: Moléculas investigadas no presente trabalho, juntamente com redes de difração do laser CO₂ de bombeamento e cavidades IVL utilizadas.

Molécula	Rede de Difração no laser CO₂ de bombeamento N linhas/mm	Cavidade Ressonante IVL^a
CH₃OH	135	1
¹³CH₃OH	171 (8 cm)	2
	171	2
	163	2
¹³CD₃OD	171 (8 cm)	2
¹³CD₃OH	171 (8 cm)	2
	163	2
CD₃OH	171 (8 cm)	2
	171	2
	135	1
CH₃OD	163	2
CH₂DOH	171 (8 cm)	2
	171	2
CD₃OD	171 (8 cm)	2
N₂H₄	171 (8 cm)	2
	163	2
	135	1
¹²CH₂F₂	171	2
	163	2
¹³CH₂F₂	163	2

a. "1" denota a cavidade em guia de ondas retangular metal-dielétrica. "2" denota a cavidade do tipo Fabry-Perot com alto ganho para $\lambda < 150 \mu\text{m}$.

Tabela I.3: Linhas laser no infravermelho longinquo produzidas pelo $^{12}\text{CH}_3^{16}\text{OH}$.

CH ₃ OH								
Linha CO ₂	Frequência	λ	$\sigma=1/\lambda$	Pressão	Intensidade	Polarização	Offset	Obs.
de Bom-	MHz	μm	cm^{-1}	Pa	Relativa	Relativa	MHz	
beamento	(a)	(b)	(b)		(c)	(d)	(e)	(f)
9R(16)	8942749,1	33,524	298,2980	33	S	//	-11,5	*
9R(16)	8176074,8	36,667	272,7245	27	S	/	-11,5	*
9R(16)		56,730	176,2736	29	S	//	-11,5	*
9R(02)	8551428,9	35,058	285,2450	20	M	//	-63	
9R(02)	8237945,6	36,392	274,7883	25	M	//	-63	
9R(02)	7092794,1	42,267	236,5901	20	M	/	6,5	
9R(02)	3159866,8	94,875	105,4018	25	VS	//	-63	*
9R(02)	2843293,3	105,438	94,8421	24	S	//	6,5	*
9P(16)	7159895,3	41,871	238,8284	21	S	/	-56	*
9P(34)	11426080,4	26,238	381,1330	25	S	//	-37	
9P(34)	10946757,0	27,386	365,1445	25	M	/	-37	
9P(34)		29,2	342,4658	44	M	//		
9P(34)	7820764,9	38,333	260,8726	24	M	//	-37	
9P(34)	7509036,2	39,924	250,4745	44	VS	//	24,4	*
9P(34)	7347410,8	40,802	245,0832	25	M	/	-37	
9P(34)	2683821,6	111,704	89,5227				35	
9P(56)	5039190	59,492	168,0893	41	S	/	-25	
9P(56)		66,9	149,4768	32	M	//		
9P(56)	4413566,2	67,925	147,2207	31	M	//	-40	
9P(56)		102,1	97,9432	31	M	//		
10R(54)		62,2	160,7717	60	VW	/		
10R(52)	6032811,3	49,694	201,2329	26	W	//	40	
10R(52)		55	181,8182	41				
10R(52)	4940907,5	60,676	164,8109	44	M	/	34	
10R(50)	2937391,8	102,061	97,9808	14	M	//		

Tabela I.3: Linhas laser no infravermelho longínquo produzidas pelo $^{12}\text{CH}_3^{16}\text{OH}$.

$^{12}\text{CH}_3^{16}\text{OH}$								
Linha CO2 de Bom- beamento	Frequência MHz (a)	λ μm (b)	$\sigma=1/\lambda$ cm^{-1} (b)	Pressão Pa	Intensidade Relativa (c)	Polarização Relativa (d)	Offset MHz (e)	Obs. (f)
9R(16)	8942749,1	33,524	298,2980	33	S	//	-11,5	*
9R(16)	8176074,8	36,667	272,7245	27	S	/	-11,5	*
9R(16)		56,730	176,2736	29	S	//	-11,5	*
9R(02)	8551428,9	35,058	285,2450	20	M	//	-63	
9R(02)	8237945,6	36,392	274,7883	25	M	//	-63	
9R(02)	7092794,1	42,267	236,5901	20	M	/	6,5	
9R(02)	3159866,8	94,875	105,4018	25	VS	//	-63	*
9R(02)	2843293,3	105,438	94,8421	24	S	//	6,5	*
9P(16)	7159895,3	41,871	238,8284	21	S	/	-56	*
9P(34)	11426080,4	26,238	381,1330	25	S	//	-37	
9P(34)	10946757,0	27,386	365,1445	25	M	/	-37	
9P(34)		29,2	342,4658	44	M	//		
9P(34)	7820764,9	38,333	260,8726	24	M	//	-37	
9P(34)	7509036,2	39,924	250,4745	44	VS	//	24,4	*
9P(34)	7347410,8	40,802	245,0832	25	M	/	-37	
9P(34)	2683821,6	111,704	89,5227				35	
9P(56)	5039190	59,492	168,0893	41	S	/	-25	
9P(56)		66,9	149,4768	32	M	//		
9P(56)	4413566,2	67,925	147,2207	31	M	//	-40	
9P(56)		102,1	97,9432	31	M	//		
10R(54)		62,2	160,7717	60	VW	/		
10R(52)	6032811,3	49,694	201,2329	26	W	//	40	
10R(52)		55	181,8182	41				
10R(52)	4940907,5	60,676	164,8109	44	M	/	34	
10R(50)	2937391,8	102,061	97,9808	14	M	//		

Tabela I.3: Linhas laser no infravermelho longinquo produzidas pelo $^{12}\text{CH}_3^{16}\text{OH}$.

Linha CO2 de Bom- beamento	Frequência MHz (a)	λ μm (b)	$\sigma=1/\lambda$ cm^{-1} (b)	Pressão Pa	Intensidade Relativa (c)	Polarização Relativa (d)	Offset MHz (e)	Obs. (f)
10R(50)		130,6		14				
10R(48)	4333019,1	69,188	144,5340	49	M	//	-16	
10R(48)	3059694,8	97,981	102,0604			//	-18	*
10R(48)	1047657,6	286,155	34,9461	42	S	//	-11	*
10R(46)	7201380,0	41,630	240,2122	29	S	/	48	
10R(46)	5949594,6	50,389	198,4571	31			48	
10R(46)	5764826,7	52,004	192,2939	31	S	//		*
10R(46)	4849499,5	61,819	161,7619	26	M	/	45	
10R(46)	4672871,5	64,156	155,8702				15	*
10R(46)	3712760,6	80,747	123,8444	32	S	//	46	
10R(46)		125,7	79,5545	23	M	/		
10R(32)	6209087,2	48,283	0,0207					

- Incerteza estimada na reproducibilidade da frequência do laser IVL $\Delta\nu/\nu = 2 \times 10^{-7}$.
- Calculado à partir da frequência medida com $c = 299\,792\,458\text{ m/s}$.
- Incerteza estimada para a medida do *offset* igual à 2 MHz.
- O asterisco indica linhas não novas.

Algumas das novas transições obtidas merecem atenção especial. Entre elas destacamos as **linhas de intensidade média bombeadas pela 9P(34) em 26.2 μm (//) e 27.4 μm (I), à um *offset* de -37 MHz** (figura 1.13). Para estas, foram realizadas com sucesso as **medidas de frequência, as mais altas já medidas num laser IVL opticamente bombeado utilizando a técnica heteródina descrita anteriormente.**

Linhas de comprimento de onda muito curto são extremamente difíceis de serem medidas em frequência. A incerteza nas medidas de comprimento de onda é muito maior, de modo que medidas prévias de comprimento de onda devem ser feitas com muito cuidado para assegurar que a frequência prevista caia dentro da largura de banda do aparato experimental utilizado para a medida. Considerando estes fatores, um erro de apenas $\pm 0.1 \mu\text{m}$ na medida da linha pode ser significativo, fazendo com que a observação do sinal de batimento não seja possível com o par de frequências escolhidas para os lasers de CO_2 estabilizados ($\nu_{1,1}$ e $\nu_{1,2}$).

No caso da linha em 26 μm , uma **medida prévia de seu comprimento de onda** resultou em $\lambda = 26.2 \mu\text{m}$, que corresponde à uma **frequência aproximada** igual à **11 442 460 MHz**. Neste caso, o par de linhas laser CO_2 utilizado para a mistura de frequências (equação 1.4) foi

$$\nu_{1,1} = \nu_{9R(30)} = 32\,820\,872.445 \text{ MHz e}$$

$$\nu_{1,2} = \nu_{10R(08)} = 29\,011\,133.005 \text{ MHz .}$$

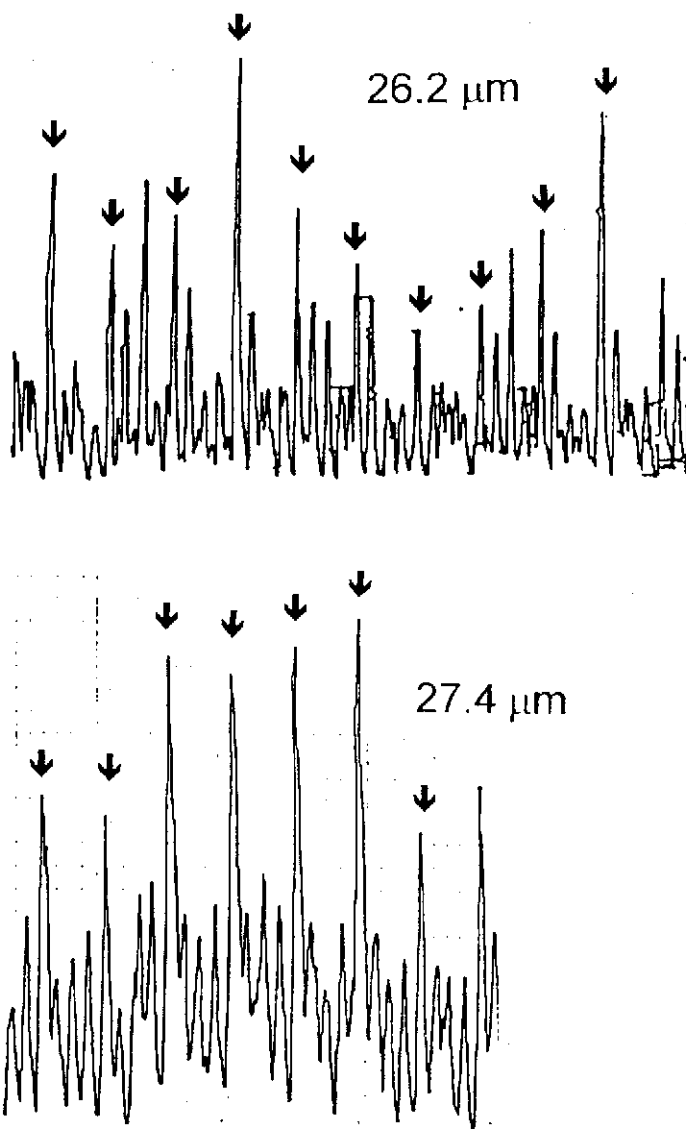


Figura 1.13: Varredura do comprimento da cavidade laser para as novas linhas laser IVL do CH_3OH em $26.2\ \mu\text{m}$ (a) e $27.4\ \mu\text{m}$ (b). Os trechos mostrados possibilitaram a confirmação da existência das linhas. Para uma medida prévia dos comprimentos de onda, uma varredura extensa do micrômetro, correspondendo à $40\lambda/2$ foi efetuada para cada caso, enquanto se observava o registro da linha na tela do osciloscópio.

A **frequência diferença** entre $\nu_{1,1}$ e $\nu_{1,2}$, igual à $\nu_{1,1} - \nu_{1,2} = 3\,809\,739.4\text{ MHz}$, corresponde à aproximadamente 1/3 da frequência que se quer medir. Um sinal de batimento foi gerado pelo diodo quando a **frequência da fonte microondas** foi sintonizada em $\nu_M = 2900\text{ MHz}$. A **frequência de batimento** foi medida, tendo resultado no valor médio $\nu_b = 238.039\text{ MHz}$. As ordens das frequências harmônicas geradas pelo diodo foram $n_1 = n_2 = 3$, $m = 1$. A frequência pode ser obtida a partir da equação

$$\begin{aligned}\nu_L &= (3 \times \nu_{1,1} - 3 \times \nu_{1,2}) - 1 \times \nu_M - \nu_b \\ &= 3 \times (3\,809\,739.440) - 2900 - 238.039.\end{aligned}$$

A frequência da nova linha laser IVL bombeada pela 9P(34) é portanto igual à

$$\nu_L = 11\,426\,080.4\text{ MHz},$$

o que equivale à

$$\lambda_L = 26.238\text{ }\mu\text{m} \equiv 381.1330\text{ cm}^{-1}.$$

A medida da linha laser em $27.4\text{ }\mu\text{m}$ foi realizada de forma análoga, com as mesmas ordens de harmônicas.

B. $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$

As novas transições foram obtidas a partir do bombeamento com linhas regulares e sequenciais do ramo 10R do laser de CO_2 [1.21] e por linhas de J alto da banda regular em $9\text{ }\mu\text{m}$, assim como por linhas das bandas quentes e sequenciais em $9\text{ }\mu\text{m}$, do laser de CO_2 [1.22]. Um total de **41 novas linhas laser IVL foram observadas, com comprimento de onda na faixa entre 44.0 e 880.0 μm .** O resultado destas observações, juntamente com as medidas realizadas para cada linha, está na tabela I.4.

C. OUTRAS FORMAS ISOTÓPICAS

Seis variedades isotópicas do metanol foram investigadas [1.18, 1.19, 1.21]: CD_3OH , $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$, CD_3OD , $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$, CH_3OD e CH_2DOH . Os resultados das medidas realizadas para cada molécula estão na tabela I.5. As **70 novas linhas laser obtidas têm comprimentos de onda entre 43.7 e 719.4 μm .** Um total de 80 linhas laser tiveram suas frequências medidas.

Tabela I.4: Linhas laser no infravermelho longínquo produzidas pelo $^{13}\text{CH}_3^{16}\text{OH}$.

$^{13}\text{CH}_3^{16}\text{OH}$

Linha CO2 de Bom- beamento	Frequência MHz (a)	λ μm (b)	$\sigma=1/\lambda$ cm^{-1} (b)	Pressão Pa	Intensidade Relativa (c)	Polarização Relativa (d)	Offset MHz (e)	Obs. (f)
9R(54)		100,32	99,68	27	M			
9R(50)	1257343,3	238,433	41,9405	13	M	//	-31	
9R(50)	846112,2	354,318	28,2233	13	M	//	-31	
9R(50)		644,0	15,53	13	M	/	-31	
9P(48)	2980794,1	100,575	99,4286	40	M			*
9P(44)	3363537,3	89,130	112,1955	13	W	//	-14	*
9P(42)	2567324,1	116,772	85,6367	47	M	//	-17	
9P(42)	2396411,9	125,101	79,9357	40	M	//	21	
9P(04)	1776003,4	168,802	59,2411	20	W	//	-7	
9P(04)	1577899,4	189,995	52,6331	20	M	//	-47	*
9P(02)		294,0	34,01	27	M			
9P(02)		208,2	48,03	20				
9HP(22)	2279675,2	131,507	76,0418	13	S	//	-9	
9HP(22)		250,0	40,00	24	S	//		
9HP(20)	2908268,8	103,083	97,0094	20	M	//	-7	
9HP(20)	1301177,7	230,401	43,4026	20	M	//	9	
9HP(20)	1299177,7	230,756	43,3359	20	M	//	9	
9HP(16)	1439440,5	208,270	48,0146	27	S	//	-22	
9HP(12)	1023364,2	292,948	34,1358	13	M	//	15	
9HP(12)		414,7	24,11	20	W			
9HP(12)		880	11,4	20	VW			
9HP(11)	1466430,6	204,437	48,9149	13	M	/	-1	
9HP(11)	1183891,8	253,226	39,4904	13	W	//	-1	
9SP(11)	1466430,8	204,437	48,9149	13	M	//	36	
10R(54)	6812119,1	44,009	227,2278	37	W	//		

Tabela A-7. Linhas laser no infravermelho longo produzidas pelo CH_3OH .

Linha CO2	Frequência	λ	$\sigma=1/\lambda$	Pressão	Intensidade	Polarização	Offset	Obs.
de Bom- beamento	MHz	μm	cm^{-1}	Pa	Relativa	Relativa	MHz	
	(a)	(b)	(b)		(c)	(d)	(e)	(f)
10R(52)	6672912,5	44,927	222,5844	27	M	//	2	
10R(50)	3575584,4	83,844	119,2687	19	M	//	-45	
10R(46)	2712817,0	110,510	90,4898	28	M	//		
10R(46)	1862786,3	160,938	62,1359	43	VS	//	22	
10R(46)	1862788,4	160,937	62,1359	43	VS	//	22	
10R(44)	2055165,0	145,873	68,5529	40	S	/	-20	
10R(44)	1474976,3	203,252	49,1999	53	VS	//	-20	
10R(42)		125,9	79,43	53	M	/	-7	
10R(40)	4158911,8	72,084	138,7264	35	VS	//	-24	*
10R(38)	2044805,1	146,612	68,2074	21	M	//	-30	
10R(36)		339,9	29,42			//	38	*
10R(34)		49,1	203,67	31	M	//	8	
10R(32)	891144,1	336,413	29,7254	27	W	//	47	*
10SR(21)	3713175,1	80,737	123,8582	41	M	//	-9	
10SR(19)		70	142,9	13	VW	//		
10R(14)	955817,9	313,650	31,8827	31	W	//	21	
10SR(17)	6388391,4	46,928	213,0938	47	W	//		
10SR(17)		112,5	88,89	40	W	//	24	
10SR(17)		128,9	77,58	40	W	//	47	
10R(12)	2958198,7	101,343	98,6749	51	M	//	8	*
10SR(15)	3738951,2	80,181	124,7180	39	S	//	-38	
10SR(11)	5938379,6	50,484	198,0830	53	S	//	27	
10R(06)	4178156,9	71,752	139,3683	40	W	//	-28	
10R(06)	3668292,2	81,725	122,3611	51	M	//	-40	
10R(06)		127,1	78,68	40	W	/		
10R(06)		240,1	41,65			//	-30	*

Tabela I.4: Linhas laser no infravermelho longínquo produzidas pelo $^{13}\text{CH}_3^{16}\text{OH}$.

- a. Incerteza estimada na reproducibilidade da frequência do laser IVL $\Delta\nu/\nu = 2 \times 10^{-7}$.
- b. Calculado à partir da frequência medida com $c = 299\,792\,458$ m/s.
- c. VS = *very strong* (muito forte), S = *strong* (forte), M = *medium* (média), W = *weak* (fraca)
- d. "/" indica polarização relativa paralela; "⊥" indica polarização relativa perpendicular
- e. Incerteza estimada para a medida do *offset* igual à 2 MHz.
- f. O asterisco indica linhas não novas.

Tabela I.5: Linhas laser no infravermelho longínquo produzidas por diversas variedades isotópicas do metanol.

CD3OH

Linha CO2 de Bom- beamento	Frequência MHz (a)	λ μm (b)	$\sigma=1/\lambda$ cm^{-1} (b)	Pressão Pa	Intensidade Relativa (c)	Polarização Relativa (d)	Offset MHz (e)	Obs. (f)
9R(54)		245,5	40,73	27	M	//		
9R(52)		61,0	163,93	33	M	//		
9R(52)		77,0	129,87	33	W	//		
9R(50)		53,4	187,27	47				
9R(50)	1220173,1	245,697	40,7006	24	S	//	-27	
9R(46)	2097054,2	142,959	69,9502	27	S	//	-23	
9R(46)	1333625,1	224,795	44,4849	33	M	//		*
9R(34)	4988091,2	60,102	166,3848	33	VS	//	-9	*
9R(28)	7035829,9	42,609	234,6900	53	M	//	5	*
9R(06)	6153279,0	48,721	205,2513	29		//	-15	*
9R(06)	850839,5	352,349	28,3810	20	M	//	-27	*
9P(56)		129,2	77,40	27	M	//		
9P(60)?		482,8	20,71	24	M	//		
10R(56)		51,6	193,80	16	W	//		
10R(54)		92,9	107,64	20	M	//		
10R(48)		106,1	94,25	13	W	//		
10R(34)		42,4	235,85			/		
10P(20)	3343360,7	89,668	111,5225	64	M	//		*
10P(22)	7441107,6	40,289	248,2086	33	W	/		*
10HP(29)	1238183,9	242,123	41,3014	13	M	//		
10HP(29)		356,0	28,09	13	W	//		
10HP?		350,6	28,52	13	W	//		
10P(56)	3475080,1	86,269	115,9162	20	M	//		*

Tabela I.5: Linhas laser no infravermelho longínquo produzidas por diversas variedades isotópicas do metanol.

13CD3OH

Linha CO2 de Bom- beamento	Frequência MHz (a)	λ μm (b)	$\sigma=1/\lambda$ cm^{-1} (b)	Pressão Pa	Intensidade Relativa (c)	Polarização Relativa (d)	Offset MHz (e)	Obs. (f)
10R(52)	9245122,6	32,427	308,3841	28	W	//		
10R(50)	5852719,7	51,223	195,2257	36	M	//	24	
10R(50)	5852724	51,223	195,2259	36	M	//	24	
10R(50)	4979742,5	60,202	166,1063	117	VS	//	4	
10R(50)	3660888,4	81,891	122,1141	40	VS	/	-11	
10R(46)	6300397,4	47,583	210,1586	32	VS	//		
10R(46)	4527932,5	66,21	151,0356	20	VS	//	10	
10R(46)		157,7	63,41	10	M	//	42	*
10R(26)		147,5	67,8			/	-25	*
10R(24)	4669448	64,203	155,756	15	M	//	-25	*
10SR(29)		219,8	45,5	16	M	/	-28	
10SR(29)		469,4	21,3	21	W	//	-24	
10SR(27)	4496880,8	66,667	149,9998	17	M	//		
10SR(27)	4262687,4	70,329	142,1879	25	VS	/	-26	
10SR(27)	2396985,6	125,071	79,9548	17	M	/	-13	
10SR(27)		127,6	78,37	17	W	//	27	
10SR(27)	1863038,2	160,916	62,1443	25	M	//	-13	
10SR(27)		234	42,74	27	W	//	27	
10R(12)	3642651,6	82,301	121,5058	13	W	/		
10R(10)	4454427,9	67,302	148,5837	27	M	/	-2	*
10R(08)	4796751,6	62,499	160,0024	33	VS	//	30	*
10R(08)		97,9	102,15	40	VS	//		
10R(06)	5792881,7	51,752	193,2297	28	S	//	27	*
10SR(11)	1163665,7	257,628	38,8157	15	S	//	-15	
9R(54)	1290254,6	232,351	43,0383	27	M	//	16	

Tabela I.5: Linhas laser no infravermelho longinquo produzidas por diversas variedades isotópicas do metanol.

13CD3OH

Linha CO2 de Bom- beamento	Frequência MHz (a)	λ μm (b)	$\sigma=1/\lambda$ cm-1 (b)	Pressão Pa	Intensidade Relativa (c)	Polarização Relativa (d)	Offset MHz (e)	Obs. (f)
9R(48)	5492616,2	54,581	183,214	47	M	//		
9R(34)	3650380	82,126	121,7636	33	S	//	0	
9R(32)	5376677,3	55,758	179,3466	40	S	//	-17	*
9R(24)	3982631,9	75,275	132,8463	40	M	//	0	
9R(24)		79,4	125,94	27	M	//	0	*
9R(20)	1240925,7	241,588	41,3928	27	M	//	46	*
9R(18)	5731794,1	52,303	191,1921	13	M	//	-19	*
9R(16)	3605606,5	83,146	120,2701	27	M	//	-45	
9R(14)	3060318,9	97,961	102,0813	33	S	//	23	
9R(10)	4587083	65,356	153,0086	40	M	//	-14	*
9P(06)	7591236,8	39,492	253,2164	40	M	//	-23	
9P(06)	2616992,5	114,556	87,2935	33	M	//	-4	

CD3OD

Linha CO2 de Bom- beamento	Frequência MHz (a)	λ μm (b)	$\sigma=1/\lambda$ cm-1 (b)	Pressão Pa	Intensidade Relativa (c)	Polarização Relativa (d)	Offset MHz (e)	Obs. (f)
9R(50)		246,2	40,62	26,6	S	//		
10R(52)	1131211,7	265,019	37,7332	15	W	//		
10R(48)	6608862,5	45,362	220,4479	27	M	//		
10R(48)'	3782558,7	79,257	126,1726	11	W	//		

Tabela I.5: Linhas laser no infravermelho longínquo produzidas por diversas variedades isotópicas do metanol.

CD3OD

Linha CO2 de Bom- beamento	Frequência MHz (a)	λ μm (b)	$\sigma=1/\lambda$ cm^{-1} (b)	Pressão Pa	Intensidade Relativa (c)	Polarização Relativa (d)	Offset MHz (e)	Obs. (f)
10R(34)	1658687,9	180,741	55,3279	52	W	/		*
10R(18)	6860664,6	43,697	228,8471	21	VS	/		

¹³CD3OD

Linha CO2 de Bom- beamento	Frequência MHz (a)	λ μm (b)	$\sigma=1/\lambda$ cm^{-1} (b)	Pressão Pa	Intensidade Relativa (c)	Polarização Relativa (d)	Offset MHz (e)	Obs. (f)
10R(54)	1394348	215,005	46,5104	19	M	//	22	
10R(52)	2836366	105,696	94,611	43	M	//	26	
10R(50)	2256426,6	132,862	75,2663	23	M	/	-19	
10R(46)		52,2	191,57	27	W	//		
10R(44)	4580534,6	65,449	152,7902	55	S	//	-44	
10R(44)	2222002,5	134,92	74,118	13	W	//	3	
10R(44)	2135979,8	140,354	71,2486	28	M	//		
10R(40)	4225588,4	70,947	140,9505	33	M	//		
10R(40)	1826416,2	164,142	60,9227	21	S	//	-32	
10R(38)	416710,4	719,426	13,9	20	M	//	0	
10R(32)		46,4	215,52	16	W	//		
10R(32)	4152617	72,194	138,5164	16	M	//	17	
10R(28)	1186180,4	252,738	39,5667	11	M	//	6	
10R(26)	2048803,8	146,326	68,3407	24	S	/	-28	*

Tabela I.5: Linhas laser no infravermelho longínquo produzidas por diversas variedades isotópicas do metanol.

¹³CD3OD

Linha CO2 de Bom- beamento	Frequência MHz (a)	λ μm (b)	$\sigma=1/\lambda$ cm-1 (b)	Pressão Pa	Intensidade Relativa (c)	Polarização Relativa (d)	Offset MHz (e)	Obs. (f)
10R(24)	3325304,5	90,155	110,9202	35	M	//		*
10SR(23)	5535464,2	54,159	184,6432	17	W	//		
10SR(17)	3125109,1	95,93	104,2424	24	M	/	-18	
10SR(17)	2982828,9	100,506	99,4965	23	M	//	-21	
10SR(17)		110,6	90,42	23	W	//		
10R(12)	1391365,1	215,466	46,4109	29	W	//	37	
10SR(13)	4007023	74,817	133,6599	21	W	//		
10R(08)		62,6	159,74	33	W	//		*
10R(08)	645471,7	464,455	21,5306	13	S	//	-9	*
10R(04)	2171779,5	138,04	72,4428	20	W	//	3	
10R(02)	1003282,9	298,811	33,4659	20	M	//	28	
10P(08)	2051564,5	146,129	68,4328	16	M	//		

CH3OD

Linha CO2 de Bom- beamento	Frequência MHz (a)	λ μm (b)	$\sigma=1/\lambda$ cm-1 (b)	Pressão Pa	Intensidade Relativa (c)	Polarização Relativa (d)	Offset MHz (e)	Obs. (f)
10R(40)		141,2	70,82	47	S	//		
10R(40)		249,1	40,14	52	W	//		
9R(16)	4259119,5	70,388	142,0689	27	M	//	-42	
9R(16)	2912479,4	102,934	97,1499	13	M	//	-42	

Tabela I.5: Linhas laser no infravermelho longínquo produzidas por diversas variedades isotópicas do metanol.

CH3OD

Linha CO2 de Bom- beamento	Frequência MHz (a)	λ μm (b)	$\sigma=1/\lambda$ cm-1 (b)	Pressão Pa	Intensidade Relativa (c)	Polarização Relativa (d)	Offset MHz (e)	Obs. (f)
9R(16)	1295296,5	231,447	43,2064	13	M	//		
9P(02)	766163	391,291	25,5564	13	M	//	10	*
9P(10)	2239654,5	133,857	74,7068	33	S	//	11	*
9HP(18)	1299414,1	230,714	43,3438	20	S	//	20	
9P(32)	2650697,4	113,099	88,4177	27	M	//	-42	*
9P(42)	1372741,7	218,39	45,7897	20	M	//	-45	
9P(46)	4575770,3	65,517	152,6313	33	M	//	40	
9P(52)	6406792,8	46,793	213,7076	27	S	//	-34	*

CH2DOH

Linha CO2 de Bom- beamento	Frequência MHz (a)	λ μm (b)	$\sigma=1/\lambda$ cm-1 (b)	Pressão Pa	Intensidade Relativa (c)	Polarização Relativa (d)	Offset MHz (e)	Obs. (f)
9R(38)	790583,6	379,204	26,3710	13	M	//	-28	
9R(06)	1727869,6	173,504	57,6355	33	M	//	31	
9R(04)	1334777,6	224,601	44,5234	13	W	//	-23	
9SR(05)	1303499,5	229,990	43,4801	13	W	//	-5	
9P(02)	2156425,8	139,023	71,9306	20	M	//	16	

- Incerteza estimada na reproducibilidade da frequência do laser IVL $\Delta\nu/\nu = 2 \times 10^{-7}$.
- Calculado a partir da frequência medida com $c = 299\,792\,458$ m/s.
- VS = *very strong* (muito forte), S = *strong* (forte), M = *medium* (média), W = *weak* (fraca)
- "/" indica polarização relativa paralela; "/" indica polarização relativa perpendicular
- Incerteza estimada para a medida do *offset* igual a 2 MHz.
- O asterisco indica linhas não novas.

I.5.2. Hidrazina

Uma revisão das linhas laser da hidrazina (N_2H_4) conhecidas anteriormente é encontrada em [1.23]. A descoberta de dezenas de novas linhas laser, a maioria com comprimento de onda na faixa de 80 à 150 μm , em [1.23] intensificou o interesse na hidrazina. Neste trabalho [1.24, 1.25] o número de linhas laser geradas foi praticamente duplicado, colocando a **hidrazina** como um dos mais importantes meios ativos de lasers IVL, depois do metanol.

Os resultados obtidos se encontram na tabela 1.6. Um total de aproximadamente 100 novas linhas IVL foram obtidas, na faixa de comprimento de onda entre 49.2 e 708.3 μm . A maioria das novas linhas têm comprimento de onda abaixo de 100 μm , mais especificamente na faixa entre 50 e 100 μm . As novas transições foram bombeadas por linhas regulares e não regulares do laser de CO_2 . Várias redes de difração foram utilizadas, assim como os dois tipos de cavidade IVL descritos neste trabalho.

III.2.3. Difluorometano

Até 1990, o difluorometano normal, $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$, e a variedade isotópica $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$ tinham contribuído com cerca de 200 linhas laser IVL com comprimento de onda na faixa entre 95.6 e 1448.1 μm [1.26, 1.27, 1.28]. A maioria das linhas produzidas por estas moléculas se situa na faixa de comprimento de onda entre 200 e 300 μm .

Foram obtidas no presente trabalho **14 linhas IVL para o $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$ e 7 linhas para o $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$ [1.29].** A maioria foi bombeada por linhas com J alto do ramo 9R de um laser de CO_2 . Cinco delas foram bombeadas por linhas de bandas quentes. Os **comprimentos de onda estão na faixa entre 97.6 e 617.2 μm no caso do $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$ e entre 195.9 e 355.1 μm para o $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$.** Foram **medidas as frequências de 16 das linhas novas e de quatro linhas anteriormente conhecidas.** Os resultados das medidas realizadas estão na tabela 1.7.

Tabela I.6: Linhas laser no infravermelho longínquo produzidas pela hidrazina (N_2H_4).

N₂H₄

Linha CO ₂ de Bom- beamento	Frequência MHz (a)	λ μm (b)	$\sigma=1/\lambda$ cm ⁻¹ (b)	Pressão Pa	Intensidade Relativa (c)	Polarização Relativa (d)	Offset MHz (e)	Obs. (f)
9R(52)	4463894,4	67,159	148,8995	53	W	//	4	
9R(50)	4553228,0	65,842	151,8793	53	M	//	-9	
9R(46)	1945888,1	154,065	64,9078	11	M	//	-2	
9R(46)		454,7	21,9925	33	M	//	-2	
9R(42)	858156,2	349,345	28,6250	20	VS	/		*
9R(36)	2950180,8	101,618	98,4074	27	S	//	-38	
9R(34)	1055803,2	283,947	35,2178	13	VS	//		
9R(26)	916511,7	327,102	30,5715	20	S	//	-13	
9R(24)		328,0	30,4878	20	W			*
9R(18)	812750,0	368,862	27,1104	27	M			*
9R(14)	3497481,1	85,717	116,6634	27	S	//	-50	
9R(12)	3975563,7	75,409	132,6105	60	W	//	35	
9R(10)	4104665,7	73,037	136,9169	47	W	//	43	
9R(10)	1203541,3	249,092	40,1458	20	M	//	-20	
9R(08)	3696638,2	81,099	123,3066	33	S	//	-12	
9R(04)	3918281,0	76,511	130,6998	13	M	//	40	
9R(04)		125,7	79,5545	20	M	//		
9SP(11)		85,9	116,4144	13	S	//		
9P(08)		708,3	14,1183	20	M	//		
9P(12)'	904899,4	331,299	30,1842	20	S	//		
9P(12)''	903889,6	331,669	30,1505	20	S	//		*
9P(14)	3317269,0	90,373	110,6522	53	VS	//	-32	
9P(16)	3536744,1	84,765	117,9731	20	M	//	8	
9P(16)	3304457,8	90,724	110,2248	20	S	//	-45	
9SP(13)	2884000,7	103,950	96,1999	53	VS	//	-12	

Tabela L6: Linhas laser no infravermelho longínquo produzidas pela hidrazina (N_2H_4).

Linha CO2 de Bom- beamento	Frequência MHz (a)	λ μm (b)	$\sigma=1/\lambda$ cm-1 (b)	Pressão Pa	Intensidade Relativa (c)	Polarização Relativa (d)	Offset MHz (e)	Obs. (f)
9P(22)	2510428,7	119,419	83,7389	43	W	//	39	
9P(30)	1920424,5	156,107	64,0585	20	M	//	28	
9P(32)	4058513,9	73,868	135,3775	40	S	//	28	
9P(34)		102,0	98,0392	53	VS	//		
9P(46)	1866375,4	160,628	62,2556	27	VS	//	-7	
9P(46)	960791,1	312,027	32,0485	27	VS	//	-7	
9P(52)	2473562,9	121,199	82,5092	27	S	//	-45	
9P(56)	1644081,4	182,346	54,8407	20	S	//	-32	
10R(54)	2729129,8	109,849	91,0340	21	M	//	-19	
10R(54)	2340717,5	128,077	78,0779	33	S	//	19	
10R(52)	2106238,3	142,335	70,2565	43	S	//	40	
10R(50)	5034814,5	59,544	167,9433	117	S	//	-16	
10R(50)		61,9	161,5509	96	M	//		
10R(50)	2638540,7	113,621	88,0122	29	S	//	7	
10R(50)	2638537,7	113,621	88,0121	29	S	//	7	
10R(50)	1635937,6	183,254	54,5690	29	M	/	7	
10R(48)	2740883,2	109,378	91,4260	40	M	//	10	
10R(44)	2651522,1	113,064	88,4453	44	S	//	-22	
10R(42)	3551318,2	84,417	118,4592	43	M	//	44	
10R(42)	3343021,8	89,677	111,5112	33	M	//	-23	
10R(40)	1485618,5	201,796	49,5549	65	VS	//	-36	
10R(38)	1272681,1	235,560	42,4521	25	VS	//		*
10R(36)	2746267,9	109,164	91,6056	25	M	//	-14	
10R(36)	1868475,0	160,448	62,3256	33	S	//	44	
10R(36)	960791,1	312,027	32,0485	37	S	/	44	
10R(34)	2082274,2	143,974	69,4572	40	VS	/	41	
10R(34)		153,4	65,1890	29	VS	//		

Tabela I.6: Linhas laser no infravermelho longínquo produzidas pela hidrazina (N_2H_4).

Linha CO2 de Bom- beamento	Frequência MHz (a)	λ μm (b)	$\sigma=1/\lambda$ cm-1 (b)	Pressão Pa	Intensidade Relativa (c)	Polarização Relativa (d)	Offset MHz (e)	Obs. (f)
10R(34)	1371660,8	218,562	45,7537	40	VS	//	44	
10R(30)	1132510,3	264,715	37,7765	33	S	//	-10	
10R(28)	1955291,8	153,324	65,2215	28	S	//	42	
10SR(27)	1860374,8	161,146	62,0554	37	S	//	7	
10SR(23)	3275035,8	91,539	109,2434	32	VS	//	26	
10SR(23)	2743410,5	109,277	91,5103	25	VS	//	-28	
10SR(23)		267,4	37,3972	32	M	//	47	
10R(20)	2092854,4	143,246	69,8101	24	S	/		*
10R(20)	1132140,6	264,801	37,7641	27	S	//		*
10R(18)	2790942,8	107,416	93,0958	36	M	//		
10R(18)		116,7	85,6898	40	M	//	-33	
10SR(21)	939054,3	319,249	31,3235	27	VS	//		
10SR(17)	1610436,0	186,156	53,7184	20	VS	//	19	
10HR(14)	1977072,4	151,635	65,9480	13	M	//	-30	
10HR(14)	1574927,0	190,353	52,5339	13	M	/	-8	
10R(12)	995077,8	301,275	33,1922	20	S	//		*
10SR(11)	2381482,4	125,885	79,4377	13	S	//	36	
10SR(11)	2381478,9	125,885	79,4376	13	S	//	36	
10SR(11)	1510382,3	198,488	50,3809	11	W	//		
10SR(09)	1126495,9	266,128	37,5759	20	VS	/	0	
10SR(09)	645737,5	464,264	21,5395	19	VS	//	0	
10R(08)	1281625,8	233,916	42,7504	13	VS			*
10R(04)	5116059,9	58,598	170,6534	108	M	//		
10R(04)	2574085,5	116,466	85,8623	39	VS	//	39	
10P(02)	4017213,1	74,627	133,9998	21	M	//		
10P(02)	1811655,9	165,480	60,4303	23	M	//	-11	

Tabela I.6: Linhas laser no infravermelho longínquo produzidas pela hidrazina (N_2H_4).

Linha CO2 de Bom- beamento	Frequência MHz (a)	λ μm (b)	$\sigma=1/\lambda$ cm-1 (b)	Pressão Pa	Intensidade Relativa (c)	Polarização Relativa (d)	Offset MHz (e)	Obs. (f)
10P(04)		49,2	203,2520	24	M	//	-36	
10P(04)	3844230,0	77,985	128,2297	23	M	//	-36	
10P(04)	3319710,8	90,307	110,7336	41	S	/		
10P(04)	2625546,4	114,183	87,5788	28	S	//	42	
10P(04)	2415908,4	124,091	80,5860	39	M	//		
10P(04)	2098942,5	142,830	70,0132	20	M	//		
10P(04)		186,1	53,7346	24	W	/	42	
10P(06)'''	1647877,4	181,926	54,9673	20	S	/		*
10P(10)	1450431,1	206,692	48,3812	40	M	//	37	
10P(12)	1907887,0	157,133	63,6403	24	M	//	-43	
10P(16)'	3690723,1	81,229	123,1093	20	M	/		*
10P(16)'	2923359,0	102,551	97,5128	53	S	//		*
10P(18)	4668834,6	64,211	155,7356	29	W	//	-43	
10P(18)	2555898,1	117,294	85,2556	27	W	//	26	
10P(18)		273,0	36,6300	13	W	//		*
10P(20)	3559814,8	84,216	118,7426	67	M	//	-42	
10P(22)	3691269,2	81,217	123,1269	20	W	//	31	
10P(22)	2923138,5	102,558	97,5058	20	W	//	31	
10P(24)	3676638,9	81,540	122,6392	29	M	//	40	
10P(24)	2460606,8	121,837	82,0769	27	M	//	13	
10P(24)	1554077,8	192,907	51,8385	15	VS	/	-32	*
10P(26)	3197414,3	93,761	106,6542	29	M	//	-46	
10P(30)	3442096,1	87,096	114,8160	13	M	//	-36	
10P(30)	2695149,6	111,234	89,9005	13	M	//	-8	
10SP(29)	2432134,3	123,263	81,1273	27	VS	/	-12	
10SP(29)	1615503,5	185,572	53,8874	20	VS	//	-12	
10P(32)	2219596,6	135,066	74,0378	19	W	//	0	

Tabela I.6: Linhas laser no infravermelho longo produzidas pela hidrazina (N₂H₄).

Linha CO2 de Bom- beamento	Frequência MHz (a)	λ μm (b)	$\sigma=1/\lambda$ cm ⁻¹ (b)	Pressão Pa	Intensidade Relativa (c)	Polarização Relativa (d)	Offset MHz (e)	Obs. (f)
10SP(31)	4722332,3	63,484	157,5201	27	M	//	1	
10SP(31)	3559099,1	84,233	118,7188	27	M	//	1	
10SP(33)	5494676,8	54,561	183,2827	27	M	//	-7	
10P(36)	3266508,2	91,778	108,9590	21	M	//	-33	
10P(40)	1241985,4	241,382	41,4282	7	M			*
10P(40)	568210,2	527,608	18,9535	7	W			*
10P(44)	3172777,9	94,489	105,8325	27	S			*
10P(44)	2452677,4	122,231	81,8125	27	VS			*
10P(46)	3444748,6	87,029	114,9044	33	W	/	34	
10P(52)	1860374,6	161,146	62,0554		W			*
10P(54)	2988681,8	100,309	99,6917	28	VS	/		
10P(56)P(23)	3896540,1	76,938	129,9746	24	VS	//		
10P(56)P(23)	1556427,9	192,616	51,9168		VS			*
10P(56)P(23)	1037179,7	289,046	34,5966	24	M	/		
10P(56)P(23)	885606,8	338,516	29,5407		S			*
10HP(24)	2823688,6	106,171	94,1881	13	M			*
10HP(24)	1864680,0	160,774	62,1990	10	W			*
10HP(25)	1708654,6	175,455	56,9946	19	M			
10HP(29)	3214438,5	93,264	107,2221	33	S	//		
10HP(29)	1858872,0	161,277	62,0053	7	VS			*
10HP(29)	1040932,6	288,004	34,7218	8	M	//		*
10HP(32)	1282805,7	233,701	42,7898	8	S			*
10HP(32)	1042133,2	287,672	34,7618	8	S			*

- a. Incerteza estimada na reproducibilidade da frequência do laser IVL $\Delta\nu/\nu = 2 \times 10^{-7}$.
b. Calculado a partir da frequência medida com $c = 299\,792\,458$ m/s.
c. VS = *very strong* (muito forte), S = *strong* (forte), M = *medium* (média), W = *weak* (fraca)
d. "/" indica polarização relativa paralela; "///" indica polarização relativa perpendicular
e. Incerteza estimada para a medida do *offset* igual a 2 MHz.
f. O asterisco indica linhas não novas.

Tabela I.7: Linhas laser no infravermelho longínquo produzidas pelo $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$ e $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$.

$^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$

Linha CO2 de Bom- beamento	Frequência MHz (a)	λ μm (b)	$\sigma=1/\lambda$ cm^{-1} (b)	Pressão Pa	Intensidade Relativa (c)	Polarização Relativa (d)	Offset MHz (e)	Obs. (f)
9R(60)		576,4	17,35	44	M	//		
9R(58)		142,9	69,98	20	S	//		
9R(56)		105,1	95,15	44	S	//		
9R(54)	486534,6	616,179	16,2290	27	M	//	-26	
9R(52)		97,6	102,46	27	M	//		
9R(52)	1541998,0	194,418	51,4355	13	M	//	-17	
9R(52)	1426697,9	210,130	47,5895	24	M	//	-17	
9R(50)		279,9	35,73	13	W	//		
9R(48)	1484593,9	201,936	49,5207	20	VS	//	-35	
9SR(05)		185,0	54,05	13	S	/		
9R(02)	1541479,5	194,484	51,4182	43	S	//	25	
9R(02)		346,8	28,84	33	S	/		
9HP(16)		225,9	44,27	27	S	//		

¹³CH₂F₂

Linha CO ₂ de Bom- beamento	Frequência MHz (a)	λ μm (b)	$\sigma=1/\lambda$ cm ⁻¹ (b)	Pressão Pa	Intensidade Relativa (c)	Polarização Relativa (d)	Offset MHz (e)	Obs. (f)
9R(50)	1151949,3	260,248	38,4249	27	VS	//	36	
9R(34)	1338518,1	223,973	44,6482	40	VS	//	26	*
9R(10)	1420034,8	211,116	47,3673	27	VS	//	-46	*
9R(02)	1486039,0	201,739	49,5689	33	M	/	2	
9HP(11)	1354783,8	221,284	45,1907	13	VS	/	-8	
9HP(11)		299,5	33,39	11	VS	//	-8	
9HP(12)	1530091,5	195,931	51,0384	27	VS	/	-1	
9HP(12)	1105380,5	271,212	36,8715	27	S	//	-1	
9HP(14)	1509921,1	198,548	50,3655	27	S	//	11	
9P(08)	844186,3	355,126	28,1590	40	M	//	-2	*

- Incerteza estimada na reproducibilidade da frequência do laser IVL $\Delta\nu/\nu = 2 \times 10^{-7}$.
- Calculado à partir da frequência medida com $c = 299\,792\,458$ m/s.
- VS = *very strong* (muito forte), S = *strong* (forte), M = *medium* (média), W = *weak* (fraca)
- "//" indica polarização relativa paralela; "/" indica polarização relativa perpendicular
- Incerteza estimada para a medida do *offset* igual à 2 MHz.
- O asterisco indica linhas não novas.

1.6. REFERÊNCIAS

- [1.1] C.K.N. Patel, W.L. Faust, R.A. McFarlane, "CW laser action on rotational transitions of the $\Sigma_u' - \Sigma_g'$ vibrational band of CO_2 ," *Bull. Am. Phys. Soc.*, vol. 9, p. 500, 1964
- [1.2] C. Freed, "Status of CO_2 isotope lasers and their applications in tunable laser spectroscopy," *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. QE18, pp. 1220-1228, 1980
- [1.3] N.G. Douglas, "*Millimeter and Submillimeter Wavelength Lasers*," Springer Series in Optical Sciences, Springer-Verlag, New York, 1989
- [1.4] K.M. Evenson, C.C. Chou, B.W. Bach, K.G. Bach, "New CW CO_2 laser lines: The 9 μm hot band," *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. QE30, pp. 1187-1188, 1994
- [1.5] A.G. Maki, C.C. Chou, K.M. Evenson, L.R. Zink, J.T. Shy, "Improved molecular constants and frequencies for the CO_2 laser from new high-J regular and hot-band frequency measurements," *J. Mol. Spectrosc.*, vol. 167, pp. 211-224, 1994
- [1.6] J.A. Howe, R.A. McFarlane, "New emission systems in CO_2 . Part I. II-II transitions," *J. Mol. Spectrosc.*, vol 19, pp. 224-226, 1966
- [1.7] B. Hartman, B. Kleman, "Laser lines from CO_2 in the 11 - 18 micron region," *Can. J. Phys.*, vol. 44, pp. 1609-1612, 1966
- [1.8] J. Reid, K. Siemsen, "New CO_2 laser bands in the 9 - 11 μm wavelength region," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 29, pp. 250-251, 1976
- [1.9] J. Reid, K. Siemsen, "Laser power and gain measurements on the sequence bands of CO_2 ," *J. Appl. Phys.*, vol. 48, pp. 2712-2717, 1977
- [1.10] M. Born, E. Wolf, "*Principles of Optics*," 6th ed, Pergamon Press, New York, 1980

- [I.11] M. Inguscio, F. Strumia, K.M. Evenson, D.A. Jennings, A. Scalabrin, "Far-infrared CH_3F Stark laser," *Opt. Lett.*, vol. 4, pp. 9-11, 1979
- [I.12] E.C.C. Vasconcellos, S.C. Zerbetto, J.C. Holecek, K.M. Evenson, "Short wavelength far-infrared laser cavity yielding new lines in methanol," *Opt. Lett.*, vol 20, pp. 1392-1393, 1995
- [I.13] M. Inguscio, G. Moruzzi, K.M. Evenson, D.A. Jennings, "A review of frequency measurements of optically pumped lasers from 0.1 to 8 THz, " *J. Appl. Phys.*, vol. 60, pp. R161-R191, 1986
- [I.14] K.M. Evenson, D.A. Jennings, F.R. Petersen, J.S. Wells, in *Laser Spectroscopy III*, J.L. Hall and J.L. Carlsten eds., Springer-Verlag, 1977, p57
- [I.15] Para uma revisão das propriedades do diodo MIM e de outros dispositivos não lineares ver, por exemplo, J.J. Jimenez, "Synthèse et mesure des fréquences optiques," *Rev. Phys. Appl.*, vol. 14, pp. 353-367, 1979
- [I.16] F.R. Petersen, K.M. Evenson, D.A. Jennings, J.S. Wells, K. Goto, J.J. Jimenez, "Far-infrared frequency synthesis with stabilized CO_2 lasers: accurate measurements of the water vapor and methyl alcohol laser frequencies," *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. QE11, pp. 838-843, 1975
- [I.17] C. Freed, A. Javan, "Standing-wave saturation resonances in the CO_2 10.6 μm transitions observed in a low-pressure room-temperature absorber gas," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 17, pp. 53-56, 1970
- [I.18] S.C. Zerbetto, E.C.C. Vasconcellos, L.R. Zink, K.M. Evenson, "Optically pumped far-infrared laser lines and frequencies from $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 12, pp. 1516 - 1518, 1995

- [I.19] S.C. Zerbetto, K.M. Evenson, L.R. Zink, E.C.C. Vasconcellos, "Measurement of 3-11 THz laser lines of CH_3OH ," aceito para publicação no *Int. J. IR & MM Waves*, 1995
- [I.20] Li-Hong Xu, R.M. Lees, E.C.C. Vasconcellos, S.C. Zerbetto, L.R. Zink, K.M. Evenson, "Methanol isotopomers and the optically pumped far-infrared laser," Proceedings of the SPIE, Int. Conf. on IR & MM Waves, San Diego, CA, July, 1995 e aceito para publicação no *IEEE J. Quantum Electron.*, 1995
- [I.21] S.C. Zerbetto, E.C.C. Vasconcellos, L.R. Zink, K.M. Evenson, em preparação
- [I.22] Li-Hong Xu, R.M. Lees, E.C.C. Vasconcellos, L.R. Zink, K.M. Evenson, S.C. Zerbetto, A. Predoi, "New far-infrared laser lines and assignments for $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ methanol," aceito para publicação no *J. Opt. Soc. Am. B*, 1995
- [I.23] E.C.C. Vasconcellos, L.R. Zink, G. P. Galvão, K.M. Evenson, "New N_2H_4 far infrared laser lines and frequencies," *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. QE30, pp. 2401-2406, 1994
- [I.24] E.C.C. Vasconcellos, S.C. Zerbetto, L.R. Zink, K.M. Evenson, "New far-infrared laser lines and frequency measurements from hydrazine," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 12, pp. 1334-1337, 1995
- [I.25] S.C. Zerbetto, L.R. Zink, K.M. Evenson, E.C.C. Vasconcellos, "New N_2H_4 laser lines and their frequencies," aceito para publicação no *Int. J. IR & MM Waves*
- [I.26] ver, por exemplo, N.G. Douglas, em "*Millimeter and submillimeter wavelength lasers*," Springer Series in Optical Sciences, Springer-Verlag, New York, 1989
- [I.27] A. Scalabrin, J. Tomaselli, D. Pereira, E.C.C. Vasconcellos, K.M. Evenson, F.R. Petersen, L.R. Zink, D.A. Jennings, "Optically pumped $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$ laser: wavelength and frequency measurements," *Int. J. IR & MM Waves*, vol. 6, pp. 973-979, 1985

- [I.28] G. Carelli, N. Ioli, A.M. Messina, A. Moretti, F. Strumia, S.C. Zerbetto, "New far-infrared laser lines from $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$ and frequency measurements," *Appl. Phys. B*, vol. 52, pp. 32-35, 1991
- [I.29] S.C. Zerbetto, E.C.C. Vasconcellos, K.M. Evenson, L.R. Zink, "New far-infrared laser lines and frequency measurements from optically pumped $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$ and $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$," em preparação

CAPÍTULO II

IDENTIFICAÇÃO DE TRANSIÇÕES LASER NO INFRAVERMELHO LONGÍNQUO

II.1. INTRODUÇÃO: METANOL E FORMAS ISOTÓPICAS

Neste capítulo, apresentaremos nossa contribuição à espectroscopia molecular de moléculas meio ativo, mais especificamente na identificação (*assignment*) de transições envolvidas na geração de algumas das novas linhas laser IVL. A seguir daremos uma breve descrição dos níveis de energia da molécula e explicaremos o procedimento utilizado para a identificação de algumas das novas transições laser observadas.

A principal razão do sucesso do metanol como fonte laser no infravermelho longínquo (IVL) é a excelente **sobreposição entre o espectro de emissão dos lasers de CO₂ e as bandas de absorção roto-vibracionais da molécula, em particular com o modo vibracional do estiramento CO (*CO stretching*)**. Para as diversas espécies deuteradas, apesar do deslocamento em frequência do espectro de absorção em relação à espécie normal, o modo estiramento CO ainda apresenta uma boa coincidência com o laser de CO₂ (figura II.1 e tabela

II.1). Fatores como o alto momento de dipolo elétrico permanente, tanto ao longo do eixo de quasi-simetria da molécula quanto perpendicular à ele, e a complexidade de seu espectro roto-vibracional também contribuem para o surgimento do grande número de linhas laser IVL. Além disso, a separação favorável entre os níveis de energia torsionais tem como consequência o surgimento de linhas laser de alta frequência.

A molécula do metanol (CH_3OH) foi investigada pela primeira vez como meio ativo de lasers IVL por Chang em 1970 [II.1]. Desde então, os trabalhos publicados reportam cerca de 630 linhas foram observadas para a espécie normal $^{12}\text{CH}_3^{16}\text{OH}$, e em torno de 1500 linhas para as espécies isotópicas $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$, CD_3OH , $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$, CD_3OD , $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$, CH_3OD , CH_2DOH , CH_2DOD , CHD_2OH e $\text{CH}_3^{18}\text{OH}$. Estas linhas IVL cobrem uma faixa de comprimento de onda entre 19 e 3030 μm (526 à 3.3 cm^{-1} , ou 16 à 0.099 THz). Uma revisão das linhas laser IVL produzidas pela espécie normal, CH_3OH , anteriormente à este trabalho, pode ser encontrada em [II.2] e [II.3]. Mais recentemente [II.4] a molécula foi novamente investigada utilizando as novas linhas do laser de CO_2 descrito no capítulo I.

II.1.1. Espectroscopia roto-vibracional

A estrutura de equilíbrio do CH_3OH (metanol) está esquematizada na figura II.2. O metanol é uma molécula ligeiramente assimétrica (*asymmetric top*), com $3N-6=12$ modos normais de vibração. As frequências dos modos fundamentais se situam, aproximadamente, entre 200 e 4000 cm^{-1} [II.5, II.6]. O modo de maior interesse para este trabalho é o estiramento CO (*CO stretching*) em 1034 cm^{-1} para o CH_3OH , por estar em coincidência com as linhas de

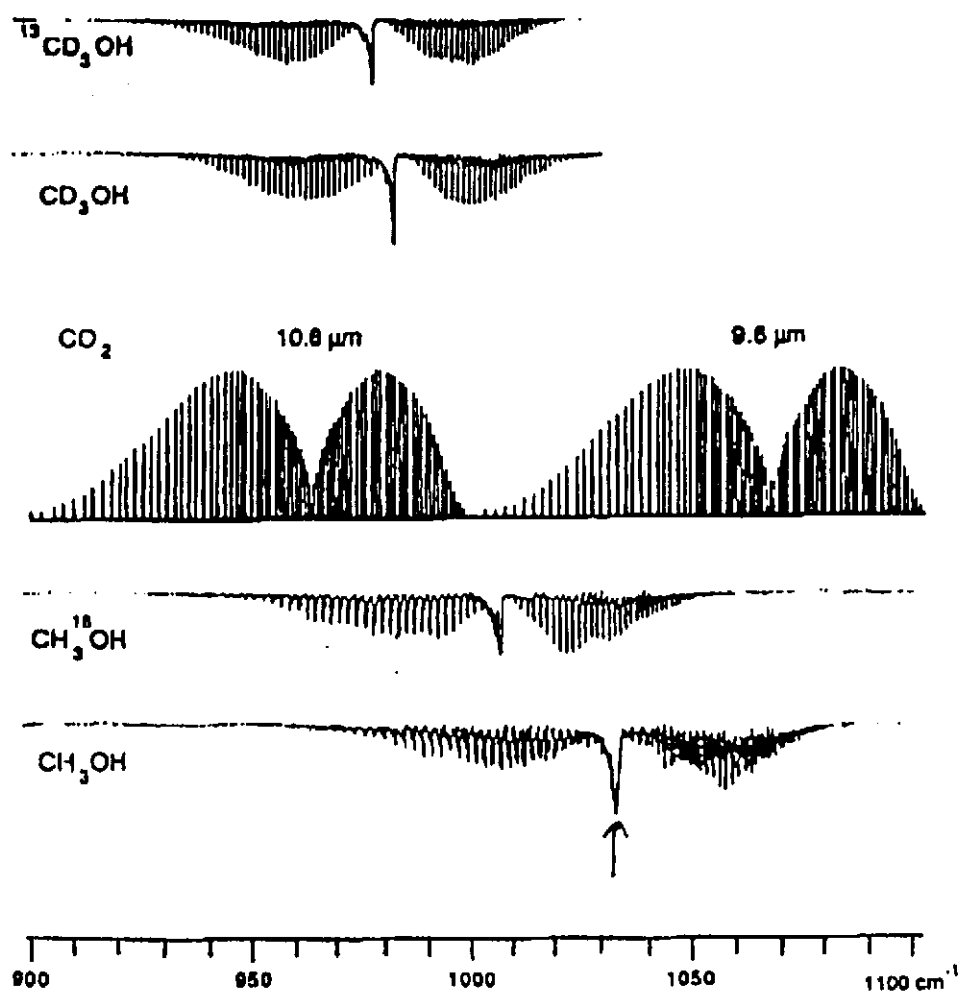


Figura II.1: O modo vibracional do estiramento CO (*CO stretching*) para algumas espécies isotópicas do metanol em sobreposição com o espectro de emissão do laser de CO_2 .

Tabela II.1: Frequências de alguns modos vibracionais para o metanol e formas isotópicas [II.5].

O metanol pertence ao grupo de simetria C_s , e assim os seus 12 modos normais de vibração são representados por $\Gamma = 8A' + 4A''$.

		Frequências fundamentais cm ^{-1(a)}					
Molécula		CO stretching A'	CH ₃ rocking A'	CH ₃ sym. deformation A'	CH ₃ asym. deformation A'	CH ₃ rocking A''	CH ₃ asym. deformation A''
		$\nu(\text{CO})$	$\rho(\text{CH}_3)$	$\delta(\text{CH}_3)\text{-s}$	$\delta(\text{CH}_3)\text{-a}$	$\rho(\text{CH}_3)$	$\delta(\text{CH}_3)\text{-a}$
CH ₃ OH		1 033.5	1 074.5			1 145.0	
¹³ CH ₃ OH		1 018.1	1 068.1			[1 144.0]	
CD ₃ OH		984.4		1 130.6	1 068.2	897.5	1 068.2
¹³ CD ₃ OH		980.2		1 111.5	[1 059.0]	[878.2]	[1 060.3]
CH ₃ OD		1 038.4				1 142.0	
CD ₃ OD		981.1	1 070.5	1 134.3	1 027.7	895	1 070.5
¹³ CD ₃ OD		974.9	1 064.5	1 113.6	1 024.0	[878.2]	[1 060.3]

a. Valores em parênteses indicam frequências calculadas.

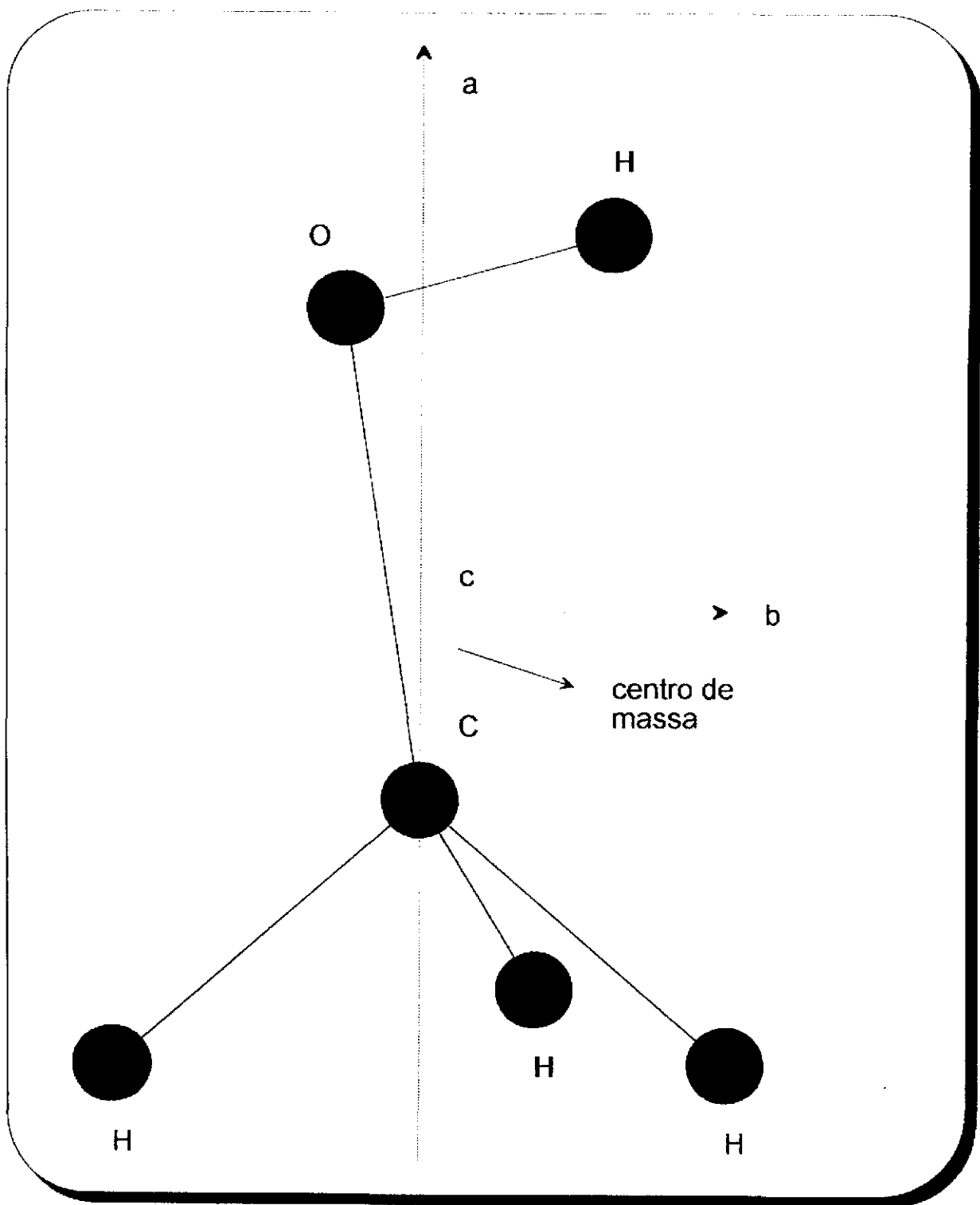


Figura 11.2: Estrutura de equilíbrio da molécula do CH_3OH (fora de escala).

emissão do laser de CO₂.

O espectro roto-vibracional do metanol é bastante similar ao espectro de um rotor simétrico rígido. Os níveis de energia podem ser descritos pelos números quânticos *J*, o momento angular total, e *K*, a projeção de *J* ao longo do eixo de quasi-simetria da molécula (eixo *a*). Numa aproximação de ordem zero, a energia rotacional pode ser dada por

$$E_{\text{rot}} = 1/2 (B + C) J(J + 1) + [A - 1/2 (B + C)] K^2, \tag{11.1}$$

onde *A*, *B* e *C* são as constantes rotacionais.

No caso do metanol, o momento de dipolo elétrico permanente possui componentes ao longo dos eixos *a* e *b*. Para a banda do estiramento CO, o **momento de dipolo** está na direção do **eixo *a***, correspondendo no caso à uma **banda paralela**, uma vez que o eixo *a* corresponde praticamente ao eixo CO, o eixo em relação ao qual a molécula é praticamente simétrica [11.7]. As regras de seleção para *J* e *K* no caso de transições do tipo *a* (*a-type transitions*) são

$$\Delta J = -1, 0, 1 \tag{ramos P, Q e R},$$

$$\Delta K = 0.$$

No caso de uma **banda perpendicular**, o momento de dipolo está na direção do **eixo *b***, e portanto temos transições do tipo *b* (*b-type transitions*). As regras de seleção para J e K são neste caso

$$\Delta J = -1, 0, 1 \quad (\text{ramos P, Q e R}),$$

$$\Delta K = \pm 1.$$

Um outro número quântico é introduzido quando se considera a existência do grau de liberdade interna da molécula, no qual o grupo OH realiza uma rotação em torno do eixo do grupo CH₃. Tal rotação está sujeita a um **potencial de impedimento de ordem três (*threefold hindering potential*)** devido à repulsão mútua entre o átomo de hidrogênio do grupo OH e os três átomos de hidrogênio do grupo CH₃ em relação uns aos outros. Esta energia torsional pode ser expressa aproximadamente por

$$E_{\text{tor}} = F P_{\gamma}^2 + 1/2 V_3 (1 - \cos 3\gamma), \quad (\text{II.2})$$

onde F é a constante rotacional reduzida igual ao inverso do momento de inércia reduzido dos grupos CH₃ e OH, P_γ é o momento angular torsional conjugado ao ângulo de torção γ e V₃ é a altura da barreira de potencial (aproximadamente 373 cm⁻¹ para a espécie normal).

Para uma barreira de potencial de altura infinita, os estados estacionários corresponderiam aos níveis de um oscilador harmônico simples, identificados pelo número quântico *n* (*n* = 0,1,2,...). As regras de seleção envolvendo *n* são

$$\Delta n = 0 \quad \text{(bandas paralelas),}$$

$$\Delta n = \text{arbitrário} \quad \text{(bandas perpendiculares).}$$

Devido à simetria de ordem três do potencial, cada n seria três vezes degenerado.

A altura finita da barreira, associada à possibilidade de tunelamento remove a degenerescência e introduz o número quântico torsional, τ ($\tau = 1, 2$ ou 3). As operações de simetria do grupo C_3 são utilizadas para classificar os três estados. Assim temos:

$$\text{Simetria } A \quad \Leftrightarrow \quad K + \tau = 3N + 1,$$

$$\text{Simetria } E_1 \quad \Leftrightarrow \quad K + \tau = 3N,$$

$$\text{Simetria } E_2 \quad \Leftrightarrow \quad K + \tau = 3N - 1,$$

onde N é um inteiro. **Só podem ocorrer transições entre estados pertencentes à mesma espécie de simetria [II.7].** Isto significa, no caso de transições do tipo a , $\Delta\tau = 0$, e no caso de uma transição do tipo b , $\Delta\tau$ é determinado de modo a manter a simetria.

Os níveis de energia correspondentes aos níveis de simetria E_1 e E_2 são duplamente degenerados: os níveis $\pm KE_1$ são degenerados com os níveis $\pm KE_2$. A degenerescência entre estes níveis é impossível de ser removida, já que a Hamiltoniana não tem elementos conectando estados pertencentes à simetrias diferentes. Costuma-se denotar os níveis pertencentes às simetrias E_1 e E_2 por E , com os valores negativos de K correspondendo à E_2 , e os

valores positivos de K à E_1 [II.8]. Os níveis de simetria torsional A com $K=0$ também são duplamente degenerados. Para os demais níveis ($K \neq 0$), a degenerescência é removida pela assimetria da molécula. De acordo com a convenção de Ivash e Dennison [II.7, II.9], os índices + e - são adicionados para distinguir os membros de um dubleto de níveis de simetria A. A separação entre os níveis A^+ e A^- aumenta com J , e decresce rapidamente com K . As regras de seleção para os níveis de simetria A são

$$\pm \leftrightarrow \pm, \quad \Delta J = \pm 1, \Delta K = 0, \pm 1;$$

$$\pm \leftrightarrow -/\pm, \quad \Delta J = 0, \Delta K = 0, \pm 1.$$

A tabela II.2 resume as regras de transição para o metanol.

Em resumo, um nível de energia roto-vibracional da molécula do metanol pode ser descrito pelo conjunto de números quânticos

$$(n \tau K, J)_{sim}^v$$

onde v denota o modo vibracional envolvido na transição (no caso, $v = co$ para o estiramento CO e $v = gr$ para o estado vibracional fundamental) e *sim* indica a simetria (E ou A). Os números quânticos J e K correspondem ao momento angular total e à sua projeção ao longo do eixo de simetria da molécula, n e τ são números quânticos relacionados à rotação interna da molécula.

Tabela II.2: Resumo das regras de seleção para o metanol.

Tipo	ΔK	Δv_t	ΔJ	Ramo	Δn	$\Delta \tau$	p/simetria A
tipo a (μ_a)	0	0	0	Q	0	0	$A^+ \leftrightarrow A^{-/1}$
bandas paralelas	0	0	1	R	0	0	$A^+ \leftrightarrow A^+$
	0	0	-1	P	0	0	$A^+ \leftrightarrow A^+$
tipo b (μ_b)	± 1	par	0	Q	arbitrário	mantém simetria	$A^+ \leftrightarrow A^{-/1}$
bandas perpendiculares	± 1	par	1	R	arbitrário	mantém simetria	$A^+ \leftrightarrow A^+$
	± 1	par	-1	P	arbitrário	mantém simetria	$A^+ \leftrightarrow A^+$
	± 1	impar	0	Q	arbitrário	mantém simetria	$A^+ \leftrightarrow A^0$
	± 1	impar	1	R	arbitrário	mantém simetria	$A^+ \leftrightarrow A^{-/1}$
	± 1	impar	-1	P	arbitrário	mantém simetria	$A^+ \leftrightarrow A^{-/1}$

Os detalhes sobre a identificação das linhas dos espectros à Transformada de Fourier (FTS) do metanol se encontram nos vários atlas de transições (por exemplo, [1.10] à [1.13]).

II.1.2. Transições laser no infravermelho longínquo para o metanol

Um esquema típico das transições envolvidas na geração de uma linha laser IVL está na figura II.3. Devido à complexidade do espectro roto-vibracional do metanol, o conhecimento de certos parâmetros da linha laser, além de sua frequência, ou comprimento de onda, pode se tornar essencial para a identificação dos níveis de energia envolvidos na produção das linhas laser.

É importante que a frequência de bombeamento seja bem determinada. Uma medida do *offset* da linha laser pode auxiliar na determinação da transição que está sendo bombeada, no caso de existirem várias linhas de absorção nas vizinhanças da frequência de bombeamento. Neste sentido, também é importante que o maior número possível de linhas do espectro de absorção da molécula em torno da frequência de bombeamento tenham seus números quânticos determinados.

A identificação das transições é simplificada quando são observadas experimentalmente mais de uma linha laser (comumente uma tríade), excitadas pela mesma linha de bombeamento. Uma **tríade** consiste em uma transição L_a do **tipo a** ($\Delta K=0, \Delta J=-1$), uma transição L_b do **tipo b** ($\Delta K=-1, \Delta J=0$) e uma transição L_c do **tipo b** ($\Delta K=-1, \Delta J=-1$).

Estiramento CO

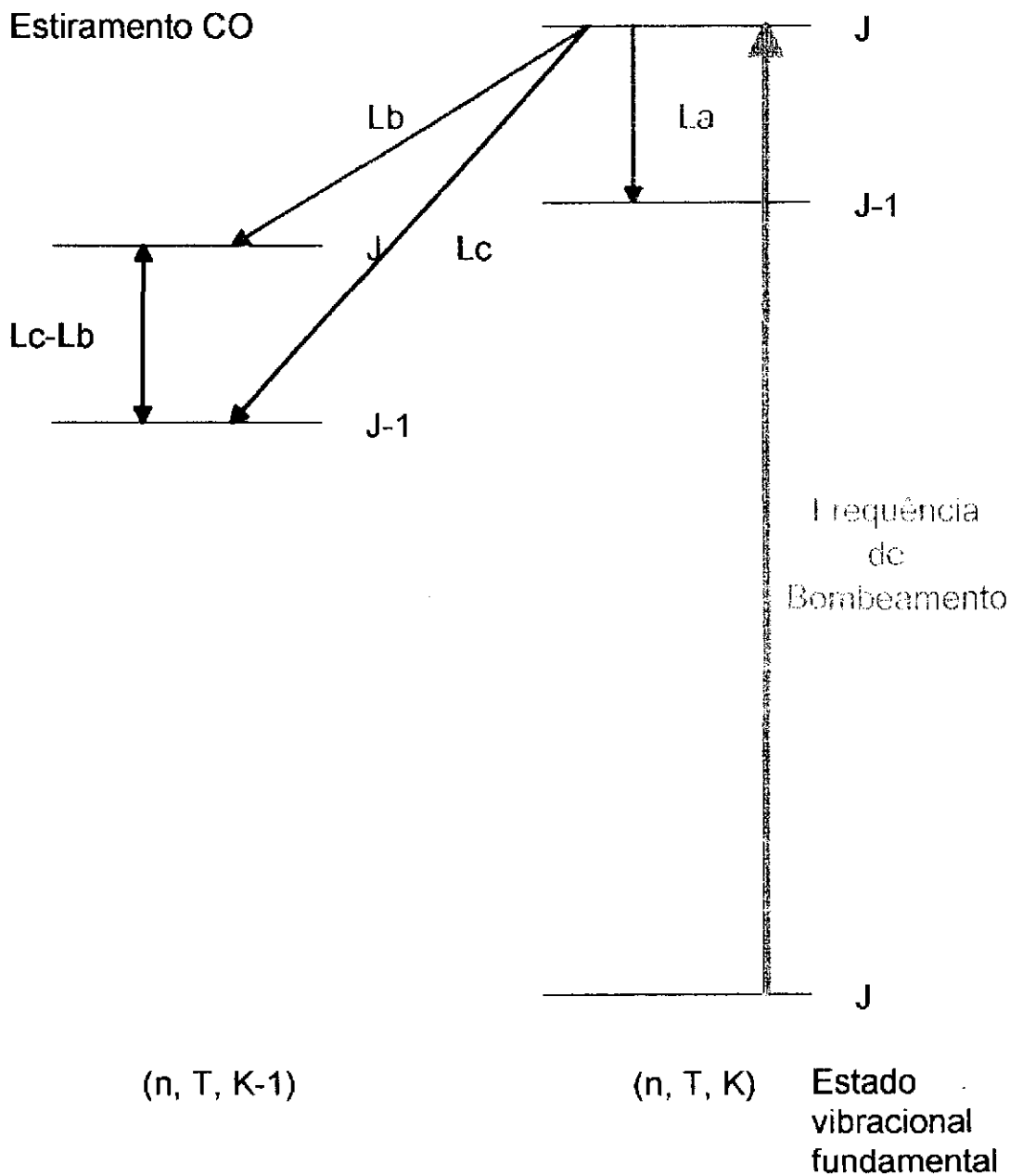


Figura II.3: Esquema básico de bombeamento para linhas laser IVL produzidas pelo metanol. Tipicamente se obtém uma triade de linhas IVL (L_a , L_b e L_c). As relações entre as frequências das linhas podem ajudar na identificação das transições envolvidas na sua geração. (nTK, J) correspondem aos números quânticos $(n\tau K, J)$ definidos no texto.

Relações entre as suas frequências podem auxiliar na determinação de J e K (vide figura II.3) a partir da relação

$$L_a + L_b + L_c \sim 0 . \quad (II.3)$$

A observação de L_a pode nos informar sobre o número quântico J para o nível superior da transição laser a partir da relação

$$J_{\text{sup}} \sim L_a / 2B' , \quad (II.4)$$

onde B' é a constante rotacional efetiva para o estado excitado e J_{sup} o número quântico para o nível superior da transição laser.

A medida da polarização da linha laser emitida em relação à polarização da linha de bombeamento do laser de CO_2 , também é útil na determinação do valor de J a partir da regra [II.14]

$$\begin{aligned} \Delta J_b + \Delta J_e = \text{par} & \quad \rightarrow \quad \text{polarização paralela (//),} \\ \Delta J_b + \Delta J_e = \text{ímpar} & \quad \rightarrow \quad \text{polarização perpendicular (\perp),} \end{aligned}$$

onde ΔJ_b corresponde à variação do número quântico J na transição de bombeamento e ΔJ_e à variação de J na transição de emissão (transição laser).

11.1.3. Método dos ciclos combinados

O método dos ciclos combinados (*combination loops*) [11.6, 11.13, 11.15] foi empregado para a identificação das linhas laser. As linhas do espectro de absorção roto-vibracional espectroscopicamente medidas são combinadas com a frequência de bombeamento do laser de CO_2 e a linha laser IVL observada de modo a formar um ciclo fechado de transições do estado vibracional fundamental para o estado excitado e de volta ao estado fundamental (figura 11.4). O ciclo envolve, portanto, a transição de bombeamento, a transição laser, uma transição no infravermelho conectando o nível inferior da transição laser a um subnível do estado fundamental e uma transição (no IVL) conectando este último ao nível inferior da transição de bombeamento. A construção do ciclo é possível pois a estrutura dos níveis de energia do estado excitado, na ausência de perturbações, é bastante similar à estrutura do estado fundamental. Se, ao percorrer este ciclo, as quatro frequências independentes somarem zero (dentro dos erros experimentais), a identificação da linha laser está praticamente confirmada.

Como o método depende das medidas de espectros à Transformada de Fourier (FTS), o mesmo pode levar a um aumento na precisão do conhecimento preliminar da frequência da linha laser IVL, uma vez que a precisão das medidas FTS é maior que das medidas normais de comprimento de onda da linha laser. Também é possível prever a existência de novas linhas laser IVL que ainda não tenham sido observadas.

Por outro lado, a identificação de uma transição laser no IVL também pode eventualmente ter um papel importante na análise dos espectros de absorção roto-vibracional,

Exemplos:

$$A + d + e - P - Lc = 0$$

$$B + a - P - Lb = 0$$

$$P + e - p - La = 0$$

etc.

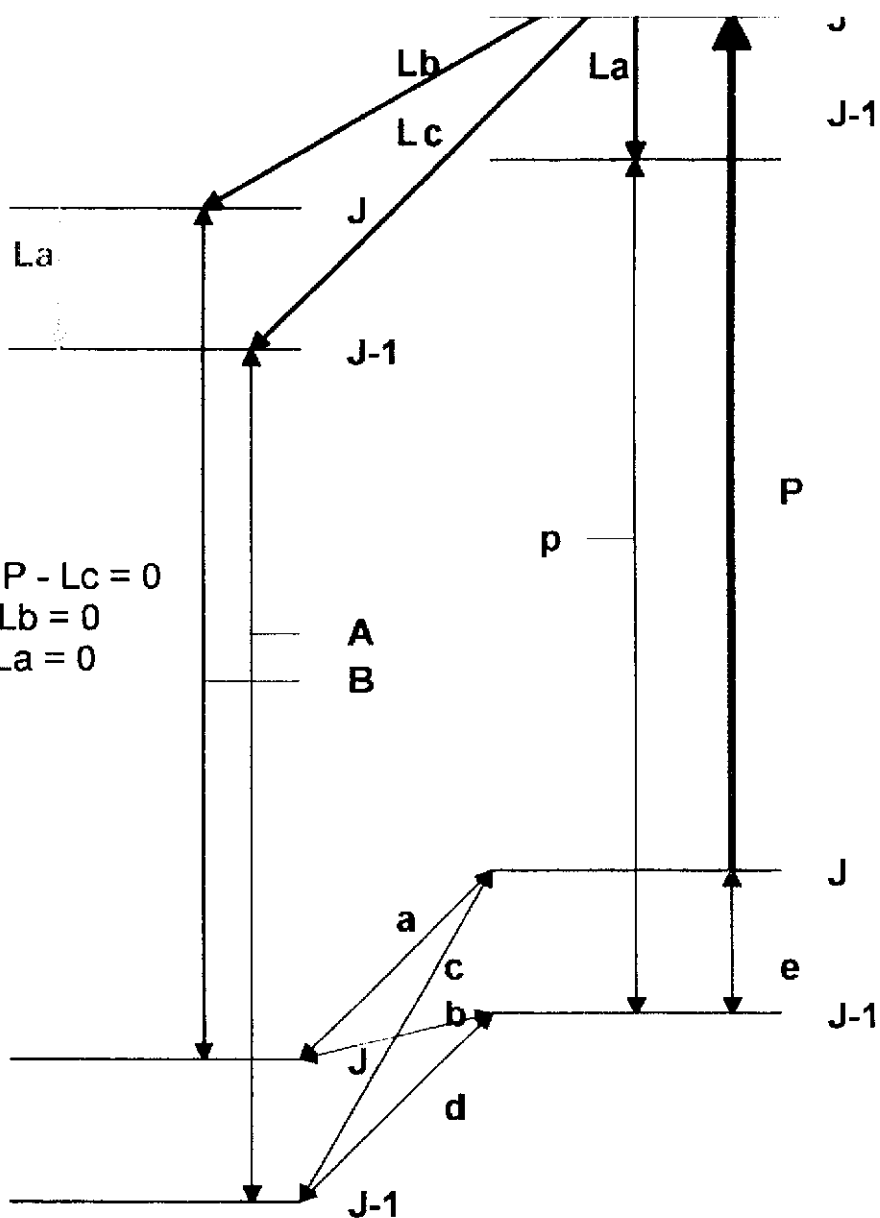


Figura II.4: Alguns ciclos combinados (*combination loops*) possíveis para a identificação de uma transição laser no infravermelho longínquo.

especialmente em transições com números quânticos altos. A identificação de uma transição laser IVL pode confirmar a identificação de linhas de absorção no IV ou IVL sobre as quais poderia existir alguma dúvida.

II.2. RESULTADOS OBTIDOS

II.2.1. CH₃OH

Com o auxílio dos dados existentes sobre a espectroscopia do CH₃OH no infravermelho e no infravermelho longínquo [II.11, II.16], foi possível até o momento identificar as transições associadas à dois sistemas de linhas IVL, assim como obter novas identificações para outros dois sistemas [II.17]. Os resultados obtidos se encontram na tabela II.3.

● Sistema 9R(02) - 13 MHz

A partir do bombeamento óptico com a linha 9R(02) do laser de CO₂ à um *offset* de -13 MHz, o metanol gera as linhas laser em **94.875 μm (105.40181 cm⁻¹)** [II.2, II.3] e **35.058 μm (285.25596 cm⁻¹)** [II.18]. Nas revisões anteriores [II.3, II.15], a transição de bombeamento para tais linhas era identificada como sendo a componente A' do duplete K no infravermelho R(113,24)^{co}. Na realidade, a absorção de bombeamento corresponde à componente A⁻. Isto é bastante claro se levarmos em conta, ao montarmos os ciclos combinados, a contribuição substancial do duplete K para a energia do nível inferior (022',24)^{co} da

Tabela II.3: Identificações das transições envolvidas na geração das novas linhas laser no infravermelho longínquo do CH₃OH.

Bombeio CO ₂ + Offset (MHz)	Frequência de Bombeio cm ⁻¹	Transição de Absorção P/Q/R(nτK,J) ^v	Transição Laser IVL (n'τ'K', J') ^{v'} → (n''τ''K'', J'') ^{v''} (a)	Frequência Laser IVL observada cm ⁻¹	Pol. Rel. (a)	Frequência Laser IVL calculada cm ⁻¹ (a)
9R(02) + 25	1066.03820	R(114,23) ^{CO}	(114,24) ^{CO} → (023,24) ^{CO}	236.59015	/	236.5901
			(114,24) ^{CO} → (023,23) ^{CO}	274.78829	//	274.7879
			[(023,24) ^{CO} → (023,23) ^{CO}]		[//]	[38.9871]
9R(02) - 13	1066.03693	R(113,24) ^{CO}	[(113,25) ^{CO} → (113,24) ^{CO}]		[//]	[39.7691]
			(113,25) ^{CO} → (112,24) ^{CO}	105.40181	//	105.4020
			(113,25) ^{CO} → (122,24) ^{CO}	285.24496	//	285.2447
10R(32) - 48	983.25065	P(132,27) ^{CO}	[(132,26) ^{CO} → (023,27) ^{CO}]		[//]	[164.1724]
			(132,26) ^{CO} → (023,26) ^{CO}	207.11286	/	207.1128
10R(46) + 48	990.62123	P(123,24) ^{CO}	[(132,23) ^{CO} → (032,23) ^{CO}]		[/]	[203.3523]
			(132,23) ^{CO} → (032,22) ^{CO}	240.21218	[//]	240.2123
			(132,23) ^{CO} → (014,24) ^{CO}	123.84435	//	123.8450
			(132,23) ^{CO} → (014,23) ^{CO}	161.76189	/	161.7618
			(132,23) ^{CO} → (014,22) ^{CO}	198.45711	[(/exp)]	198.4575

a. Valores entre parênteses foram calculados teoricamente.

linha laser em $285.24496 \text{ cm}^{-1}$. Os dados para os cálculos dos ciclos estão na tabela II.4.

A. $L_a = 285.24496 \text{ cm}^{-1} \equiv 35.058 \text{ }\mu\text{m} \equiv 8\,551\,428.9 \text{ MHz}$

Para L_a , podemos formar os seguintes ciclos (figura II.5.a), cujas somas são as seguintes:

$$\delta_1 = a + P - L_a - A = 0.00045 \text{ cm}^{-1},$$

$$\delta_2 = b + P - L_a - B = 0.00035 \text{ cm}^{-1},$$

$$\delta_3 = c + P - L_a - C = 0.00035 \text{ cm}^{-1},$$

em excelente concordância com os erros experimentais. Assim, a transição laser IVL bombeada pela $9R(02) - 13 \text{ MHz}$ tem a transição de bombeamento

$$R(113',24)^{\text{CO}}$$

e a linha IVL em $35.058 \text{ }\mu\text{m}$ está associada à transição

$$(113',25)^{\text{CO}} \rightarrow (022',24)^{\text{CO}}.$$

B. $L_b = 105.40181 \text{ cm}^{-1} \equiv 94.875 \text{ } \mu\text{m} \equiv 3\,159\,866.8 \text{ MHz}$

Os seguintes ciclos podem ser montados (figura II.5.b), cujas somas são as seguintes:

$$\delta_1 = a + P - L_b - A = 0.00016 \text{ cm}^{-1},$$

$$\delta_2 = b + P - L_b - B = 0.0816 \text{ cm}^{-1},$$

$$\delta_3 = c + P - L_b - C = 0.0817 \text{ cm}^{-1},$$

Os erros maiores em δ_2 e δ_3 se devem provavelmente ao fato de que a maioria das transições envolvidas não foram medidas experimentalmente, e sim calculadas, havendo um erro maior na sua determinação. Concluindo, a transição laser IVL bombeada pela 9R(02) - 13 MHz tem a transição de bombeamento

$$R(113^-,24)^{\text{co}}$$

e a linha IVL em 35.058 μm está associada à transição

$$(113^-,25)^{\text{co}} \rightarrow (122^-,24)^{\text{co}}.$$

Tabela II.4: Frequências das transições no infravermelho e infravermelho longínquo* (em cm^{-1}) envolvidas na identificação das transições laser do CH_3OH .

Bombeio CO_2 + <i>Offset</i> (MHz)	Legen da IV	Frequência IV	Transição IV	Legen da IVL (b)	Frequência IVL	Transição IVL (b)
9R(02) - 13 (285 cm^{-1})	P	1066.03758	$\text{R}(113^-,24)_{\text{A}}^{\text{co}}$	a	286.16004	$(113^-,24)^0 \leftarrow (022^+,23)_{\text{A}}^0$
	A	1066.95221	$\text{R}(022^+,23)_{\text{A}}^{\text{co}}$	(b)	(247.45132)	$[(113^-,24)^0 \leftarrow (022^-,24)_{\text{A}}^0]$
	(B)	(1028.24359)	$[\text{Q}(022^+,24)_{\text{A}}^{\text{co}}]$	c	207.13309	$(113^-,24)^0 \leftarrow (022^+,25)_{\text{A}}^0$
	(C)	(987.92593)	$[\text{P}(022^+,25)_{\text{A}}^{\text{co}}]$			
9R(02) - 13 (105 cm^{-1})	P	1066.03758	$\text{R}(113^-,24)_{\text{A}}^{\text{co}}$	a	106.51563	$(113^-,24)^0 \leftarrow (122^-,23)_{\text{A}}^0$
	A	1067.15124	$\text{R}(122^-,23)_{\text{A}}^{\text{co}}$	b	68.08823	$(113^-,24)^0 \leftarrow (122^+,24)_{\text{A}}^0$
	(B)	(1028.72372)	$[\text{Q}(122^-,24)_{\text{A}}^{\text{co}}]$	(c)	(27.88975)	$[(113^-,24)^0 \leftarrow (122^-,25)_{\text{A}}^0]$
	(C)	(988.52514)	$[\text{P}(122^-,25)_{\text{A}}^{\text{co}}]$			
9R(02) + 25	P	1066.03458	$\text{R}(114,23)_{\text{E2}}^{\text{co}}$	a	237.24370	$(114,23)^0 \leftarrow (023,23)_{\text{E2}}^0$
	A	1028.05490	$\text{Q}(023,24)_{\text{E2}}^{\text{co}}$	b	198.60742	$(114,23)^0 \leftarrow (023,24)_{\text{E2}}^0$
	B	1066.69510	$\text{R}(023,23)_{\text{E2}}^{\text{co}}$			

- a. Frequências marcadas com asteriscos correspondem à linhas sobrepostas, tendo portanto maior incerteza na sua determinação.
- b. Frequências em parênteses foram calculadas a partir de *combination differences* de dados da banda *CO-stretching* no IV.

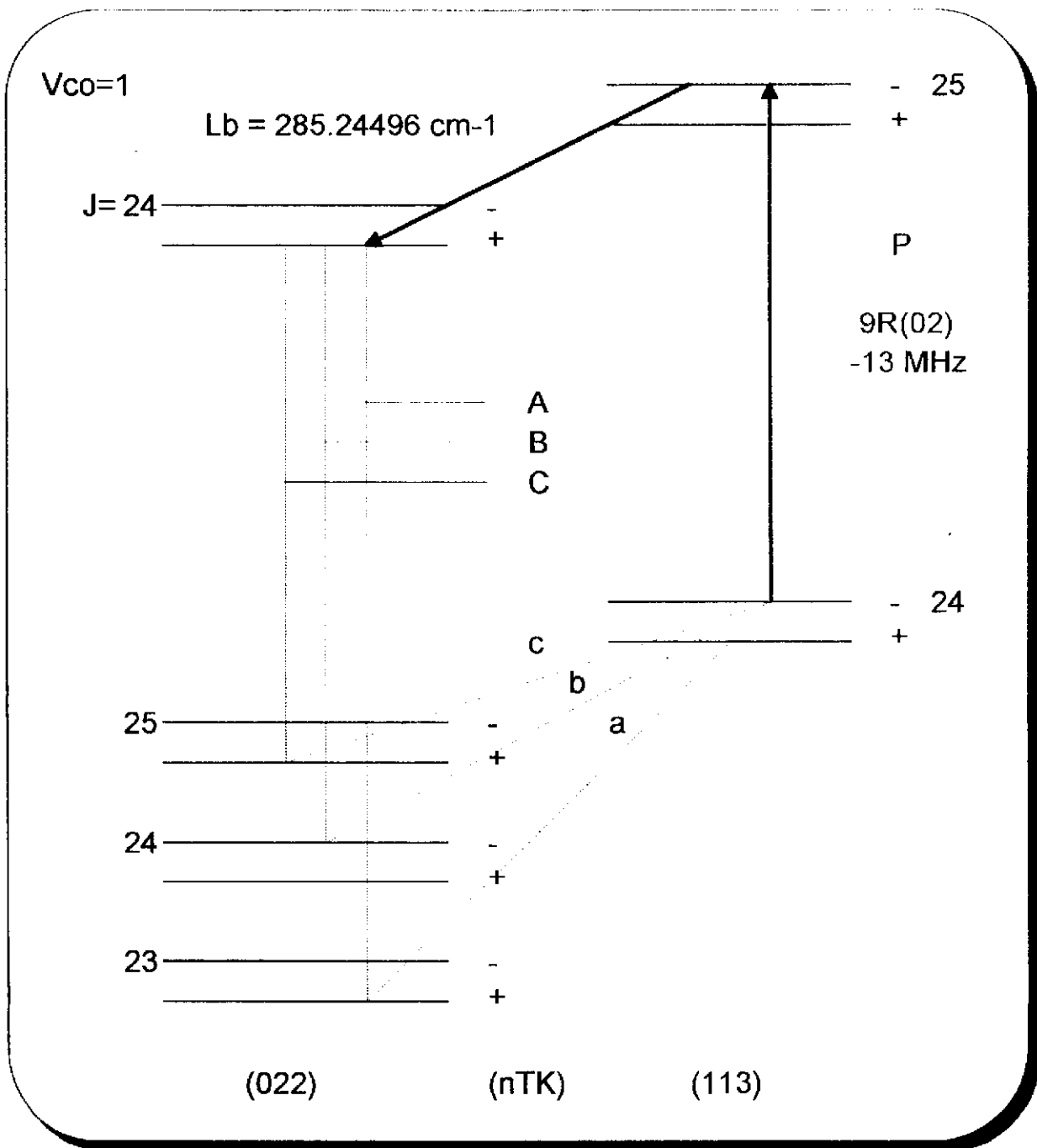


Figura II.5.a: Diagrama esquemático dos níveis de energia envolvidos na produção da linha laser do CH_3OH em $285.24496 \text{ cm}^{-1}$ ($35.058 \mu\text{m}$), bombeada pela $9R(02) - 13 \text{ MHz}$.

$V_{co}=1$

$L_b = 105.40181 \text{ cm}^{-1}$

$J=24$

P

9R(02)
-13 MHz

A

B

C

c

b

a

25

24

23

(122)

(nTK)

(113)

Figura II.5.b: Diagrama esquemático dos níveis de energia envolvidos na produção da linha laser do CH_3OH em $105.40181 \text{ cm}^{-1}$ ($94.875 \mu\text{m}$), bombeada pela 9R(02) - 13 MHz.

2 Sistema 9R(02) + 25 MHz

Este sistema, bombeado pela linha 9R(02) do laser de CO₂ à um *offset* de +25 MHz, envolve a identificação de duas das novas linhas laser IVL obtidas neste trabalho. As linhas laser são dadas por [II.18]

$$L_b = 274.78829 \text{ cm}^{-1} \equiv 36.392 \text{ } \mu\text{m} \equiv 8\,237\,945.6 \text{ MHz},$$

$$L_c = 236.59015 \text{ cm}^{-1} \equiv 42.267 \text{ } \mu\text{m} \equiv 7\,092\,794.1 \text{ MHz}.$$

A partir dos valores das transições indicadas na figura II.6 e listados na tabela II.4, podemos formar os seguintes ciclos:

Ⓐ Para L_c :

$$\delta_1^c = b + P - L_c - A = -0.00005 \text{ cm}^{-1}$$

$$\delta_2^c = a + P - L_c - B = -0.00037 \text{ cm}^{-1}$$

Ⓑ Para L_b :

$$\delta_1^b = b + P - L_b - C = -0.00038 \text{ cm}^{-1}$$

$$\delta_2^b = a + P - L_b - D = -0.0013 \text{ cm}^{-1}$$

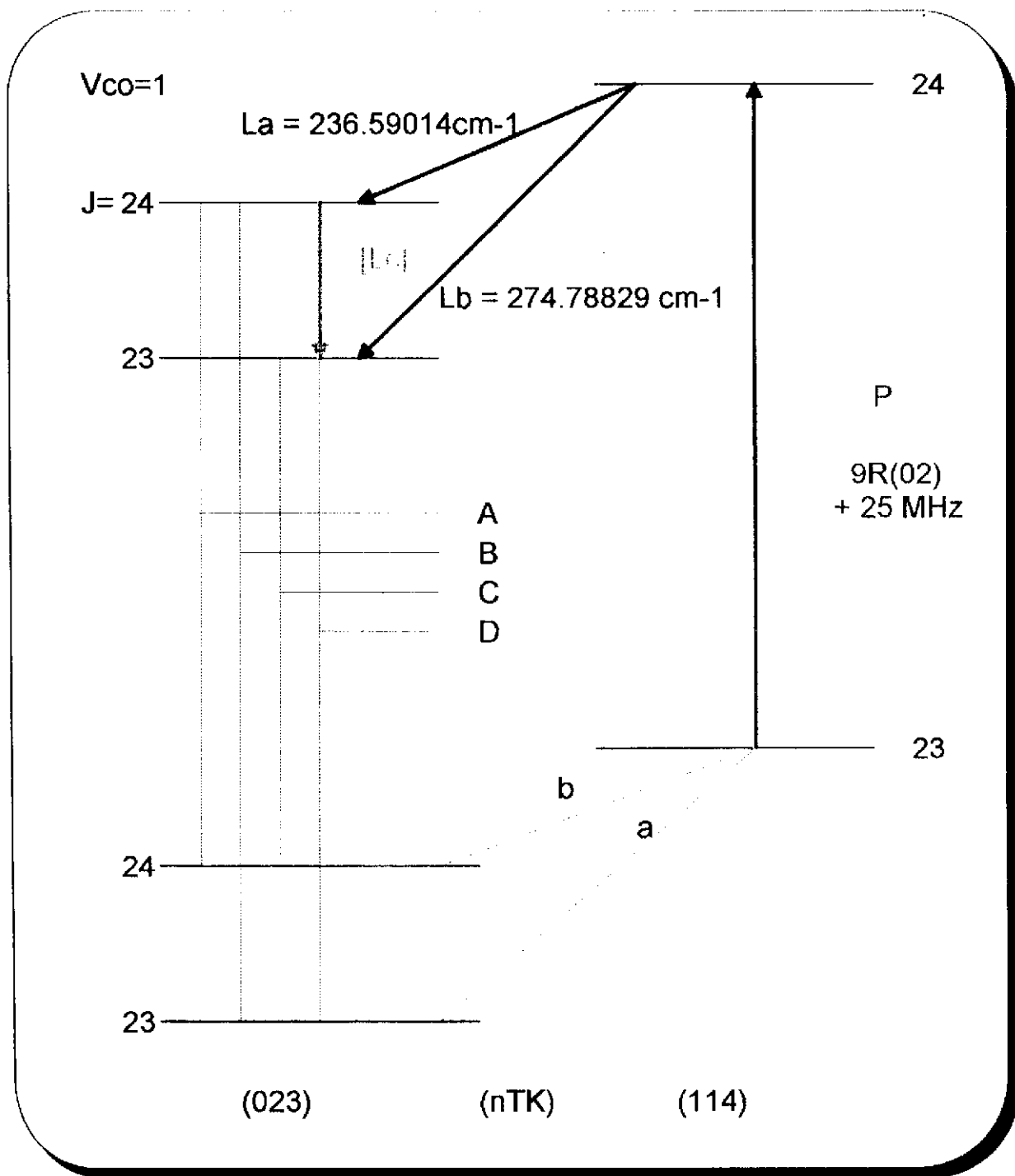


Figura II.6: Diagrama das transições envolvidas na geração das linhas laser do CH_3OH bombeadas pela $9R(02) + 25 \text{ MHz}$: $L_a = 236.59014 \text{ cm}^{-1}$ ($42.267 \text{ }\mu\text{m}$), $L_b = 274.78829 \text{ cm}^{-1}$ ($36.392 \text{ }\mu\text{m}$). O valor previsto para $[L_c]$ (não observada) é 38.9871 cm^{-1} ($261.8 \text{ }\mu\text{m}$).

A linha laser $|L_e|$ na figura II.6 não foi observada experimentalmente. No entanto, podemos prever o seu valor como sendo

$$[L_e] = A - C = 38.9781 \text{ cm}^{-1} (261.795 \text{ } \mu\text{m}).$$

Concluimos que as transições laser IVL bombeada pela $9R(02) + 25 \text{ MHz}$ têm a transição de bombeamento

$$R(114,23)^{CO}$$

e a linha IVL em $42.267 \text{ } \mu\text{m}$ está associada à transição

$$(114,24)^{CO} \rightarrow (023,24)^{CO},$$

enquanto que a linha IVL em $36.392 \text{ } \mu\text{m}$ corresponde à transição

$$(114,24)^{CO} \rightarrow (023,23)^{CO}.$$

❶ Sistema $10R(46) + 48 \text{ MHz}$

Para este sistema, foi possível corrigir uma identificação incorreta publicada anteriormente [II.15]. Em 1987, um trabalho de R.M. Lees [II.19], levou à identificação correta das linhas deste sistema, e várias linhas laser de alta frequência foram previstas através do método

dos ciclos combinados. Três das linhas previstas foram efetivamente observadas neste trabalho, confirmando a identificação das transições. As linhas laser são dadas por [II.17, II.20]

$$L_a = 123.84435 \text{ cm}^{-1} \equiv 80.747 \text{ } \mu\text{m} \equiv 3\,712\,760.2 \text{ MHz},$$

$$L_b = 161.76189 \text{ cm}^{-1} \equiv 61.819 \text{ } \mu\text{m} \equiv 4\,849\,499.5 \text{ MHz},$$

$$L_c = 198.45711 \text{ cm}^{-1} \equiv 50.389 \text{ } \mu\text{m} \equiv 5\,949\,594.6 \text{ MHz},$$

$$L_d = 240.21218 \text{ cm}^{-1} \equiv 41.630 \text{ } \mu\text{m} \equiv 7\,201\,380.0 \text{ MHz}.$$

As transições correspondentes à cada uma destas linhas laser se encontram na tabela II.4. Note que, um ponto a ser verificado futuramente é o fato de que a identificação da linha em $198.45711 \text{ cm}^{-1}$ indica que a polarização da mesma deve ser paralela, enquanto que experimentalmente foi observada uma polarização perpendicular.

④ Sistema 10R(32) - 48 MHz

O sistema correspondente à linha laser IVL observada em [II.17]

$$L_h = 207.11286 \text{ cm}^{-1} \equiv 48.283 \text{ } \mu\text{m} \equiv 6\,209\,087.2 \text{ MHz},$$

juntamente com a previsão de uma outra linha laser IVL no mesmo *offset* tem o resultado da identificação apresentado na tabela II.4.

II.2.2. $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$

Foram identificadas as transições associadas à cinco diferentes sistemas de linhas laser IVL, envolvendo seis diferentes linhas de bombeamento. Na tabela II.5 temos o resultados das identificações, e na tabela II.6, os valores em cm^{-1} das transições envolvidas. As identificações foram possíveis graças à dados de espectroscopia FTS de alta resolução no infravermelho [II.21, II.22] e no infravermelho longinquo [III.23].

Como exemplo, temos na figura II.7 o espectro FTS no infravermelho do $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ em torno da linha 9R(50) do laser de CO_2 . A coincidência ocorre entre a frequência de bombeamento e a transição

$$\text{R}(013^1, 17)^1_A$$

da banda CH_3 rocking. A figura II.8 ilustra o esquema das transições envolvidas na identificação das linhas produzidas por este bombeamento. Duas transições membros de uma triade de linhas IVL foram observadas, e tiveram suas frequências medidas. Elas podem ser dadas por [II.24]

$$L_s = 28.2231 \text{ cm}^{-1} \equiv 354.318 \text{ } \mu\text{m} \equiv 846 \text{ } 112.2 \text{ MHz},$$

$$L_c = 41.9404 \text{ cm}^{-1} \equiv 238.433 \text{ } \mu\text{m} \equiv 1 \text{ } 257 \text{ } 343.3 \text{ MHz}.$$

Bombeio CO ₂ + <i>Offset</i> (MHz)	Frequência de Bombeio cm ⁻¹	Transição de Absorção P/Q/R(nτK,J) ^v	Transição Laser IVL (n'τ'K', J') ^{v'} → (n''τ''K'', J'') ^{v''} (a)	Frequência Laser IVL observada cm ⁻¹	Pol. Rel. (a)	Frequência Laser IVL calculada cm ⁻¹ (a)
9HP(11) - 0.8	1062.59984	Q(026,6) ^r	(026,6) ^r → (035,6) ^r	39.49038	//	39.4895
			(026,6) ^r → (035,5) ^r	48.91486	/	48.9147
9SP(11) + 36.2	1051.58388	P(026,7) ^r	(026,6) ^r → (035,5) ^r	48.91487	//	48.9149

a. Valores em parênteses foram calculados teoricamente.

Bombeio CO ₂ + Offset (MHz)	Legen da IV	Frequência IV (a)	Transição IV	Legen da IVL (b)	Frequência IVL (a)	Transição IVL (b)
9R(50) - 31.4	P	1094.78547	R(013 ⁻ ,17) _A ^f	(a)	(29.8369)	(022 ⁻ ,19) ⁰ ← (022 ⁻ ,18) _A ⁰
	A	1031.17191	P(022 ⁻ ,19) _A ^f	(b)	(28.2746)	(022 ⁻ ,18) ⁰ ← (022 ⁻ ,17) _A ⁰
	B	1089.28377	R(022 ⁻ ,17) _A ^f	(c)	(26.7110)	(022 ⁻ ,18) ⁰ ← (022 ⁻ ,16) _A ⁰
	C	1032.88448	P(022 ⁻ ,18) _A ^f	d	38.22797	(013 ⁻ ,19) ⁰ ← (022 ⁻ ,18) _A ⁰
	D	1087.9894*	P(022 ⁻ ,16) _A ^f	e	36.6887*	(013 ⁻ ,18) ⁰ ← (022 ⁻ ,17) _A ⁰
	E	1038.2525*	P(013 ⁺ ,18) _A ^f	f	35.14460	(013 ⁺ ,17) ⁰ ← (022 ⁻ ,16) _A ⁰
	F	1093.3030*	R(013 ⁺ ,16) _A ^f	g	38.59287	(013 ⁺ ,19) ⁰ ← (022 ⁻ ,18) _A ⁰
	G	1036.59694	P(013 ⁺ ,19) _A ^f	h	36.97870	(013 ⁻ ,18) ⁰ ← (022 ⁻ ,17) _A ⁰
				i	35.37193	(013 ⁻ ,17) ⁰ ← (022 ⁻ ,16) _A ⁰
				(j)	(0.0391)	(013 ⁻ ,19) ⁰ ← (013 ⁺ ,19) _A ⁰
				(k)	(0.0205)	(013 ⁻ ,17) ⁰ ← (013 ⁺ ,17) _A ⁰
				(l)	(29.8783)	(013 ⁺ ,19) ⁰ ← (013 ⁺ ,18) _A ⁰
				(m)	(28.3098)	(013 ⁺ ,18) ⁰ ← (013 ⁺ ,17) _A ⁰
				(n)	(26.7405)	(013 ⁺ ,17) ⁰ ← (013 ⁺ ,16) _A ⁰
9HP(22) - 8.7	P	1052.70156	R(037,25) _A ^{CO}	a	35.58410	(037,27) ⁰ ← (016,27) _A ⁰
	A	969.40129	P(016,27) _A ^{CO}	b	35.58945	(037,26) ⁰ ← (016,26) _A ⁰
	B	1052.56738	R(016,25) _A ^{CO}	c	35.59503	(037,25) ⁰ ← (016,25) _A ⁰
	C	971.45200	P(016,26) _A ^{CO}	d	35.60078	(037,24) ⁰ ← (016,24) _A ⁰
	D	1051.4984*	R(016,24) _A ^{CO}	e	77.9470*	(037,27) ⁰ ← (016,26) _A ⁰
	E	971.60392	P(037,26) _A ^{CO}	f	76.39322	(037,26) ⁰ ← (016,25) _A ⁰
	F	1051.63956	R(037,24) _A ^{CO}	g	74.83846	(037,25) ⁰ ← (016,24) _A ⁰

Tabela H.9. Transições (cm⁻¹) envolvidas nas identificações das linhas laser de CH₃OH.

Bombeio CO ₂ + Offset (MHz)	Legen da IV	Frequência IV (a)	Transição IV	Legen da IVL (b)	Frequência IVL (a)	Transição IVL (b)
9HP(22) - 8.7	G	969.54916	P(037,27) ^{CO} _A			
9HP(16) - 22.1	P	1058.17072	R(019,30) ^{CO} _A	a	117.92488	(019,32) ⁰ ← (028,31) ⁰ _A
	A	1062.5999*	R(028,30) ^{CO} _A	b	116.38598	(019,31) ⁰ ← (028,30) ⁰ _A
	B	965.55590	P(028,31) ^{CO} _A	c	114.84475	(019,30) ⁰ ← (028,29) ⁰ _A
	C	1061.18997	R(028,29) ^{CO} _A	(d)	(50.1340)	(019,32) ⁰ ← (028,31) ⁰ _A
	D	961.57592	P(019,31) ^{CO} _A	(e)	(48.5798)	(019,31) ⁰ ← (028,30) ⁰ _A
	E	1057.18079	R(019,29) ^{CO} _A	(f)	(47.0245)	(019,30) ⁰ ← (028,29) ⁰ _A
	F	959.4562*	P(019,32) ^{CO} _A			
9HP(12) + 15.2	P	1061.6832*	Q(025,9) ^r _A	a	14.16635°	(034,9) ⁰ ← (034,8) ⁰ _A
	A	1081.87562	R(034,8) ^r _A	b	12.59278°	(034,8) ⁰ ← (034,7) ⁰ _A
	B	1053.58221	P(034,9) ^r _A	c	55.89969	(025,10) ⁰ ← (034,9) ⁰ _A
	C	1080.34131	R(034,7) ^r _A	d	54.32864	(025,9) ⁰ ← (034,8) ⁰ _A
	D	1067.70925	Q(034,9) ^r _A	e	52.75674	(025,8) ⁰ ← (034,7) ⁰ _A
	E	1067.74854	Q(034,8) ^r _A	f	15.73741°	(025,10) ⁰ ← (025,9) ⁰ _A
	F	1047.55508	P(025,9) ^r _A	g	14.16467°	(025,9) ⁰ ← (025,8) ⁰ _A
	G	1045.94539	P(025,10) ^r _A			
	H	1075.84753	R(025,8) ^r _A			
9HP(11) - 0.8	P ₁	1062.5999*	Q(026,6) ^r _{E2}	a	11.01727°	(035,7) ⁰ ← (035,6) ⁰ _{E2}

Bombeio CO ₂ + Offset (MHz)	Legen da IV	Frequência IV (a)	Transição IV	Legen da IVL (b)	Frequência IVL (a)	Transição IVL (b)
9SP(11) + 36.2	P ₂	1051.58424	P(026,7) _{E2} ^r	b	9.44377 ^c	(035,6) ⁰ ← (035,5) _{E2} ⁰
	A	1057.43942	P(035,7) _{E2} ^r	c	56.36319	(026,7) ⁰ ← (035,6) _{E2} ⁰
	B	1077.90074	R(035,5) _{E2} ^r	d	54.7903*	(026,6) ⁰ ← (035,5) _{E2} ⁰
	C	1059.0319*	P(035,6) _{E2} ^r	e	11.01646 ^c	(026,7) ⁰ ← (026,6) _{E2} ⁰
	D	1068.4569*	Q(035,6) _{E2} ^r			
	E	1068.47631	P(035,5) _{E2} ^r			

- a. Frequências marcadas com asteriscos correspondem à linhas sobrepostas, tendo portanto maior incerteza na sua determinação.
- b. Frequências em parênteses foram calculadas a partir de *combination differences* de dados da banda CO-stretching no IV.
- c. Convertido a partir dos dados de T. Anderson *et al*, Astrophys. J. Suppl. **74**, 647 (1990), utilizando o fator 1 cm⁻¹ = 29979.2458 MHz.

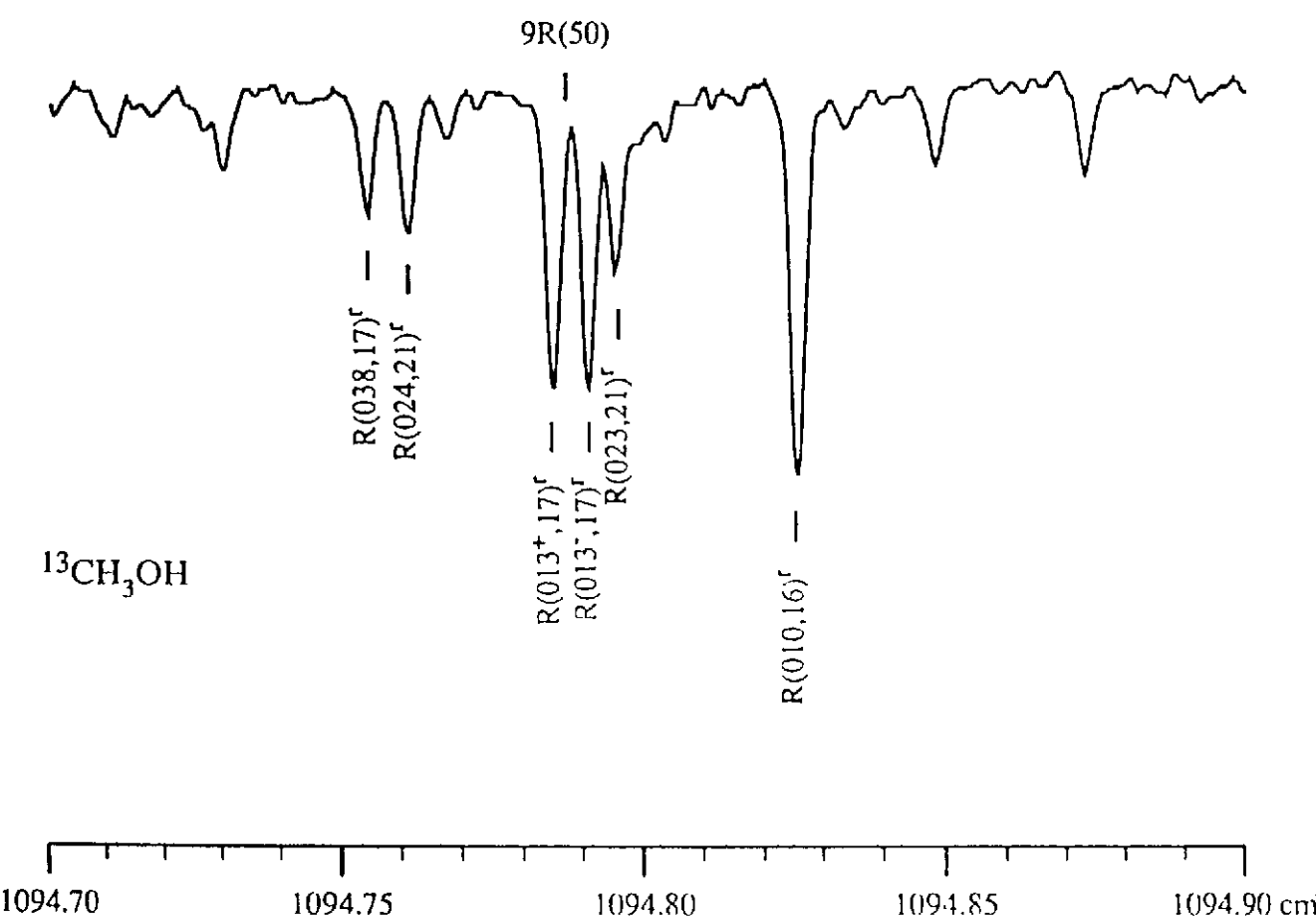


Figura II.7: Espectro de absorção do $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ em torno da frequência da linha $9\text{R}(50)$ do laser de CO_2 [II.24].

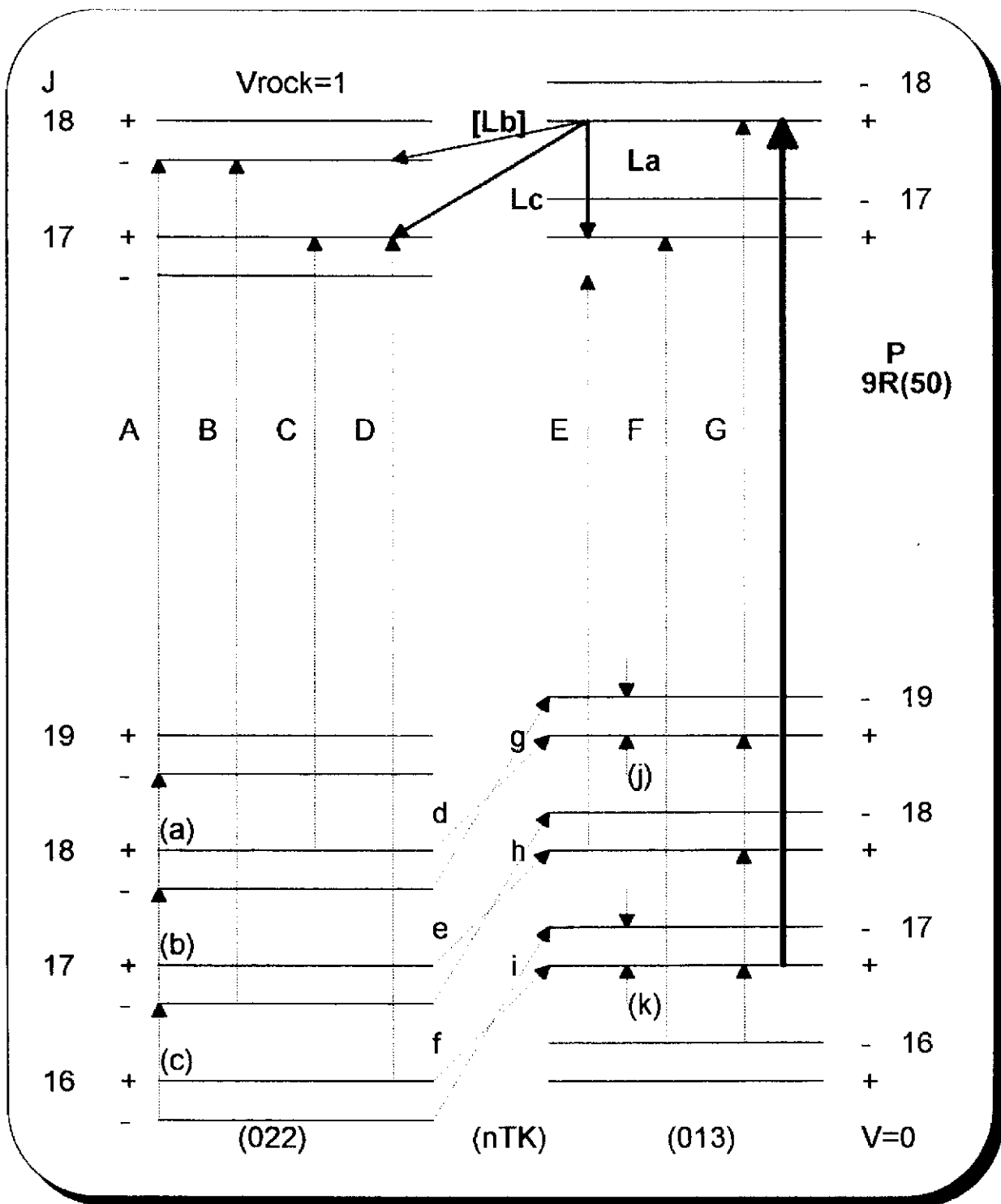


Figura II.8: Diagrama esquemático dos níveis de energia para as linhas laser no infravermelho longínquo do $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ bombeadas pela linha 9R(50) do laser de CO_2 .

A figura 11.8 também mostra as transições no infravermelho e infravermelho longínquo que podem ser usadas para formar o vários ciclos para o teste da validade do esquema de transições. Como exemplo, temos, a partir dos dados espectroscópicos da tabela 11.6:

$$\delta_1 = P + n - F - L_a = -0.0003$$

$$\delta_7 = G + l - E - L_a = -0.0006$$

$$\delta_3 = P + f - D - L_c = 0.0002$$

$$\delta_4 = G + d - C - L_c = -0.0001$$

As somas nos vários ciclos são iguais à zero dentro do erro permitido de $\pm 0.001\text{ cm}^{-1}$, de modo que a identificação das linhas laser pode ser considerada correta. O valor da transição IVL correspondente à $[L_b]$, não observada experimentalmente, pode ser previsto como sendo

$$[L_b] = P - k + i - c - B = 14.1421\text{ cm}^{-1}$$

$$G - j + g - a - A = 14.1419\text{ cm}^{-1}.$$

Note, no entanto, que a regra da triade não é rigorosamente obedecida para este sistema em particular devido ao substancial dobramento de assimetria para os níveis com $K=2$.

Um outro sistema interessante é aquele associado à linha laser IVL em $204.44\text{ }\mu\text{m}$ (figura 11.9). Como se pode notar pela tabela 11.6, esta transição pode ser bombeada tanto pela linha 9HP(11) como pela linha 9SP(11) do laser de CO_2 [11.24]. Ambas as linhas de bombeamento levam a molécula ao nível superior da transição laser $(026,6)'_{v_2}$ da banda CH_3 *rocking*. Este é o

Vrock=1

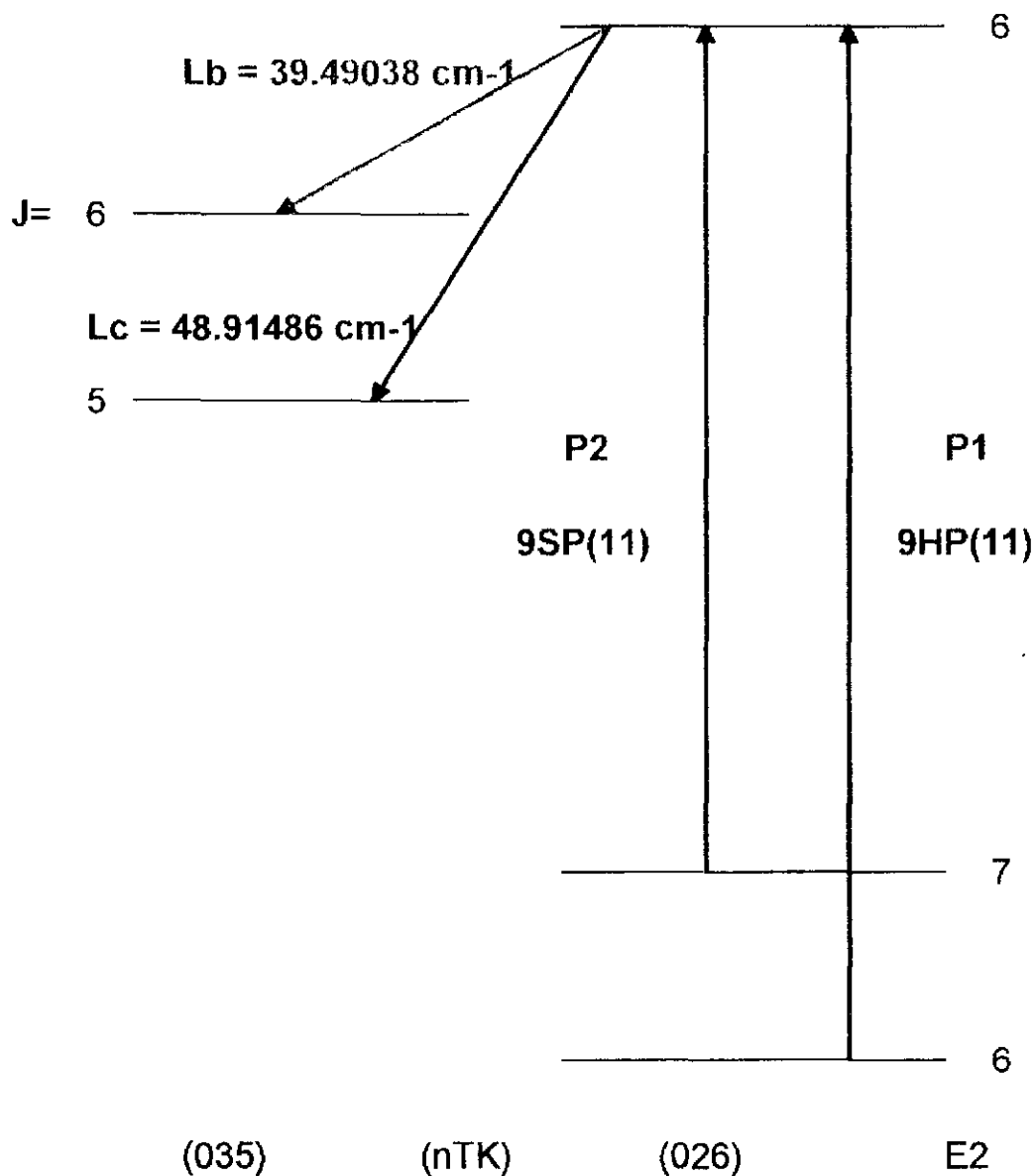


Figura II.9: Diagrama esquemático dos níveis de energia para as linhas laser no infravermelho longínquo do $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ bombeadas pelas linhas 9HP(11) (banda quente) e pela 9SP(11) (banda sequencial) do laser de CO_2 , para as quais a mesma transição laser IVL é bombeada por duas linhas independentes do laser de CO_2 .

primeiro caso no qual duas linhas diferentes do laser de CO₂ bombeiam um nível superior comum. No entanto, como a transição de absorção para a linha de bombeamento 9HP(11) é do ramo Q, e do ramo P para a linha 9SP(11), as linhas laser IVL têm polarizações diferentes para ambos os casos, embora suas frequências sejam obviamente idênticas dentro dos erros experimentais.

II.3. REFERÊNCIAS

- [II.1] T.Y. Chang, T.J. Bridges, E.G. Burkhardt, "CW submillimeter laser action in optically pumped methyl fluoride, methyl alcohol and vinyl chloride gases," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 17, pp 249-251, 1970
- [II.2] S.C. Zerbetto, E.C.C. Vasconcellos, "Far infrared laser lines produced by methanol and its isotopic species: a review," *Int. J. IR & MM Waves*, vol. 15, pp. 889-933, 1994
- [II.3] G. Moruzzi, J.C.S. Moraes, F. Strumia, "Far infrared laser lines produced by methanol and its isotopic species: a review," *Int J. IR & MM Waves*, vol. 15, pp. 889-933, 1994
- [II.4] Li-Hong Xu, R.M. Lees, K.M. Evenson, C.C. Chou, J.T. Shy, E.C.C. Vasconcellos, "Spectroscopy of new CH₃OH FIR laser lines pumped by new CO₂ laser lines," *Can. J. Phys.*, vol 52, pp. 1155-1164, 1994
- [II.5] A. Serrallach, R. Meyer, H.H. Günthard "Methanol and deuterated species: infrared data, valence force field, rotamers and conformation," *J. Mol. Spectrosc.*, vol. 52, pp. 94-129 (1974).
Ver também F.C. Cruz, A. Scalabrin, D. Pereira, P.A.M. Velasquez, Y. Hase, F. Strumia, "The infrared absorption spectra and normal coordinate analysis of ¹³CH₃OH, ¹³CD₃OH, and ¹³CD₃OD," *J. Mol. Spectrosc.*, vol. 156, pp. 22-38, 1992
- [II.6] G. Moruzzi, F. Strumia, "High-resolution FIR and IR spectroscopy of CH₃OH," *Infrared Phys.*, vol. 24, pp. 257-260, 1984
- [II.7] R.M. Lees, J.G. Baker, "Torsion-vibration-rotation interactions in methanol. I. Millimeter wave spectrum," *J. Chem. Phys.*, vol. 48, pp. 5299-5318, 1968
- [II.8] R.M. Lees, "On the E₁-E₂ labelling of energy levels and the anomalous excitation of interstellar methanol," *Astrophys. J.*, vol. 184, pp. 763-771, 1973

- [II.9] E.V. Ivash, D.M. Dennison, "The methyl alcohol molecule and its microwave spectrum," *J. Chem. Phys.*, vol. 21, pp. 1804-1816, 1953
- [II.10] G. Moruzzi, F. Strumia, P. Carnesecchi, B. Carli, M. Carlotti, "High resolution spectrum of CH_3OH between 8 and 100 cm^{-1} ," *Infrared Phys.*, vol. 29, pp. 47-86, 1989
- [II.11] G. Moruzzi, F. Strumia, P. Carnesecchi, R.M. Lees, I. Mukhopadhyay, J.C.W. Johns, "Fourier spectrum of CH_3OH between 950 and 1100 cm^{-1} ," *Infrared Phys.*, vol. 29, pp. 583-606, 1989
- [II.12] G. Moruzzi, P. Riminucci, F. Strumia, B. Carli, M. Carlotti, R.M. Lees, I. Mukhopadhyay, J.W.C. Johns, B.P. Winnewisser, M. Winnewisser, "The spectrum of CH_3OH between 100 and 200 cm^{-1} : torsional and "forbidden" transitions," *J. Mol. Spectrosc.*, vol. 144, pp. 139-200, 1990
- [II.13] G. Moruzzi, F. Strumia, C. Bonetti, B. Carli, F. Mencaraglia, M. Carlotti, G. di Lonardo, A. Trombetti, "The Fourier spectrum of CH_3OH : the region between 8 and 40 cm^{-1} ," *J. Mol. Spectrosc.*, vol. 105, pp. 24-52, 1984
- [II.14] J.O. Henningsen, "Molecular spectroscopy by far-infrared laser emission," in *Infrared and Millimeter Waves*, vol. 5, K.J. Button ed., Academic Press, New York, pp. 29-128, 1982
- [II.15] G. Moruzzi, F. Strumia, R.M. Lees, I. Mukhopadhyay, " CH_3OH laser line assignments and frequency predictions," *Infrared Phys.*, vol. 32, pp. 333-347, 1991
- [II.16] G. Moruzzi, F. Strumia, J.C.S. Moraes, R.M. Lees, I. Mukhopadhyay, J.W.C. Johns, B.P. Winnewisser, M. Winnewisser, "The spectrum of CH_3OH between 250 and 350 cm^{-1} : torsional transitions and evidence for state mixings," *J. Mol. Spectrosc.*, vol. 153, pp. 511-577, 1992
- [II.17] Li-Hong Xu, R.M. Lees, E.C.C. Vasconcellos, S.C. Zerbetto, L.R. Zink, K.M. Evenson, "Methanol isotopomers and the optically pumped far-infrared laser," *Proceedings of the SPIE, Int.*

- Conf. on IR & MM Waves, San Diego, CA, July, 1995 e aceito para publicação no *IEEE J. Quantum Electron*, 1995
- [II.18] S.C. Zerbetto, K.M. Evenson, L.R. Zink, E.C.C. Vasconcellos, "New high-frequency far-infrared laser lines in optically pumped methanol," submetido ao *Int. J. IR & MM Waves*, 1995
- [II.19] R.M. Lees, "Spectroscopic assignments of far infrared laser transitions in methanol," *Proc. Nat. Conf. on Lasers and their Applications*, ed. A. Hariri, Tehran (1987), pp. 76-82
- [II.20] E.C.C. Vasconcellos, S.C. Zerbetto, J.C. Holecek, K.M. Evenson, "Short-wavelength far-infrared laser cavity yielding new lines in methanol," *Opt. Lett.*, vol. 20, 1392 - 1393, 1995
- [II.21] I. Mukhopadhyay, R.M. Lees, W. Lewis-Bevan, J.W.C. Johns, "Fourier transform spectroscopy of the CO-stretching band of C-13 methanol in the torsional ground state," a ser publicado no *J. Chem. Phys.*, 1995
- [II.22] I. Mukhopadhyay, R.M. Lees, "Far-infrared spectrum of excited torsional states of C-13 methanol," a ser publicado no *Int. J. IR & MM Waves*, vol. 16, 1995
- [II.23] R.M. Lees, A. Predoi, Li-Hong Xu, "Far-infrared laser assignments for CO-stretching and CH₃-rocking states of optically pumped ¹³CH₃OH," 4th Int. Conf. in Optics, ROMOPTO'94, Bucharest, Romania, September 1994
- [II.24] Li-Hong Xu, R.M. Lees, E.C.C. Vasconcellos, L.R. Zink, K.M. Evenson, S.C. Zerbetto, A. Predoi, "New far-infrared laser lines and observations and assignments for ¹³CH₃OH methanol," aceito para publicação no *J. Opt. Soc. Am. B*, 1995

CAPÍTULO III

MEDIDAS DE FREQUÊNCIA DE LINHAS LASER ATRAVÉS DE ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO SINTONIZÁVEL NO INFRAVERMELHO LONGÍNQUO

III.1. INTRODUÇÃO

Além de serem utilizadas para medidas diretas de frequência de linhas laser (capítulo I), técnicas heteródinas têm sido empregadas com sucesso para a **geração de radiação sintonizável no infravermelho longínquo (IVL)** [III.1, III.2]. O método, que consiste na **geração de frequências diferenças sintonizáveis no IVL num diodo metal-isolante metal (MIM)**, foi utilizado neste trabalho para a **medida de transições laser no estado vibracional excitado, em absorção**.

A incerteza na determinação da frequência de um laser no IVL se deve principalmente à sintonização da linha no centro de sua curva de ganho. O método descrito a seguir elimina efeitos que possam alterar a forma da curva de ganho, e assim levar à uma determinação errônea de seu centro, minimizando a principal fonte de erro que ocorre quando a

frequência é medida diretamente a partir da saída do laser [III.3]. Esta técnica foi utilizada pela primeira vez para a medida da transição do metanol em 118.8 μm [III.2]. No presente trabalho, as medidas foram extendidas para transições laser intensas geradas pelas moléculas CH_3OH , $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ e $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$ [III.4].

III.2. MONTAGEM EXPERIMENTAL

No espectrômetro sintonizável no infravermelho longínquo (*TuFIR - Tunable Far-Infrared Spectrometer*), a radiação de dois lasers de CO_2 estabilizados (um laser convencional e um do tipo guia de ondas) e a de uma fonte microondas sintonizável são misturadas em um diodo de contato de ponta metal-isolante-metal (MIM). O diodo gera frequências diferença entre as radiações incidentes na região espectral entre 0.3 e 6 THz. A sintonização no infravermelho longínquo é conseguida pela variação da frequência do laser de CO_2 guia de ondas, no caso de geração de segunda ordem, ou pela adição de bandas laterais sintonizáveis de microondas à frequência diferença entre os lasers de CO_2 , no caso de geração de terceira ordem.

No caso da geração de segunda ordem (figura III.1.a), cada frequência diferença entre dois lasers de CO_2 estabilizados no centro de suas curvas de ganho pode ser sintonizada em duas bandas laterais de largura em torno de 120 MHz, correspondente à largura da linha do laser de CO_2 guia de ondas. O controle da frequência do laser guia de ondas é feito em relação à um

terceiro laser de CO_2 estabilizado, como mostra a figura III.1.a. A frequência sintonizável no IVL gerada pelo diodo, é dada neste caso pela equação

$$\nu_{\text{IVL}}^{2a} = \left| \nu_I - \nu_{II} \right| \pm \nu_s, \quad (III.1)$$

onde ν_I e ν_{II} são as frequências dos lasers de CO_2 estabilizados [III.5] e ν_s é a frequência de batimento entre o laser de CO_2 em guia de ondas em um dos lasers de CO_2 estabilizado no centro de sua linha de emissão.

No caso da geração de terceira ordem, temos a mistura de duas frequências fixas de lasers de CO_2 estabilizados (ν_I e ν_{II}) com uma frequência microondas sintonizável, ν_M em um diodo MIM (figura III.1.b). A frequência sintonizável no IVL é dada por

$$\nu_{\text{IVL}}^{3a} = \left| \nu_I - \nu_{II} \right| \pm \nu_M. \quad (III.2)$$

Neste caso, a frequência IVL pode ser sintonizada em ± 20 GHz em torno da frequência diferença entre os lasers de CO_2 ($\nu_I - \nu_{II}$). Para varrer a região espectral de interesse, uma das bandas laterais é selecionada.

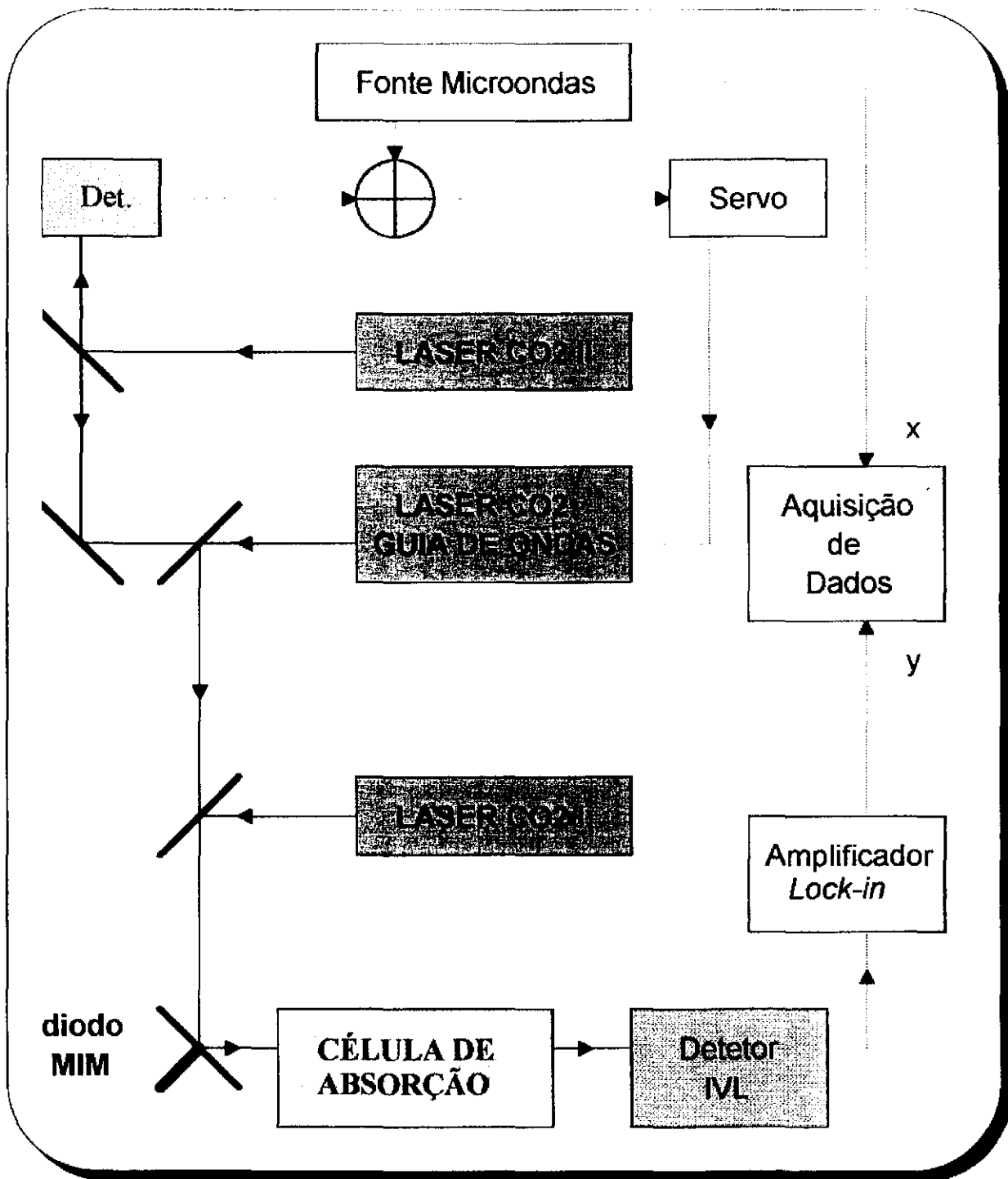


Figura III.1.a: Diagrama simplificado do espectrômetro sintonizável no infravermelho longínquo no caso de geração de segunda ordem. A sintonização da frequência no infravermelho longínquo é conseguida pela variação da frequência do laser de CO₂ em guia de ondas.

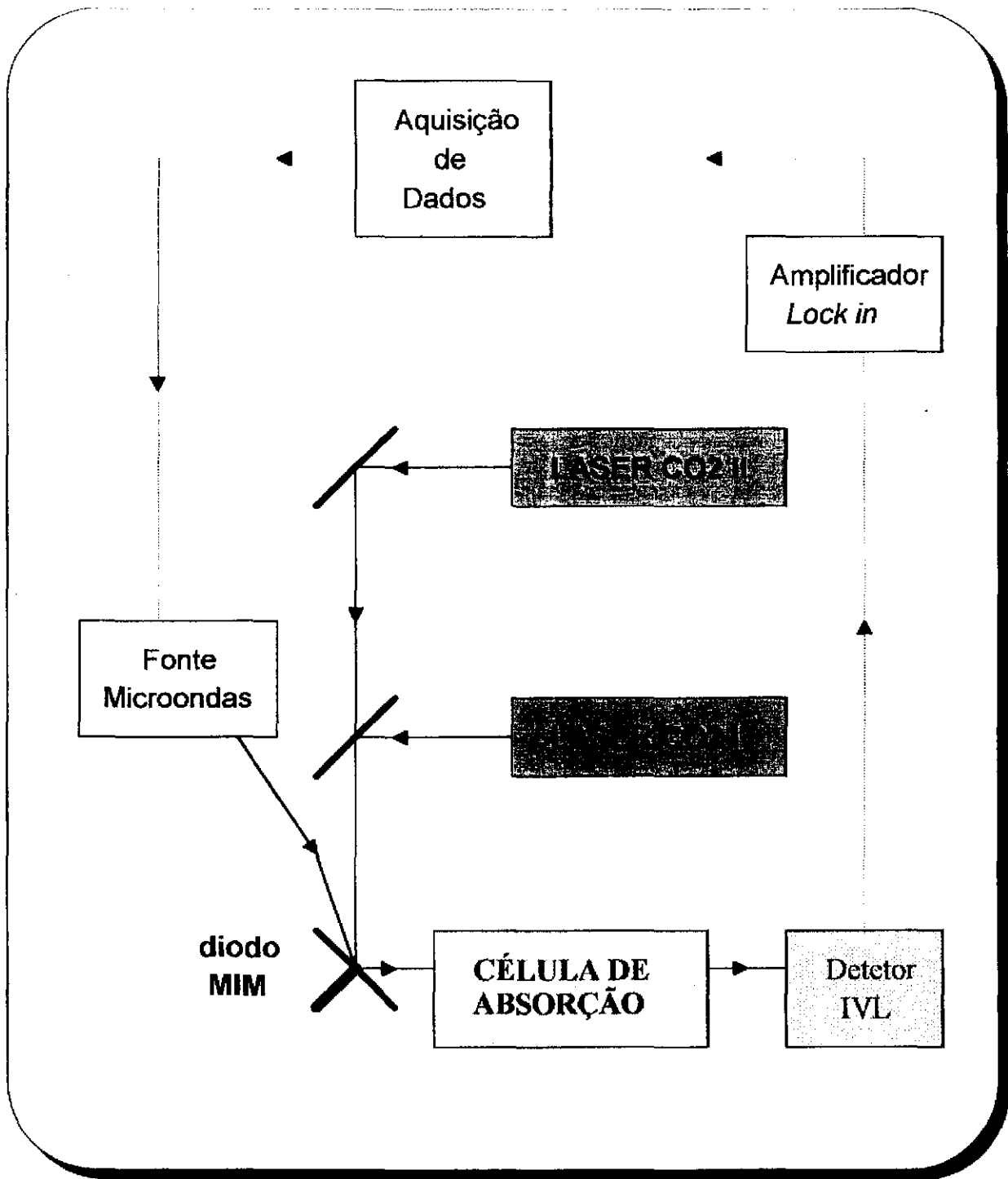


Figura III.1.b: Diagrama simplificado do espectrômetro sintonizável no infravermelho longínquo no caso de geração de terceira ordem. A sintonização da frequência no infravermelho longínquo é conseguida pela variação da frequência microondas.

A potência da radiação IVL gerada pelo diodo é da ordem de 100 à 500 nW para geração de segunda ordem. Em terceira ordem, a potência gerada é de aproximadamente um terço deste valor. A frequência da radiação IVL gerada pode ser conhecida com uma incerteza (1σ) de 15 kHz e tem pureza espectral de cerca de 10 kHz. A modulação em frequência de um dos lasers de CO_2 produz radiação modulada no IVL. Portanto, a detecção *lock in* produz a derivada primeira do sinal de absorção (figura III.2). A incerteza na determinação do centro de uma linha é de cerca de 0.1 à 0.2 MHz em condições de boas taxas sinal-ruído..

A radiação gerada pelo diodo MIM é focalizada numa célula de absorção de aço inoxidável de 1 m de comprimento, com janelas de polipropileno de alta densidade. A célula contém o gás que produz a linha laser que se quer medir. Um percurso máximo (*path length*) de 40 m pode ser alcançado, resultando em uma potência transmitida de 60%, daquela obtida num percurso de 4 m. O valor ótimo é geralmente encontrado na região em torno de 16 à 24 m. A utilização desta célula resultou em uma melhora no sinal-ruído por um fator de ordem cinco em relação à célula de 4 m utilizada no experimento anterior [III.2].

III.3. MEDIDAS REALIZADAS

Para determinar com precisão as frequências dos centros das linhas laser, a derivada primeira de um perfil de Voigt é ajustada à cada linha medida, utilizando um programa de mínimos quadrados [III.6]. Devido à modulações na linha de base, sobreposição de linhas de absorção intensas do estado fundamental e pequenas taxas sinal-ruído, os centros das linhas laser

podem ser determinados com uma incerteza típica (1σ) de 80 kHz, com excessão da linha do metanol em 242.847 μm , para a qual tivemos uma incerteza maior que a esperada.

As frequências medidas estão listadas na tabela III.1, juntamente com as medidas prévias de frequência. Um total de 13 linhas laser IVL intensas no CH_3OH , $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ e CH_2F_2 foram medidas. As medidas em absorção concordam com as medidas em emissão dentro das incertezas do experimento, com excessão da linha do $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ em 281.388 μm . Provavelmente a discrepância se deve ao aumento na incerteza na medida direta da frequência da mesma, com a utilização de cavidades IVL bombeadas longitudinalmente [III.8].

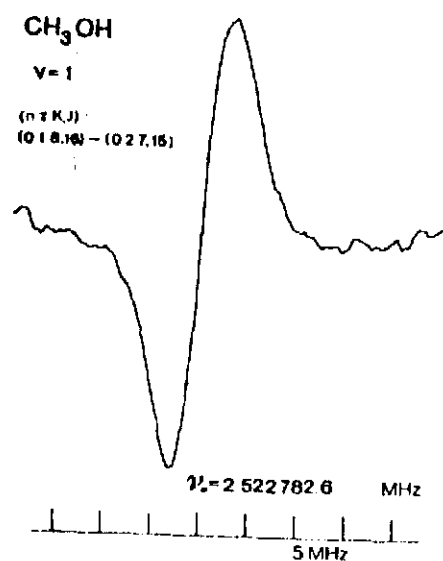


Figura III.2: Medida em absorção da linha laser do CH₃OH em 118.8 μm [III.2]. A frequência no ponto de inflexão corresponde à frequência do centro da linha. O sinal corresponde à derivada primeira do perfil de absorção.

Tabela III.1: Medidas de frequência de transições laser no infravermelho longínquo por espectroscopia de absorção.

Molécula	Linha de Bombeamento Laser de CO ₂	Comprimento de onda da linha laser IVL μm	Frequência medida <i>TuFIR</i> (absorção) MHz	Medida heteródina de frequência (emissão) MHz
CH ₃ OH	9P(34)	70.512	4 251 674.56(10)	4 251 674.00(210)
CH ₃ OH	9P(36)	110.716	2 707 749.40 (03)	2 707 749.30(50)
CH ₃ OH	9P(36)	118.834	2 522 782.74(08)	2 522 782.46(50) ^a
CH ₃ OH	9P(36)	118.834	2 522 782.57(07) ^a	2 522 782.46(50) ^a
CH ₃ OH	9HP(20)	123.452	2 428 421.90(05)	2 428 422.60(50) ^b
¹³ CD ₃ OH	10P(08)	127.021	2 360 174.76(07)	2 360 174.80(50)
CH ₃ OH	9P(12)	163.574	1 832 769.97(10)	1 832 768.60(90)
CH ₃ OH	9P(14)	164.508	1 822 362.05(15)	1 822 362.70(90)
CH ₃ OH	9P(16)	164.600	1 821 334.91(14)	1 821 335.20(90)
CH ₃ OH	9R(10)	164.783	1 819 313.37(09)	1 819 314.00(40)
CH ₂ F ₂	9R(32)	184.306	1 626 601.18(05)	1 626 602.60(80)
CH ₂ F ₂	9R(34)	214.579	1 397 117.66(05)	1 397 118.60(70)
CH ₂ F ₂	9R(06)	236.601	1 267 081.78(10)	1 267 081.50(60)
CH ₃ OH	10R(32)	242.847	1 234 489.80(180)	1 234 490.40(20)
¹³ CD ₃ OH	10R(08)	281.388	1 065 410.33(03)	1 065 407.30(70) ^c
CH ₂ F ₂	9P(04)	289.500	1 035 552.89(20)	1 035 552.70(50)

- a. Referência [III.2].
- b. Referência [III.7]
- c. Referência [III.8]

Destaca-se a frequência da linha do metanol em 123.5 μm , bombeada pela linha 9HP(20) da banda quente do laser de CO_2 [III.7]. A medida da frequência da linha laser em absorção resultou em 2 428 421.90 (47) MHz (tabela III.1), que difere da medida em emissão por 0.7 MHz. Na figura III.3 temos o diagrama dos níveis de energia envolvidos na geração da linha laser do CH_3OH em 123.5 μm . Trata-se da linha laser IVL mais eficiente observada até o momento, sendo aproximadamente duas vezes mais forte que a linha em 118.8 μm (CH_3OH , bombeada pela 9P(36) do laser de CO_2), anteriormente a linha mais forte conhecida.

A transição no infravermelho bombeada pela 9HP(20), $R(018,13)_T^{co}$, dá origem à triade de linhas laser em 123.5, 170.5 e 447.9 μm , dentro do estado excitado do modo estiramento CO. A linha L_c em 123.5 μm corresponde à transição $(018, 14)^{co} \rightarrow (027, 13)^{co}$. Esta identificação também nos mostra a razão da eficiência da linha laser em 123.5 μm . Ela faz parte do mesmo sistema de transições da linha 118.8 μm (figura III.4) [III.7], mas tem um *offset* de bombeamento menor (9 MHz, contra 24 MHz da linha 118.8 μm) e uma população mais alta no nível inferior da transição de bombeamento. Uma outra diferença entre os dois sistemas é a polarização relativa em relação ao bombeamento em ambas as linhas IVL. A linha 118.8 μm é bombeada por uma transição no ramo Q ($\Delta J = 0$), enquanto que a linha 123.5 μm é bombeada por uma transição no ramo R ($\Delta J = 1$). Como ambas as transições laser correspondem à $\Delta J = 1$, as regras de polarização indicam que a 118.8 μm é perpendicular e a 123.5 μm é paralela. Isto pode resultar em uma diferença significativa na intensidade, caso a cavidade IVL favoreça uma das polarizações.

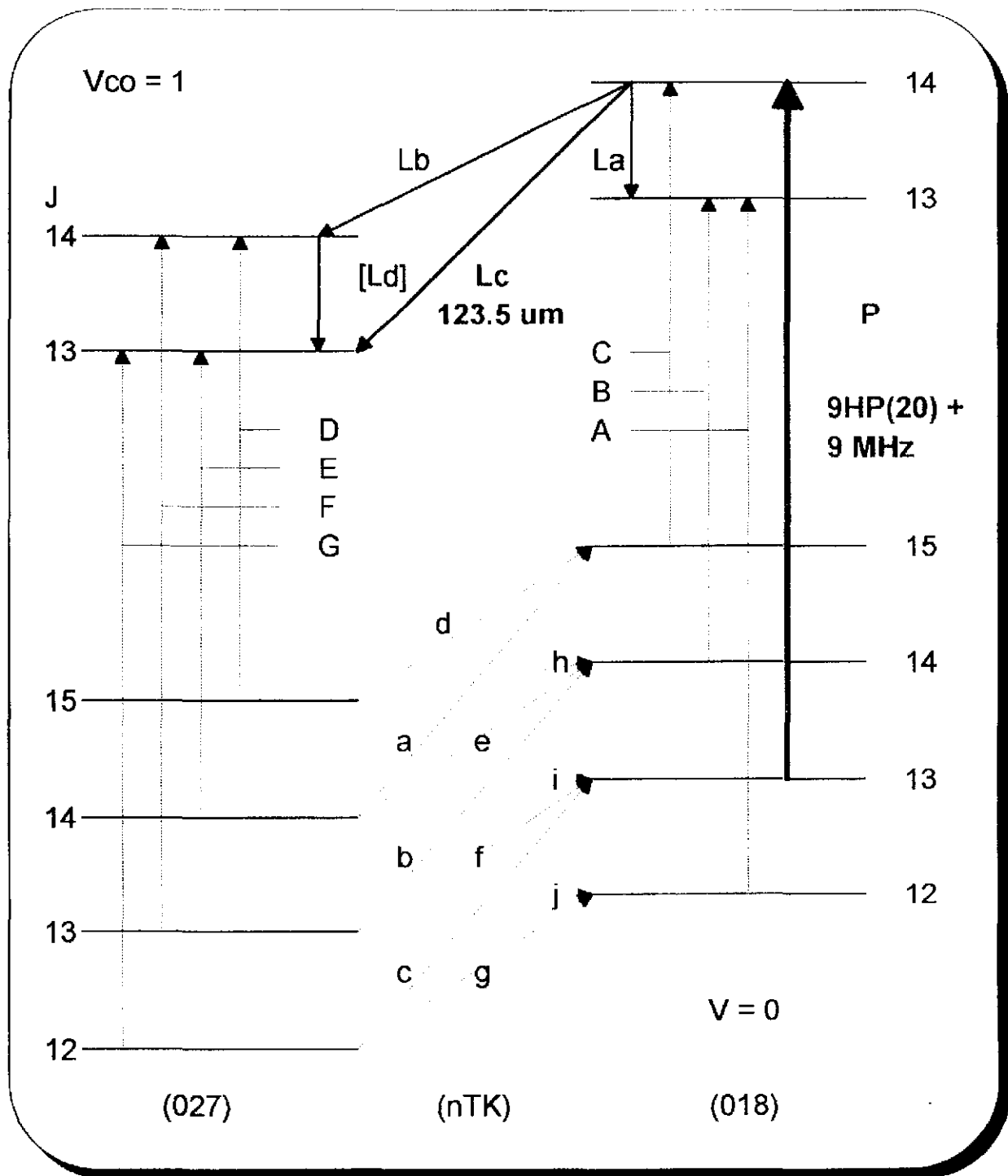


Figura III.3: Diagrama esquemático dos níveis de energia envolvidos na produção da linha intensa do CH_3OH em $123.5 \mu\text{m}$ bombeada pela linha $9\text{HP}(20)$ do laser de CO_2 [III.7].

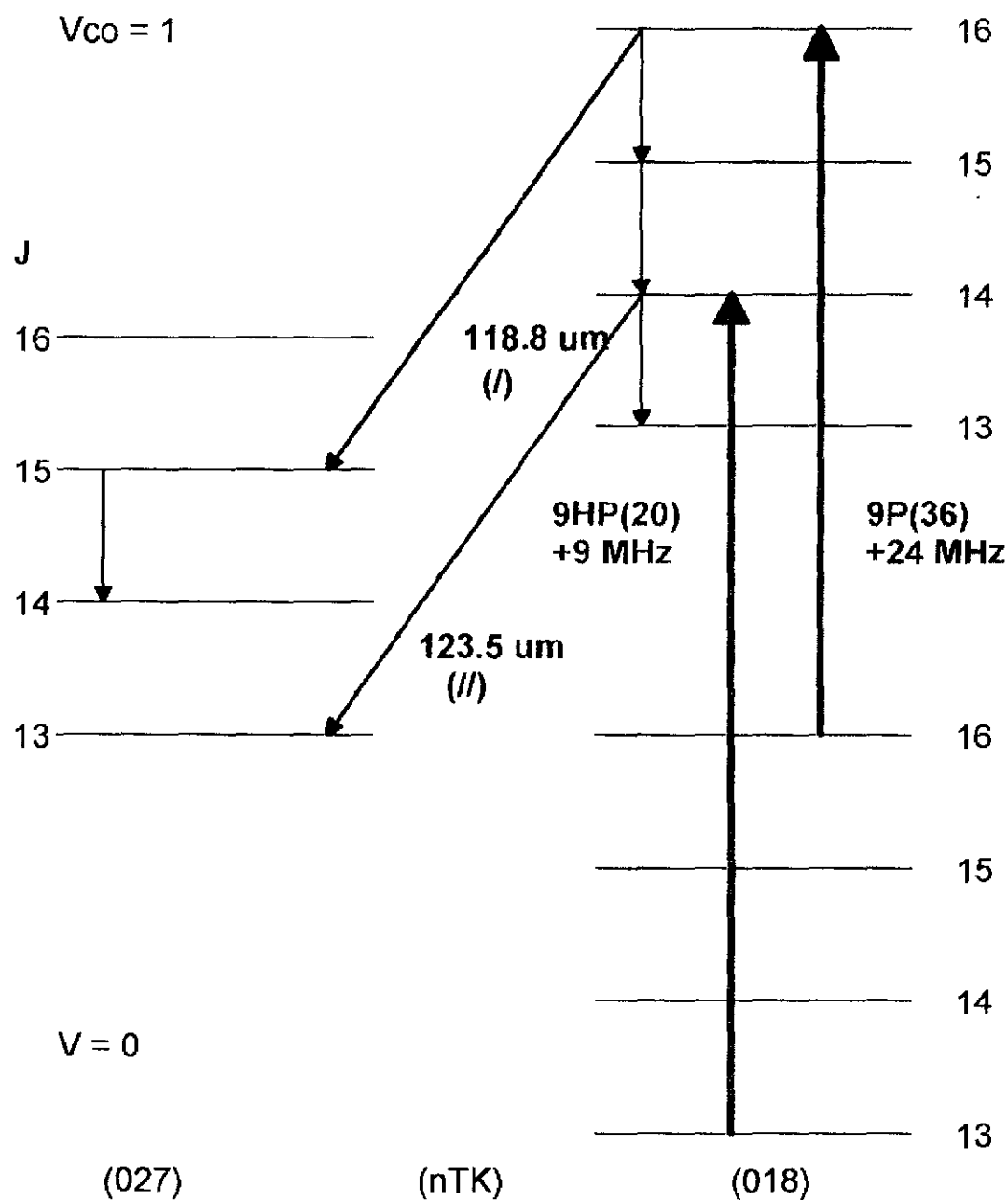


Figura III.4: Comparação entre os níveis envolvidos na produção das linhas laser do metanol em 123.5 μm , bombeada pela 9HP(20) e 118.8 μm , bombeada pela 9P(36) [III.7].

III.4. REFERÊNCIAS

- [III.1] K.M. Evenson, D.A. Jennings, F.R. Petersen, "Tunable far-infrared spectroscopy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 544, pp. 576-577, 1984
- [III.2] M. Inguscio, L.R. Zink, K.M. Evenson, D.A. Jennings, "Accurate frequency of the 119 μm laser from tunable far-infrared absorption spectroscopy," *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. QE26, pp. 575-579, 1990
- [III.3] F.R. Petersen, K.M. Evenson, D.A. Jennings, J.S. Wells, K. Goto, J.J. Jimenez, "Far-infrared frequency synthesis with stabilized CO_2 lasers: accurate measurements of the water vapor and methyl alcohol laser frequencies," *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. QE11, pp. 838-843, 1972
- [III.4] E.C.C. Vasconcellos, S.C. Zerbetto, F. Stroh, K.M. Evenson, "Frequency measurements of CH_2F_2 , CH_3OH and $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ laser lines with tunable far-infrared absorption spectroscopy," *12th Int. Conf. on Laser Spectroscopy*, Capri, Itália, Maio de 1995
- [III.5] A.G. Maki, C.C. Chou, K.M. Evenson, L.R. Zink, J.T. Shy, "Improved molecular constants and frequencies for the CO_2 laser from new high-J non regular and hot-band frequency measurements," *J. Mol. Spectrosc.*, vol. 167, p. 211, 1994
- [III.6] K.V. Chance, D.A. Jennings, K.M. Evenson, M.D. Vanek, I.G. Nolt, J.V. Radostitz, K. Park, "Pressure broadening of the 118.455 cm^{-1} rotational lines of OH by H_2 , He, N_2 and O_2 ," *J. Mol. Spectrosc.*, vol. 146, pp. 375-380, 1991
- [III.7] Li-Hong Xu, R.M. Lees, K.M. Evenson, C.C. Chou, J.T. Shy, E.C.C. Vasconcellos, "Spectroscopy of new CH_3OH FIR laser lines pumped by new CO_2 laser lines," *Can. J. Phys.*, vol. 72, pp. 1155-1164, 1994

[III.8] 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 $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$," *Int J IR & MM Waves.*, vol. 12, pp. 1475-1487, 1991

CAPÍTULO IV

CONCLUSÃO E APLICAÇÕES

Este capítulo se divide em cinco partes. As três primeiras partes (IV.1 à IV.3) dão um resumo dos resultados obtidos neste trabalho, a quarta parte (IV.4) enfatiza a importância das linhas laser IVL em estudos de espectroscopia de alta resolução, e finalmente a quinta parte (IV.5) relaciona a produção científica resultante.

IV.1. GERAÇÃO DE NOVAS LINHAS LASER NO INFRAVERMELHO LONGÍNQUO

Um progresso significativo foi feito no que diz respeito à geração de novas transições laser no infravermelho longínquo (IVL). A construção de uma cavidade ressonante do tipo Fabry-Perot com alto ganho para $\lambda < 150 \mu\text{m}$ possibilitou a geração de centenas de novas linhas, com destaque na região de altas frequências, entre 3 e 11 THz. A faixa de bombeamento também foi estendida, com a utilização de lasers de CO_2 capazes de operar em um grande número de linhas não regulares de bandas quentes e bandas sequenciais, além de linhas regulares com J alto. A tabela IV.1 resume os resultados obtidos para cada um dos meios ativos investigados.

Tabela IV.1: Resumo dos resultados para as moléculas meio ativo de lasers opticamente bombeados no infravermelho longínquo (IVL) investigadas neste trabalho.

Molécula	Cavidade IVL*	Redes de difração linhas/mm	Número de linhas novas obtidas	Faixa de comprimento de onda μm	% de linhas antigas c/ $\lambda < 100 \mu\text{m}$	% atual (antigas + novas) de linhas $\lambda < 100 \mu\text{m}$	% de linhas antigas medidas em frequência	% atual de linhas medidas em frequência
A, Metanol								
CH_3OH	1	135	28	26.2 - 130.6	30	32	17	20
$^{13}\text{CH}_3\text{OH}$	2	171(8cm), 171, 163	41	44.0 - 880.0	18	22	28	43
CD_3OH	2	171(8cm), 171, 163	14	45.7 - 484.8	29	31	10	12
$^{13}\text{CD}_3\text{OH}$	2	171(8cm), 163	26	32.4 - 469.4	27	32	41	51
CD_3OD	2	171(8cm)	5	43.7 - 265.0	15	16	9	11
$^{13}\text{CD}_3\text{OD}$	2	171(8cm)	22	46.4 - 719.4	29	36	32	68
CH_3OD	2	163	8	65.5 - 249.1	12	13	17	23
CH_2DOH	2	171(8cm), 171	5	139.0 - 379.2	7	17	67	69
B, Hidrazina								
N_2H_4	1,2	135, 171(8cm), 163	100	49.2 - 708.3	2.5	20	65	76

Molécula	Cavidade IVL*	Redes de difração linhas/mm	Número de linhas novas obtidas	Faixa de comprimento de onda μm	% de linhas antigas c/ $\lambda < 100\mu\text{m}$	% atual (antigas + novas) de linhas $\lambda < 100\mu\text{m}$	% de linhas antigas medidas em frequência	% atual de linhas medidas em frequência
C. Difluorometano								
$^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$	2	171,163	14	97.6 - 617.2				
$^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$	2	163	7	195.9 - 355.1				

a. "1" denota a cavidade do tipo Fabry-Perot com alto ganho para $\lambda < 150 \mu\text{m}$. "2" denota a cavidade em guia de ondas retangular metal-dielétrico.

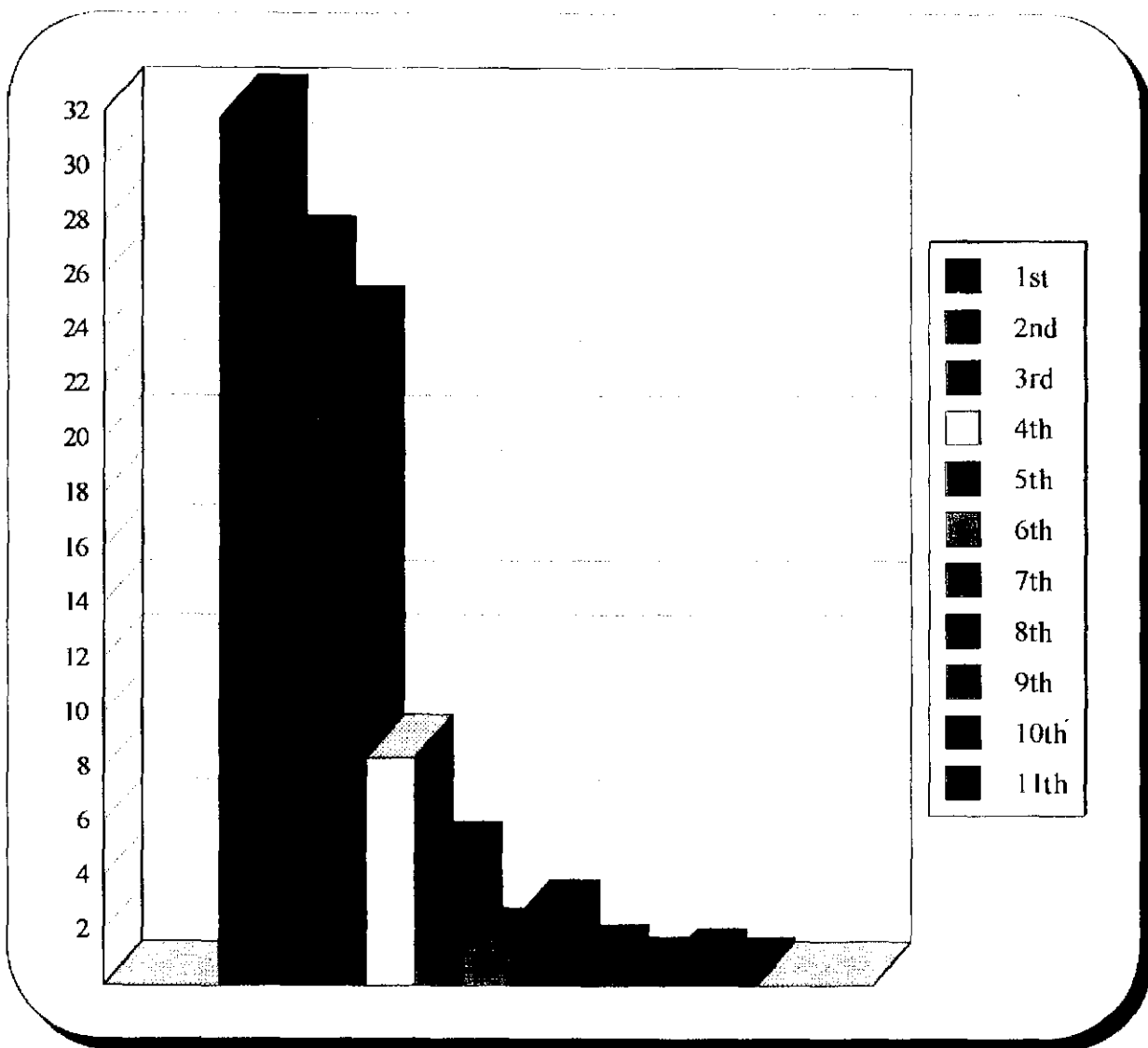
A. CH_3OH e formas isotópicas

Com a nova cavidade laser, construída especificamente para gerar linhas na região de altas frequências, o número de linhas laser da espécie normal do metanol, CH_3OH , aumentou de cerca de 630 para 658. A porcentagem de linhas com comprimento de onda menor que 100 μm aumentou de 30 para 32%. Nesta faixa, temos agora um total de 12% das linhas do metanol com comprimento de onda menor que 50 μm , e 20% entre 50 e 100 μm . A distribuição atualizada da porcentagem de linhas laser por intervalo de comprimento de onda se encontra na figura IV.1.

As medidas de frequência de linhas IVL as tornam utilizáveis para aplicações em espectroscopia de alta resolução. A nossa contribuição se torna mais evidente quando se analisa o aumento na porcentagem de linhas laser com frequência medida na faixa de $\lambda < 100 \mu\text{m}$, como se pode ver pelo gráfico da figura IV.2. Destacam-se as medidas das frequências das linhas produzidas pelo CH_3OH em 26.238 μm e 27.386 μm , que resultaram em 11426080.4 MHz e 10946757.0 MHz, respectivamente. Tratam-se das frequências mais altas de lasers IVL opticamente bombeados medidas a partir da técnica descrita no capítulo I.

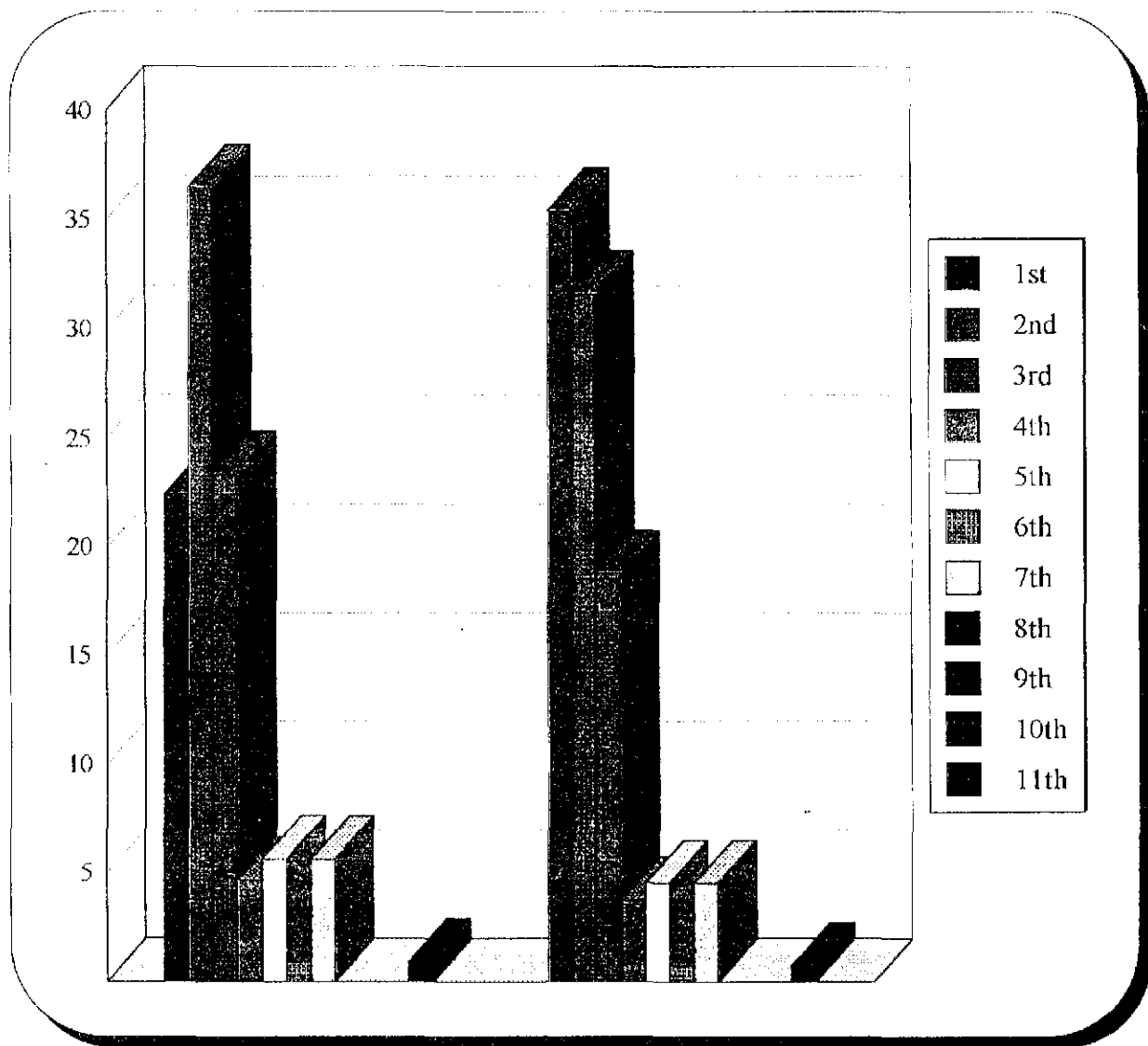
Os resultados foram também bastante significativos para as outras espécies isotópicas do metanol investigadas, como vimos pela tabela IV.1

Figura IV.1: Porcentagem de linhas laser IVL do CH_3OH (antigas + novas) por intervalo de comprimento de onda*.



* "1st" indica o intervalo que inclui as linhas menores que $100\ \mu\text{m}$, "2nd" indica o intervalo entre 100 e $200\ \mu\text{m}$, e assim por diante.

Figura IV.2: Comparação entre as porcentagens^a de linhas laser IVL medidas em frequência do CH_3OH por intervalo de comprimento de onda,^b previamente descobertas e após o nosso trabalho.



a. O diagrama de barras à esquerda mostra porcentagens das linhas que tiveram suas frequências medidas anteriormente à este trabalho. O diagrama da direita acrescenta as medidas de frequência realizadas neste trabalho.

b. "1st" indica o intervalo que inclui as linhas menores que 100 μm , "2nd" indica o intervalo entre 100 e 200 μm , e assim por diante.

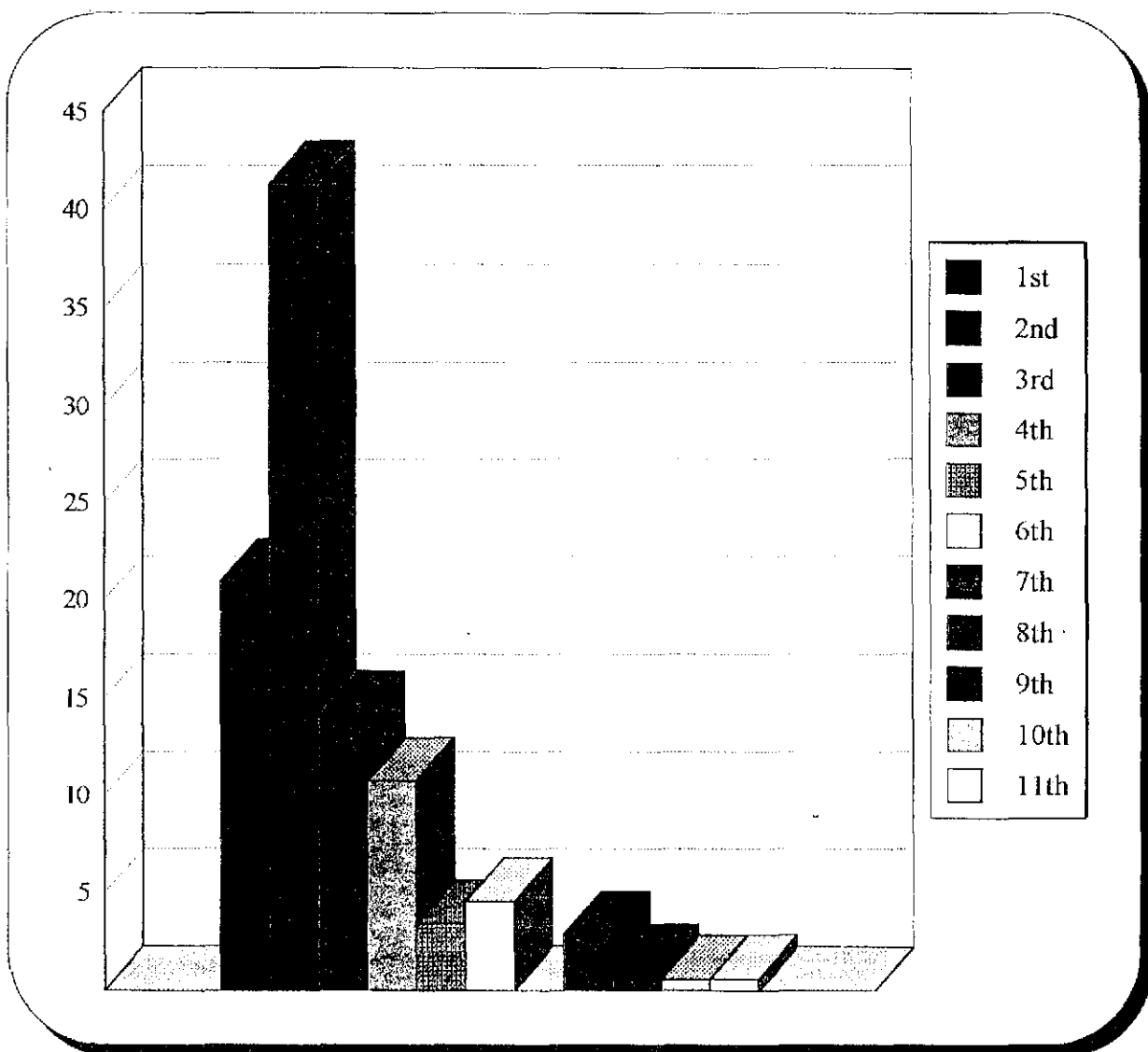
B. Hidrazina (N_2H_4)

O número de linhas laser IVL geradas pela hidrazina aumentou em mais de 100% com este trabalho, totalizando agora cerca de 180 linhas IVL entre 49.2 e 1007.0 μm . A porcentagem de linhas medidas em frequência também aumentou de 65% para 76%, sendo que as frequências conhecidas acima de 3 THz (100 μm) correspondem à 19% do total das linhas da molécula (tabela IV.1). Estes dados estão resumidos nos gráficos das figuras IV.3 e IV.4. A hidrazina surge como uma das mais importantes fontes de laser opticamente bombeados no IVL, especialmente na região de altas frequências. Além do número de linhas disponíveis, a hidrazina é um gás de pouco custo, ao contrário de algumas variedades isotópicas do metanol.

C. Difluorometano ($^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$ e $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$)

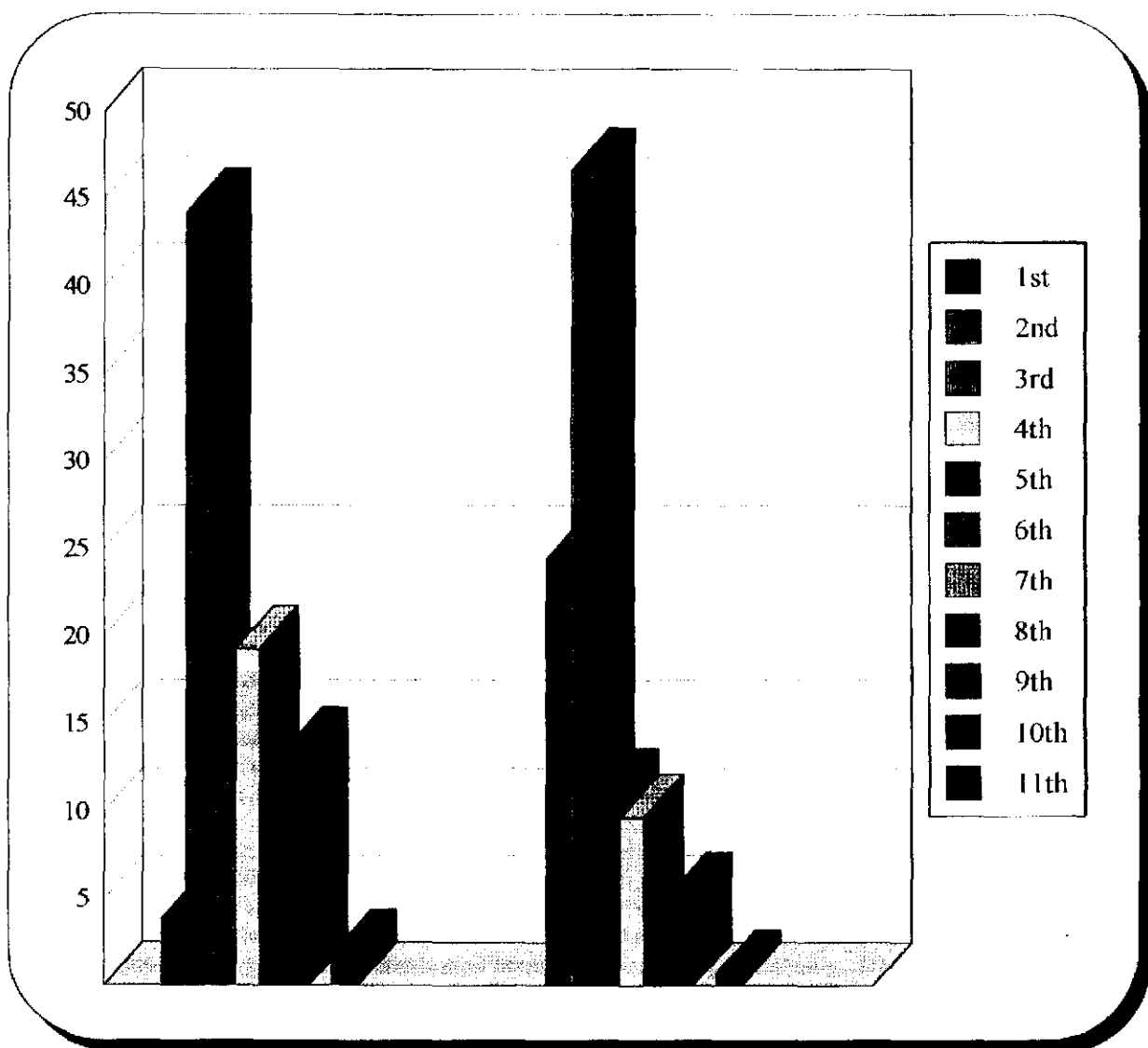
Um total de 21 novas linhas foram obtidas para ambas as espécies. Vinte e duas frequências foram medidas, sendo 14 de linhas novas, como vimos na tabela IV.1.

Figura IV.3: Porcentagem de linhas laser IVL da hidrazina por intervalo de comprimento de onda*.



* "1st" indica o intervalo que inclui as linhas menores que 100 μm , "2nd" indica o intervalo entre 100 e 200 μm , e assim por diante.

Figura IV.4: Comparação entre as porcentagens^a de linhas laser medidas em frequência da N_2H_4 por intervalo de comprimento de onda,^b previamente descobertas e após o nosso trabalho.



a. O diagrama de barras à esquerda mostra porcentagens das linhas que tiveram suas frequências medidas anteriormente à este trabalho. O diagrama da direita acrescenta as medidas de frequência realizadas neste trabalho.

b. "1st" indica o intervalo que inclui as linhas menores que 100 μm , "2nd" indica o intervalo entre 100 e 200 μm , e assim por diante.

IV.2. IDENTIFICAÇÃO DE LINHAS LASER NO INFRAVERMELHO LONGÍNQUO

A. $^{12}\text{CH}_3\text{OH}$

Foram estudadas nove linhas laser do CH_3OH pertencentes à quatro sistemas diferentes através do método de ciclos combinados (*combination loops*). Identificações incorretas de duas linhas IVL foram refeitas. Uma delas, a correspondente à linha IVL em $94.875\ \mu\text{m}$ ($105.40181\ \text{cm}^{-1}$), bombeada pela linha 9R(02) do laser de CO_2 a um offset de -13 MHz, identificada no presente trabalho com a transição $(113^-,25)^{\text{CO}} \rightarrow (122^-,24)^{\text{CO}}$. Outras três linhas, pertencentes ao sistema 10R(46) + 48 MHz, previstas teoricamente em trabalhos anteriores, foram observadas experimentalmente e medidas em frequência pela primeira vez neste trabalho, confirmando a sua identificação.

Três linhas IVL de alta frequência, obtidas neste trabalho, foram identificadas: a linha em $35.058\ \mu\text{m}$ ($285.25596\ \text{cm}^{-1}$), bombeada pela 9R(02) - 13 MHz, e as linhas em $42.267\ \mu\text{m}$ ($236.59015\ \text{cm}^{-1}$) e $36.392\ \mu\text{m}$ ($274.78829\ \text{cm}^{-1}$), bombeadas pela 9R(02) + 25 MHz. Foi também prevista a existência de outra linha laser em $39.871\ \text{cm}^{-1}$, no sistema 9R(02) - 13 MHz, ainda não observada experimentalmente.

B. $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$

Cinco sistemas diferentes da espécie isotópica do metanol $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ tiveram suas transições identificadas. Observou-se pela primeira vez, o fato de que duas diferentes linhas CO_2

de bombeamento levam a molécula ao mesmo estado vibracional excitado, e assim linhas IVL de frequências idênticas, mas polarizações diferentes, podem ser observadas para os dois bombeamentos. Este é o caso da linha em $204.437\text{ }\mu\text{m}$ (48.91486 cm^{-1}), que tem polarização relativa perpendicular quando bombeada pela $9\text{HP}(11) - 0.8\text{ MHz}$ e polarização paralela quando bombeada pela $9\text{SP}(11) + 36\text{ MHz}$.

IV.3. MEDIDAS DE FREQUÊNCIA DE LINHAS LASER NO INFRAVERMELHO LONGÍNQUO EM ABSORÇÃO

Um total de 13 importantes linhas laser IVL produzidas pelo CH_3OH , $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ e CH_2F_2 foram medidas em absorção utilizando um espectrômetro sintonizável no infravermelho longínquo (*TuFIR Spectrometer*). Destaca-se a medida da frequência da linha do CH_3OH em $123.5\text{ }\mu\text{m}$, bombeada pela linha $9\text{HP}(20)$ da banda quente do laser de CO_2 . Esta linha é considerada no momento a linha laser IVL mais intensa e eficiente. A frequência medida em absorção resultou no valor $2\,428\,421.90(47)\text{ MHz}$.

A técnica da medida da frequência das linhas laser IVL em absorção foi estendida para outras linhas importantes. A medida da frequência de transições laser IVL intensas e não sobrepostas à outras linhas pode melhorar a precisão na determinação do centro da linha em torno de uma ordem de magnitude.

IV.4. APLICAÇÃO: ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA A LASER

Sendo praticamente as únicas fontes de radiação coerente no infravermelho longínquo (IVL), os lasers moleculares opticamente bombeados tem sido utilizados em vários ramos da física: metrologia, astrofísica, monitoramento da atmosfera, além da espectroscopia da própria molécula meio ativo, como foi visto no capítulo II. Tais aplicações justificam o interesse no estudo e desenvolvimento deste tipo de laser, não só no que concerne à obtenção de novos meios ativos e novas frequências, mas também no desenvolvimento dos lasers em si, visando aumentar a sua eficiência, especialmente na região de altas frequências. Comentaremos brevemente aqui sobre uma de suas aplicações mais importantes: o uso de lasers IVL em experimentos de espectroscopia de ressonância magnética a laser (*LMR - Laser Magnetic Resonance Spectroscopy*) [IV.1].

Num espectrômetro de ressonância magnética à laser, a frequência de uma transição é sintonizada em coincidência com a frequência fixa de um laser IVL através da aplicação de um campo magnético variável (0-2 Tesla) [IV.1]. Espécies químicas importantes têm sido estudadas por esta técnica, que é extremamente sensível (em geral, uma parte em 10^5). Recentemente, o interesse no estudo da espectroscopia de radicais livres tem aumentado, dada a sua importância em etapas fundamentais de reações químicas [IV.2], especialmente as que ocorrem na atmosfera [IV.3]. O radical OH controla a taxa pela qual muitos gases traço são oxidados e removidos da atmosfera, tendo sido também detectado no espaço interestelar. Brown

et al. [IV.4, IV.5] investigou transições do OH através de espectroscopia LMR utilizando, entre outras, a linha do CH₃OH em 118.834 μ m, bombeada pela 9P(36) [IV.6].

Usando a mesma técnica, tem sido efetuadas medidas de transições de estrutura fina de átomos leves no infravermelho longínquo. A medida destas transições possibilita a observação de tais espécies no espaço interestelar, já que, mesmo com os modernos receptores heteródinos disponíveis, se requer um conhecimento da frequência da transição com precisão de alguns MHz. Esta precisão é facilmente obtida pelas medidas de ressonância magnética a laser. Várias espécies foram investigadas utilizando esta técnica, como por exemplo: intervalos de estrutura fina em átomos de O [IV.7], átomos de C [IV.8], átomos de Si [IV.9] e átomos de Fe [IV.10], entre outros.

A maior limitação da técnica ocorre devido à falta de transições laser na região espectral desejada, entre 25 e 100 μ m. No caso do ferro atômico, por exemplo, foi utilizada a linha laser IVL do CD₃OH em 54.11 μ m (5 540 115.9 MHz) bombeada, pela linha 9P(28) do laser de CO₂. Esta frequência está a cerca de 20 GHz acima da frequência da transição que foi investigada ($J=1\leftarrow 2$) [IV.10].

IV.5. PRODUÇÃO CIENTÍFICA RESULTANTE

IV.5.1. Trabalhos publicados e aceitos para publicação

IV.5.1.1. S.C. Zerbetto, E.C.C. Vasconcellos, "Far infrared laser lines produced by methanol and its isotopic species: a review," *Int. J. IR & MM Waves*, vol. 15, pp. 889-933, 1994

IV.5.1.2. E.C.C. Vasconcellos, S.C. Zerbetto, J.C. Holecek, K.M. Evenson, "Short-wavelength far-infrared laser cavity yielding new lines in methanol," *Opt. Lett.*, vol 20, pp. 1392-1393, 1995

IV.5.1.3. S.C. Zerbetto, K.M. Evenson, L.R. Zink, E.C.C. Vasconcellos, "Measurement of 3-11 THz laser lines of CH₃OH," aceito para publicação no *Int. J. IR & MM Waves*, 1995

IV.5.1.4. S.C. Zerbetto, E.C.C. Vasconcellos, L.R. Zink, K.M. Evenson, "Optically pumped far-infrared laser lines and frequencies from ¹³CD₃OH," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 12, pp. 1516-1518, 1995

IV.5.1.5. Li-Hong Xu, R.M. Lees, E.C.C. Vasconcellos, L.R. Zink, K.M. Evenson, S.C. Zerbetto, A. Predoi, "New far-infrared laser lines and assignments for ¹³CH₃OH methanol," aceito para publicação no *J. Opt. Soc. Am. B*, 1995

IV.5.1.6. Li-Hong Xu, R.M. Lees, E.C.C. Vasconcellos, S.C. Zerbetto, L.R. Zink, K.M. Evenson, "Methanol isotopomers and the optically pumped far-infrared laser," aceito para publicação no *IEEE J. Quantum Electron.*, 1995

IV.5.1.7. E.C.C. Vasconcellos, S.C. Zerbetto, L.R. Zink, K.M. Evenson, "New far-infrared laser lines and frequency measurements from hydrazine," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 12, pp. 1334-1337, 1995

IV.5.1.8. S.C. Zerbetto, L.R. Zink, K.M. Evenson, E.C.C. Vasconcellos, "New N_2H_4 laser lines and their frequencies," aceito para publicação no *Int. J. IR & MM Waves*

IV.5.1.9. E.C.C. Vasconcellos, S.C. Zerbetto, F. Stroh, K.M. Evenson, "Tunable far-infrared absorption spectroscopy of CH_2F_2 , CH_3OH and $^{13}CD_3OH$," aceito para publicação em livro da *World Scientific Publishing Co.*, *Proceedings of the 12th Int. Conf. on Laser Spectroscopy*, 1995

IV.5.2. Trabalhos apresentados em Conferências

IV.5.2.1. S.C. Zerbetto, E.C.C. Vasconcellos, L.R. Zink, K.M. Evenson, "New far-infrared laser lines and frequencies from $^{13}CD_3OH$," *The Future of Spectroscopy: from Astronomy to Biology*, Conferência em homenagem à G. Herzberg, S. Adèle, Québec, Canadá, Setembro de 1994

IV.5.2.2. E.C.C. Vasconcellos, S.C. Zerbetto, L.R. Zink, K.M. Evenson, "Optically pumped far-infrared laser lines and frequencies from hydrazine," *The Future of Spectroscopy: from Astronomy to Biology*, Conferência em homenagem à G. Herzberg, S. Adèle, Québec, Canadá, Setembro de 1994

IV.5.2.3. Li-Hong Xu, R.M. Lees, E.C.C. Vasconcellos, S.C. Zerbetto, L.R. Zink, K.M. Evenson, "Methanol isotopomers and the optically pumped far-infrared laser," Proceedings of the SPIE, Int. Conf. on IR & MM Waves, San Diego, CA, July, 1995

IV.5.2.4. E.C.C. Vasconcellos, S.C. Zerbetto, L.R. Zink, K.M. Evenson, "High frequency far-infrared laser lines in optically pumped CH_3OH ," *50th Ohio International Symposium on Molecular Spectroscopy*, Columbus, Ohio, USA, Junho de 1994

IV.5.2.5. Li-Hong Xu, E.C.C. Vasconcellos, S.C. Zerbetto, L.R. Zink, K.M. Evenson, R.M. Lees, "The optically pumped far-infrared laser for methanol isotopomers and acetaldehyde," *50th Ohio International Symposium on Molecular Spectroscopy*, Columbus, Ohio, USA, Junho de 1994

IV.5.2.6. E.C.C. Vasconcellos, S.C. Zerbetto, F. Stroh, K.M. Evenson, "Frequency measurements of CH_2F_2 , CH_3OH and $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ laser lines with tunable far-infrared absorption spectroscopy," *12th Int. Conf. on Laser Spectroscopy*, Capri, Itália, Maio de 1995

IV.5.3. Trabalhos escritos e em vias de serem submetidos para publicação

IV.5.3.1. S.C. Zerbetto, E.C.C. Vasconcellos, K.M. Evenson, L.R. Zink, "New far-infrared laser lines and frequency measurements from optically pumped $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$ and $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$ "

IV.5.3.2. S.C. Zerbetto, E.C.C. Vasconcellos, K.M. Evenson, L.R. Zink "A review of far-infrared laser lines from optically pumped hydrazine"

IV.6. REFERÊNCIAS

- [IV.1] K.M. Evenson, "Far infrared laser magnetic resonance," Royal Society of Chemistry, SPIERS Memorial Lecture 11, p. 14, 1981
- [IV.2] R. Atkinson, "Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds under atmospheric conditions," *Chem. Rev.*, vol. 85, pp. 69-201, 1985
- [IV.3] W. Chameldes, D.D. Davis, "Chemistry in the Troposphere," *Science & Energy*, Oct 4, 1982, pp. 39-52
- [IV.4] J.M. Brown, C.M.L. Kerr, F.D. Wayne, K.M. Evenson, H.E. Radford, "The far-infrared laser magnetic resonance spectrum of the OH radical," *J. Mol. Spectrosc.*, vol. 86, pp. 544-554, 1981
- [IV.5] J.M. Brown, J.E. Schubert, K.M. Evenson, H.E. Radford, "The far-infrared spectrum of the OH radical," *Astrophys. J.*, vol. 258, pp. 899-903, 1982
- [IV.6] ver artigo de revisão, S.C. Zerbetto, E.C.C. Vasconcellos, "Far infrared laser lines produced by methanol and its isotopic species: a review," *Int. J. IR & MM Waves*, vol. 15, pp. 889-933, 1994
- [IV.7] J.M. Brown, K.M. Evenson, L.R. Zink, "Laser magnetic- resonance measurement of the 3P_1 - 3P_2 fine-structure splittings in ^{17}O and ^{18}O ," *Phys. Rev. A*, vol. 48, pp. 3761-3763, 1993
- [IV.8] A.L. Cooksy, R.J. Saykally, J.M. Brown, K.M. Evenson, "Accurate determination of the fine-structure intervals in the ^3P ground states of ^{13}C and ^{12}C by far-infrared laser magnetic resonance," *Astrophys. J.*, vol. 309, p. 828, 1986
- [IV.9] J.M. Brown, L.R. Zink, K.M. Evenson, "A measurement of the $J=2\leftarrow 1$ fine-structure interval for ^{28}Si and ^{29}Si in the ground ^3P state," *Astrophys. J.*, vol. 423, pp. L151-L154, 1994

[IV.10] J.M. Brown, K.M. Evenson, "Atomic iron in its 5D ground state: a direct measurement of the $J=0 \leftarrow 1$ fine-structure intervals," *Astrophys. J.*, vol. 441, pp. L97 - L-100, 1995