

Este exemplar corresponde a redação
final da Tese defendida pelo aluno
Daniel Pereira e aprovada pela Comissão
Julgadora. Artemio Scalabrín

"EMISSÃO LASER IVL E ESPECTROSCOPIA
MOLECULAR EM METANOL E ISÓTOPOS"

DANIEL PEREIRA

ORIENTADOR: Prof. Dr. ARTEMIO SCALABRIN

Tese apresentada ao Instituto
de Física "Gleb Wataghin", co-
mo parte dos prē-requisitos à
obtenção do grau de Doutor em
Ciências, pela UNICAMP.

1985

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Artemio Scalabrin (UNICAMP-Presidente)

Prof. Dr. Carlos Alberto Ferrari (UNICAMP)

Prof. Dr. Carlos Alberto da Silva Lima (UNICAMP)

Prof. Dr. Cesar Celeste Ghizoni (IEAv-CTA)

Prof. Dr. Helmut Karl Bückelmann (UNICAMP)

Prof. Dr. Paulo Hiroshi Sakanaka (UNICAMP)

Prof. Dr. Sérgio Machado Resende (UFPe)

ã SUELY

e ao GUILHERME

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi realizado junto ao grupo de "Lasers e Aplicações" do Departamento de Eletrônica Quântica do Instituto de Física da UNICAMP, e não teria sido possível completá-lo sem a ajuda e suporte de várias pessoas e entidades. Agradecimentos especiais são feitos:

ao Prof. Artemio Scalabrin, pela oportunidade, idéias, sugestões, análise crítica, estímulo e confiança sempre presentes, que tanto contribuíram para minha formação e conclusão desta tese.

ao Prof. Carlos Alberto da Silva Lima, por inúmeras discussões e sugestões que em muito enriqueceram este trabalho e meu pensamento científico.

ao Prof. Carlos Alberto Ferrari, pelo interesse de sempre, discussões e sugestões.

ao Prof. Kenneth M. Evenson, pelo convívio agradável e inúmeros importantes ensinamentos transmitidos durante sua estadia junto ao nosso grupo.

aos outros professores do grupo: Prof's. Elza C.C. Vasconcellos, Mirinã B.S. Lima e C.H. de Brito Cruz, por inúmeras horas de trabalho e discussões agradáveis.

ao Prof. Paulo H. Sakanaka, por minha indicação ao ENEA-CENTRO de Frascati-Roma, Itália, para realização de um estágio no grupo Plasma e estudos em diagnóstico com Lasers IVL e, pela oportunidade de trabalho em colaboração com seu grupo, aqui na UNICAMP.

aos Prof's. Sergio Segre, Leonardo Pieroni, Mario Grolli, e a todos do grupo "Física Experimentale Tokamak-IT" do ENEA-CENTRO, pela simpatia com que me acolheram e oportunidade de trabalhos realizados nos meses passados em Frascati.

aos Prof's. Massimo Inguscio e Giovanni Moruzzi do Instituto de Física da Universidade de Pisa-Itália, pelo interesse demonstrado por nosso trabalho e concessão de uma cópia do programa para o cálculo dos níveis de energia da molécula de Metanol.

ao Newton, Mauricio, Luís, Querino, Alfredo e Firmo, pela inestimável ajuda na parte computacional.

ao pessoal técnico-administrativo do grupo de Laser pela simpatia e realização de inúmeros trabalhos de impor

tância fundamental desta tese.

ao Charles, Vasco e Guilherme, pelo excelente/
trabalho de desenho.

ao pessoal da gráfica, pelos inúmeros trabalhos
realizados.

ao pessoal da biblioteca, por tantos atrasos de
livros e revistas, compreendidos e perdoados.

ao Prof. Sérgio C. Zílio, pelo empréstimo duran
te boa parte do tempo, de uma cela Golay.

aos amigos de sala: Mauricio, Alfredo, Zé Luis,
Cristina, Nêlia, Glória, Ramón e Omar, por tantos e agradáveis
papos úteis, e outros tantos fúteis.

ao CNPq, CNEN, FINEP e IILA, pelo suporte fi -
nanceiro.

finalmente, e em particular, à Suely, pela paci
ência em me ouvir falar de Física, confiança e estímulos sempre
presentes, e ao pequeno Guilherme, pela felicidade que nos pro
pociona.

RESUMO

A técnica de geração de radiação eletromagnética coerente por moléculas polares bombeadas opticamente, têm-se / mostrado muito eficiente e de grande importância nos últimos a / nos, pelas suas inúmeras e únicas aplicações. Neste trabalho u / tilizamos amostras de CH_3OH , $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$, CD_3OH e CD_3OD como meio / ativo buscando novas linhas laser IVL e, através do modelo de Vibração-Rotação-Rotação Interna, a identificação de parâmetros espectroscópicos importantes nessa ação Laser. Para o CH_3OH , do / ze novas linhas foram encontradas, com a identificação completa dos números quânticos e níveis de energia associados a duas de / las. Com a amostra de $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ obtivemos um número de 36 novas / linhas laser IVL das quais 10 puderam ser completamente identi / ficadas. Dúvidas pré-existentes em relação a linhas laser IVL / em CD_3OH , puderam ser eliminadas através de um trabalho revisi / vo com essa molécula, que, como consequência, apresentou a des / coberta de 69 novas linhas. Uma nova interpretação espectroscó / pica para as moléculas que participam na ação laser IVL em / CD_3OH é apresentada, permitindo a identificação completa de 52 dessas transições. CD_3OD , é a molécula que apresenta o maior nú / mero de novas linhas laser IVL observadas neste trabalho: 80 . Destas, nenhuma pôde ser identificada já que os parâmetros mo / leculares associados ao modo de estiramento C-O dessa molécula não são determinados. Analisa-se também, a viabilidade de uti / lização dessas linhas laser em novos experimentos. Em particu / lar, discute-se sua utilização em diagnóstico de plasmas de in / teresse termonuclear, através da técnica polarimétrica e de um sistema óptico apropriado e proposto por nós. Esse sistema faz uso do fato do plasma comportar-se como um meio birrefringente e opticamente ativo permitindo a determinação simultânea de pa / râmetros tais como a densidade eletrônica e o campo magnético / poloidal para uma configuração de Tokamak, e da densidade ele / trônica e/ou campo magnético para um θ -Pinch.

ABSTRACT

We worked with CH_3OH , $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$, CD_3OH and CD_3OD molecules as active medium for obtaining new FIR laser lines / and assignments by the optical pumping method with a c.w. CO_2 laser. For the CH_3OH , 12 new laser lines are observed, with 2 assigned completely. For $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ molecule, 36 new FIR laser lines were found and 10 of them were assigned completely. Previous doubts related to the FIR laser lines in CD_3OH , were eliminated through a review work with this molecule and as a consequence 69 new FIR laser lines were discovered. A new spectroscopic interpretation for the participating molecules in this laser action is presented, allowing complete assignment / of 52 transitions. CD_3OD is the molecule that shows the greater number of new FIR laser lines: 80. We couldn't assign these lines due to the inexistence of molecular parameters associated / to C-O stretching. We also study the possibility of using these lines for new experiments. In particular we discuss their use in plasma diagnostics with the polarimetric technique and / propose an appropriate optical system. This system is based in the fact that a magnetized plasma behaves as a birefringent / and optically active medium, allowing a simultaneous determination of some parameters as the electronic density and the poloidal magnetic field for a Tokamak configuration, and also the electronic density and/or the magnetic field for a θ -Pinch configuration.

CAPÍTULO I

A. Introdução.....	003
B. Organização da Tese.....	005

CAPÍTULO II

A. O Laser IVL.....	007
B. A Molécula de (tipo) Alcool Metílico.....	010
B-1. Generalidades.....	010
B-2. Particularidades.....	010
B-3. O Modelo de Vibração-Rotação-Rotação Interna....	011
B-4. Regras de Seleção para Transições de Dipolo Elé- trico e Efeito de Polarização.....	024
B-5. Análise de Dados Experimentais de Níveis Envolvi- dos na Ação Laser IVL por Bombeio Óptico.....	026

CAPÍTULO III

Experimento.....	031
A. O Laser de Bombeio.....	031
B. O Laser IVL.....	033
C. Diagnósticos das Linhas Laser IVL.....	034

CAPÍTULO IV

A. CH ₃ OH	040
A-1. Novas Linhas Laser IVL em CH ₃ OH.....	040
A-2. Espectroscopia do CH ₃ OH por Ação Laser IVL.....	040
B. ¹³ CH ₃ OH	052
B-1. Novas Linhas Laser IVL em ¹³ CH ₃ OH.....	052
B-2. Espectroscopia do ¹³ CH ₃ OH por Ação Laser IVL....	056
C. CD ₃ OH	065
C-1. Novas, e Velhas, Linhas Laser IVL em CD ₃ OH.....	065
C-2. Espectroscopia do CD ₃ OH por Ação Laser IVL.....	078
D. CD ₃ OD	100
D-1. Novas Linhas Laser IVL em CD ₃ OD.....	100
D-2. Espectroscopia do CD ₃ OD por Ação Laser IVL.....	100

CAPÍTULO V

Aplicações: Polarimetria IVL como Técnica de Diagnóstico de Plasmas.....	107
--	-----

CAPÍTULO VI

Conclusão.....	120
----------------	-----

APÊNDICE

A Função de Onda e Autovalores de Energia para a Molécula de Metanol.....	123
---	-----

<u>REFERÊNCIAS</u>	129
--------------------------	-----

<u>LEGENDA DAS FIGURAS</u>	134
----------------------------------	-----

<u>LEGENDA DAS TABELAS</u>	137
----------------------------------	-----

<u>CONSTANTES FÍSICAS UTILIZADAS</u>	139
--	-----

CAPÍTULO I

A- INTRODUÇÃO:

O estudo do espectro de vibração-rotação de moléculas relativamente simples (poucos átomos e com propriedades de simetria bem definidas) é um campo de pesquisa bem estabelecido em Física /1/, que experimenta hoje um renovado interesse devido ao aparecimento de técnicas alternativas que permitem uma nova classe de experimentos em Espectroscopia Molecular /2/.

Em particular, bombeio óptico em moléculas polares, utilizando-se apropriadas fontes de radiação infravermelha (IV), têm-se mostrado o modo mais efetivo na geração de radiação eletromagnética estimulada no Infravermelho Longínquo (IVL), possibilitando / inúmeras novas aplicações. O laser de CO_2 se constitui na mais eficiente fonte de bombeio óptico, sendo responsável por mais de 95% de todas as linhas laser obtidas a partir de 1970 /3/.

O princípio físico básico de um laser molecular bombeado opticamente e emitindo no IVL é o seguinte: Um meio gasoso / amplificador contido num ressoador óptico, sofre uma inversão de população pela excitação seletiva de uma transição vibracional-rotacional, obtida por uma coincidência acidental entre a linha de bombeio do laser de CO_2 e a de absorção da molécula polar. Emissão estimulada de radiação ocorre, então, por uma transição puramente rotacional do nível populado para um não populado do mesmo estado vibracional. Essa radiação está, normalmente, compreendida no IVL. Como essa região do espectro eletromagnética é muito pobre em fontes de radiação coerente, a descoberta de novas linhas laser IVL é, per se, um importante e fascinante campo de pesquisa, concentrando boa parte dos trabalhos experimentais nessa área.

O entendimento dessa geração de radiação laser IVL, e o fato da emissão ocorrer dentro de um estado vibracional excitado, permite que se caracterize também este estado, com a determinação / de parâmetros moleculares tais como constantes rotacionais A, B, C; / coeficientes de distorção centrífuga D_J , D_{JK} , D_{KK} ; barreira de potencial; etc. Esses parâmetros não são conseguidos através de espectroscopia de absorção utilizando-se fontes convencionais de microondas. Outra vantagem desta técnica em relação à de absorção saturável é que, frequentemente, várias linhas laser IVL com diferentes comprimentos de onda podem ser gerados pela mesma linha de bombeio. Isto é verdade também, e principalmente, para moléculas mais complicadas.

das onde graus de liberdade adicionais podem estar envolvidos e as regras de seleção para transições de dipolo elétrico sejam mais liberais. Sob tais circunstâncias, o mesmo experimento fornece informações relacionadas a uma família de transições: as associadas à transição de absorção I V e às de emissão laser IVL. Isto permite um maior e mais preciso conhecimento da estrutura roto-vibracional das moléculas utilizadas como meio ativo nesses lasers.

Essa grande quantidade de informações pode ser utilizada também para um melhor entendimento da dinâmica da ação laser e conseqüentemente permitir a elaboração de teorias laser com um maior grau de sofisticação e satisfatoriedade.

A possibilidade de utilização dessas novas fontes de radiação laser em astrofísica, espectroscopia atômica e molecular, física da atmosfera e da matéria condensada, diagnósticos de plasmas de interesse termonuclear, etc. torna a técnica de geração de radiação laser IVL por bombeio óptico de moléculas, ainda mais importante e um campo de trabalho extremamente atrativo.

Metanol (CH_3OH), é uma molécula particularmente interessante para ilustrar a potencialidade dessa técnica. Em 1970 /3/ Chang realizou o primeiro trabalho de pesquisa utilizando-a como meio ativo, e a partir daí ela é reconhecida como fonte de fortes linhas laser IVL. Seguindo-se este trabalho inicial, centenas de linhas laser tem sido geradas por essa molécula /4/ e alguns de seus isótopos /5, 6/. A principal razão para isso, é a excelente superposição existente entre a forte banda de absorção do modo de estiramento C-O do metanol, com o espectro de emissão do laser de CO_2 . Igualmente importantes para essa riqueza de linhas são a complexidade do espectro rotacional e o grande momento de dipolo elétrico da molécula. A complexidade espectral advem do grau de liberdade de rotação interna do grupo hidroxílico em relação ao grupo metílico, que possui momento de dipolo elétrico tanto paralelo quanto perpendicular ao eixo de quase-semetria da molécula, fazendo com que as regras de seleção sejam menos restritivas que para moléculas simétricas /1/.

A mesma complexidade que faz da molécula uma fonte de radiação laser IVL tão prolífica, torna-a um objeto espectroscópico não trivial, e por isso mesmo muito atrativo.

Esse fato fica evidente no número de linhas laser descobertas até os artigos de revisão de Henningsen et al. /4, 5/

com 376 linhas para o CH_3OH e $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$, e do antigo de Kon et al. /67/ com 321 linhas para as espécies deuteradas do metanol. Destas, apenas 110 e 21 respectivamente, têm os níveis de energia correspondentes às transições laser de absorção IV e emissão IVL completamente identificados. Em particular, das 142 linhas obtidas para a molécula de CD_3OH , somente 6 tem sua identificação completa /7/, além de muito ceticismo com relação à maioria das linhas apresentadas no trabalho onde se obteve o maior número delas /8/, devido ao desconhecimento do grau de pureza da amostra utilizada. Para a molécula de CD_3OD a relação linhas observadas/transições identificadas é ainda pior, pois das 59 linhas pré-existentes nenhuma tem suas correspondentes transições identificadas.

Todos esses fatos nos motivaram a trabalhar com a molécula de metanol e algumas de suas espécies isotopadas como meio ativo nesta tese sobre espectroscopia molecular pela análise de experimentos de emissão de radiação laser IVL por bombeio óptico. Os objetivos principais deste trabalho são, portanto, o descobrimento de novas linhas laser IVL pelo bombeio óptico, utilizando-se um laser de CO_2 cw convencional, em CH_3OH , $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$, CD_3OH (checando as pré-existentes) e CD_3OD ; a determinação do maior número possível de dados espectroscópicos envolvidos nessa ação laser; e /abrir, para algumas dessas novas linhas, a possibilidade de aplicações em novos experimentos.

B - ORGANIZAÇÃO DA TESE

Toda informação teórica necessária para o desenvolvimento desse trabalho é apresentada no Capítulo II. Uma discussão qualitativa de lasers IVL bombeados opticamente é feita primeiro, seguida de uma revisão das características teóricas da molécula de (tipo) metanol. O modelo de vibração-rotação-rotação interna, que é a base para o cálculo dos níveis energéticos dessa molécula é apresentado, bem como as regras de seleção e efeitos de polarização que definirão as possíveis transições na ação laser IVL. Uma breve discussão de como usar esse modelo teórico na análise dos dados experimentais também é realizada.

No Capítulo III, descrevemos todo o sistema experimental utilizado na descoberta de novas linhas laser IVL discutindo sua utilização nessas medidas.

Tabelas contendo comprimentos de onda, pressão ótima de trabalho, polarização e intensidades relativas das novas

linhas laser IVL obtidas nesse trabalho em CH_3OH , $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$, CD_3OH , CD_3OD são apresentadas respectivamente nas seções A, B, C e D do Capítulo IV. Em cada um deles apresentamos os parâmetros moleculares utilizados no cálculo dos níveis de energia, as energias de rotação interna para $n = 0$ e 1 , $K \leq 10$ para os estados de vibração fundamental e do modo de estiramento C - O, e as transições para as quais temos identificação completa dos números quânticos associados. Em particular no Capítulo IV-C, apresentamos a tabela com as linhas laser IVL do CD_3OH observadas até julho de 1984, e que elimina a dúvida existente com relação ao trabalho pioneiro com essa molécula que apresentava 70 linhas. Apresentamos também uma discussão, baseada na idéia que a maioria das transições laser IVL estão associadas ao estado de rotação interna excitado ($n=1$) e não $n=0$ e que, pelo uso do valor da constante de rotação efetiva da série fraca identificada por Woods podemos obter novos valores para as constantes de rotação $(B+C)/2$. Esses novos valores são apresentados, e com eles conseguimos a identificação de um grande número de transições laser IVL, levantando assim um problema que era a quase total falta de identificação das transições laser IVL associadas à molécula de CD_3OH .

No Capítulo V, discutimos a aplicação de linhas laser IVL em experimentos de diagnósticos de plasmas de interesse termonuclear. Em particular mostramos a viabilidade desses experimentos nas condições particulares de operação do Tokamak da USP, quando se utiliza a linha de $3030.0\mu\text{m}$ obtida em CD_3OH por bombeio com a linha $10\text{ R}(36)$ do laser de CO_2 , que é por sinal a linha laser de maior comprimento de onda obtida por bombeio óptico até, pelo menos, outubro de 1984.

As conclusões são apresentadas no Capítulo VI, e no apêndice A resolvemos a equação de Schrodinger para a molécula de metanol.

CAPÍTULO II

Neste capítulo, toda a consideração teórica necessária para o desenvolvimento deste trabalho é apresentada. Uma discussão qualitativa de lasers IVL bombeados opticamente é feita primeiro, seguida de uma revisão das características teóricas da molécula de (tipo) metanol, importantes na ação laser IVL.

A - O LASER IVL

Bombeio óptico em gases por fontes laser conhecidas é uma eficiente e versátil técnica para obtenção de emissão de radiação estimulada em novos comprimentos de onda compreendidos na região do infravermelho médio ($\sim 15 \mu m$) até a milimétrica do espectro eletromagnético, onde até então existiam poucas fontes coerentes de radiação.

Em 1970 Chang e Bridges /9/, enquanto trabalhavam com CH_3F como absorvedor saturável para laser de CO_2 , descobriram que a linha 9P(20) do laser de CO_2 tinha uma frequência em boa coincidência com a da absorção associada à linha Q(1,12) e Q(2,12) do estiramento C-F do CH_3F , e que inversão de população, poderia ser obtida entre os níveis de $J=12$ e 11 da molécula vibracionalmente excitada. Com o uso de uma cavidade óptica apropriada conseguiram então, observar emissão estimulada de luz numa transição puramente rotacional e, então, operar o primeiro laser IVL bombeado ópticamente. Esse trabalho inicial com CH_3F contém, também a primeira aplicação espectroscópica da técnica, desde que, pela medida das frequências de emissão com uma precisão de 3 MHz, foi possível determinar os valores da constante rotacional B, dos coeficientes de estiramento centrífugo D_J e D_{JK} do estiramento C-F, mais precisamente.

O princípio básico desse tipo de laser está ilustrado na figura 1, que mostra um diagrama parcial dos níveis de energia de uma molécula poliatômica típica. Dos dois estados vibracionais mostrados, o menor é usualmente o estado fundamental, e uma fonte óptica de bombeio (quase sempre um laser de CO_2 /10/ excita as moléculas de um nível rotacional, (J,K) desse estado vibracional, para um nível rotacional (J',K) do estado vibracional superior. Desde que os dois estados vibracionais estão separados por um valor da ordem de $5kT$, a população térmica do estado vibracional superior é desprezível, e então uma inversão

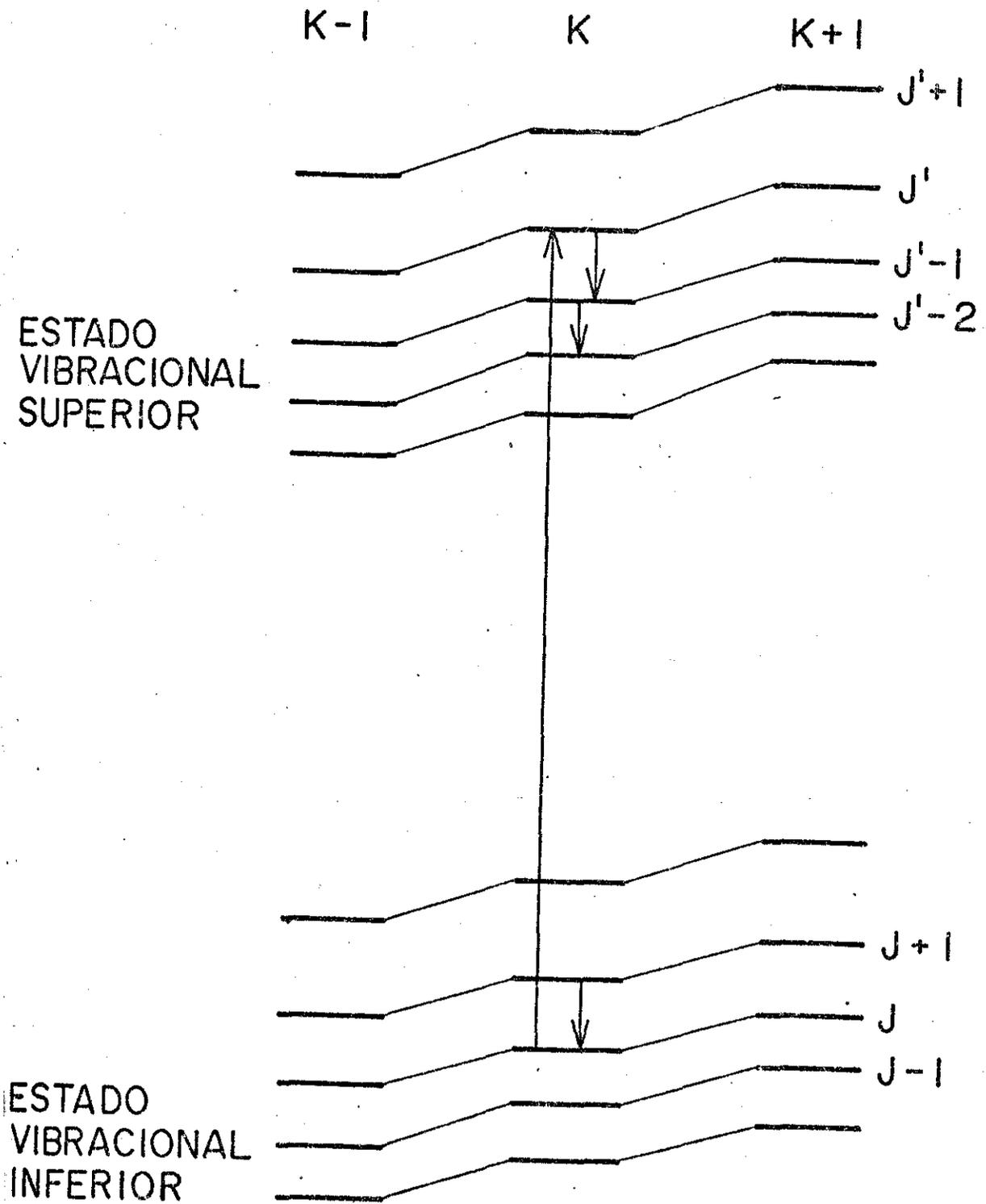


Figura 1- Diagrama parcial dos nı́veis de energia/ que participam na ação laser IVL, numa molécula poliatômica tí

pica.

de população entre níveis rotacionais desse estado pode ser estabelecida.

Emissão estimulada de luz pode então ser obtida por uma transição do nível rotacional (J',K) para qualquer nível rotacional inferior $(J'-1, K)$, que satisfaça apropriadas regras de seleção. É também possível, mas menos comum, obter-se ação laser em transições de cascata $(J'-1, K) \rightarrow (J'-2, K)$ e também em transições para o nível rotacional depopulado do estado vibracional inferior $(J+1, K) \rightarrow (J, K)$.

As possíveis transições de emissão dependerão também do tipo de molécula e do modo de vibração excitado. Em alguns casos somente transições com $\Delta K=0$ serão permitidas (nenhum torque e portanto nenhuma mudança no momento de dipolo elétrico); em outros casos, transições com $\Delta K \neq 0$ também serão permitidos e portanto as regras de seleção serão menos restritivas. Metanol é um exemplo desse último caso e suas regras de seleção serão discutidas mais à frente neste trabalho.

Para um dado gás exibir ação laser IVL via os processos descritos acima, três condições básicas devem ser satisfeitas /11/: Primeiro, ele deve ter uma forte linha ou banda de absorção vibracional-rotacional que possa ser bombeada por uma apropriada fonte óptica. Segundo, ele deve ter transições puramente rotacionais estando na região do IVL e começando pelo nível superior dessa transição de bombeio. Terceiro, ele deve possuir um grande momento de dipolo elétrico permanente ($\mu_0 \sim 1$ Debye) desde que a probabilidade de transição IVL é proporcional a μ_0^2 /12/.

A primeira condição traz uma limitação natural, que é a necessidade da linha de absorção do gás estar em coincidência com a linha de emissão da fonte de bombeio (ou seja, cair dentro da largura de ganho do laser de bombeio). Com uma fonte de bombeio continuamente sintonizável tal coincidência seria natural e então o número de transições laser obtidas numa dada molécula aumentaria consideravelmente, assim como o número de moléculas que seriam fontes de laser IVL, em potencial.

A maioria da pesquisa experimental até agora conduzida nesse campo, têm-se constituído na busca de novas linhas laser, com mais de 1500 linhas laser obtidas em mais de 60 diferentes moléculas, todas sendo essencialmente bombeadas por um laser de CO_2 /10/. A maior parte dessas moléculas tem sua estrutura molecular bastante complexa, e o fato de seus estados vibra

cionais excitados não terem sido bem estudados traz como consequência que somente um número muito reduzido ($\sim 10\%$) das linhas laser observadas, terem seus níveis de energia associados às transições, identificados.

Desde que tais identificações são muito importantes para que os modelos teóricos dos lasers IVL cresçam em satisfação e para que se conheça mais detalhadamente a estrutura molecular, somente este fato bastaria para trazer motivação para se reconsiderar os aspectos espectroscópicos da técnica de lasers moleculares bombeados ópticamente.

B - A MOLECULA DE (TIPO) ALCOOL METÍLICO

B-1-GENERALIDADES

Alcool metílico tem sido objeto de numerosas investigações espectroscópicas nas últimas 5 décadas, começando pelo estudo de absorção de radiação infravermelha, realizado em 1938 por Borden e Barker /13/. Estudos utilizando-se microondas também foram realizados por muitos anos para um conhecimento mais detalhado da estrutura rotacional da molécula, com os principais trabalhos sendo os de Lees e Baker /14,15/. Em 1970 um dos principais trabalhos para a elucidação da estrutura de vibração rotação do modo de estiramento C-O das moléculas de CH_3OH , CD_3OD , CD_3OH e CH_3OD foi realizado por Woods /16/ utilizando-se um espectrômetro infravermelho de alta resolução.

Mais recentemente, com o desenvolvimento dos lasers de diodo continuamente sintonizados novos trabalhos foram realizados /17,18/ permitindo a obtenção de dados com uma resolução limitada pelo efeito Doppler. A análise desses dados associados aos obtidos pela técnica de geração de radiação IVL por bombeio óptico e baseados na teoria de rotação interna desenvolvida principalmente por Dennison e colaboradores /19,24/ trouxeram grande elucidação da estrutura molecular dessas moléculas, em particular para o CH_3OH /25,29/. Extensiva bibliografia sobre CH_3OH e outros rotores impedidos são dados por Townes e Shawlow /1c/ Lin e Swalen /26/ e Wolrab /27/.

B-2-PARTICULARIDADES

CH_3OH é uma molécula ligeiramente assimétrica, de

forma prolata e sua estrutura de equilíbrio é mostrada na figura 2. Por considerações gerais /1b/ espera-se que ela tenha 12 modos de vibração fundamentais, e pela realização de experimentos /28/ constata-se que todos são infravermelho ativos e estão entre 200 e 4000 cm^{-1} . Esses 12 modos são mostrados na figura 3 e suas frequências na tabela 1.

Quatro desses modos (estiramento C-O, torção do grupo OH, estiramento simétrico C-H₃ e torção simétrica do CH₃) têm uma estrutura de banda similar à de uma banda paralela de moléculas simétricas, ou seja mudança no momento de dipolo elétrico somente ao longo do eixo de quase simetria da molécula. Os outros oito modos (rotação interna do grupo hidroxílico em relação ao metílico, estiramento O-H, estiramento assimétrico CH₃, torção assimétrica C-H₃ e balanço do radical-CH₃, com os últimos três sendo degenerados), estão todos associados, predominantemente, com mudanças no momento de dipolo elétrico nas direções perpendiculares ao eixo C-O.

Neste trabalho estaremos particularmente interessados nos modos de vibração do estiramento C-O, e no modo de rotação interna do grupo hidroxílico em relação ao metílico. Este interesse vem do fato que o centro da banda de absorção do modo de estiramento C-O para o CH₃OH está em /29/ 1030.038 cm^{-1} caindo, portanto, dentro da banda de emissão do laser de CO₂. Isto também é verdade para as formas deuteradas e isotopadas /30/ do CH₃OH, já que o deslocamento isotópico, provocado na banda de absorção do modo C-O dessas moléculas é pequeno, caindo ainda dentro da banda de emissão do laser de CO₂. Isso é mostrado na figura 4.

Já, o interesse pelo modo de rotação interna vem do fato que ele se constitui na mais importante característica do metanol porque tanto o grupo hidroxílico quanto o metílico não rotam livremente com respeito ao outro, mas em vez disso estão sujeitos a um potencial de impedimento com a mesma tripla simetria do grupo metílico. Isto, associado às outras características desse modo, como a mudança do momento de dipolo elétrico ocorrer tanto ao longo do eixo de quase simetria da molécula, bem como perpendicular a ele, faz com que as transições laser IVL que ocorrem pelo bombeio óptico do metanol com um laser de CO₂, estejam quase todas associadas a esse modo de rotação interna.

B-3 O MODELO DE VIBRAÇÃO-ROTAÇÃO-ROTAÇÃO INTERNA

Alinharemos aqui os passos principais para a análise

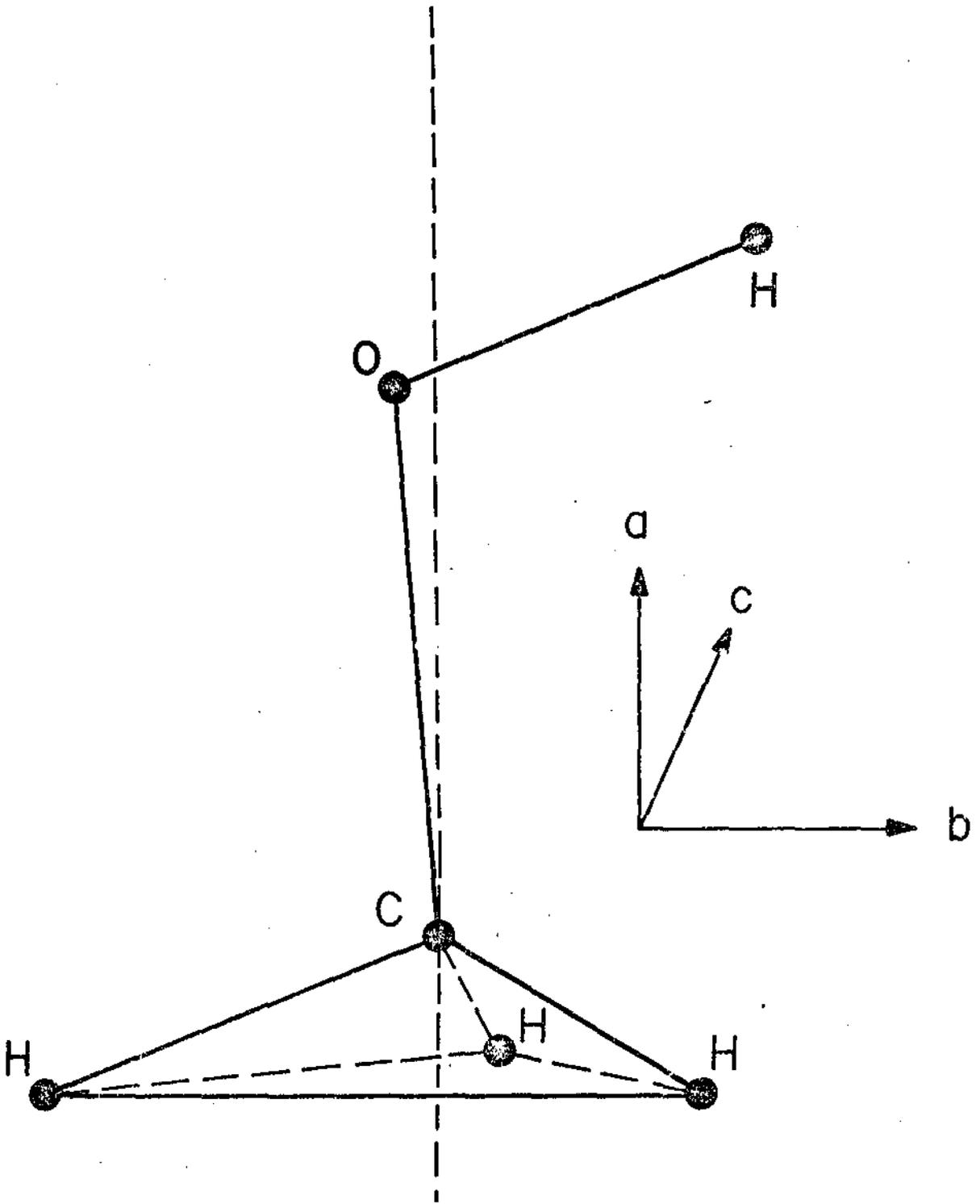


Figura 2- Estrutura molecular de equilibrio do Me₂tanol.

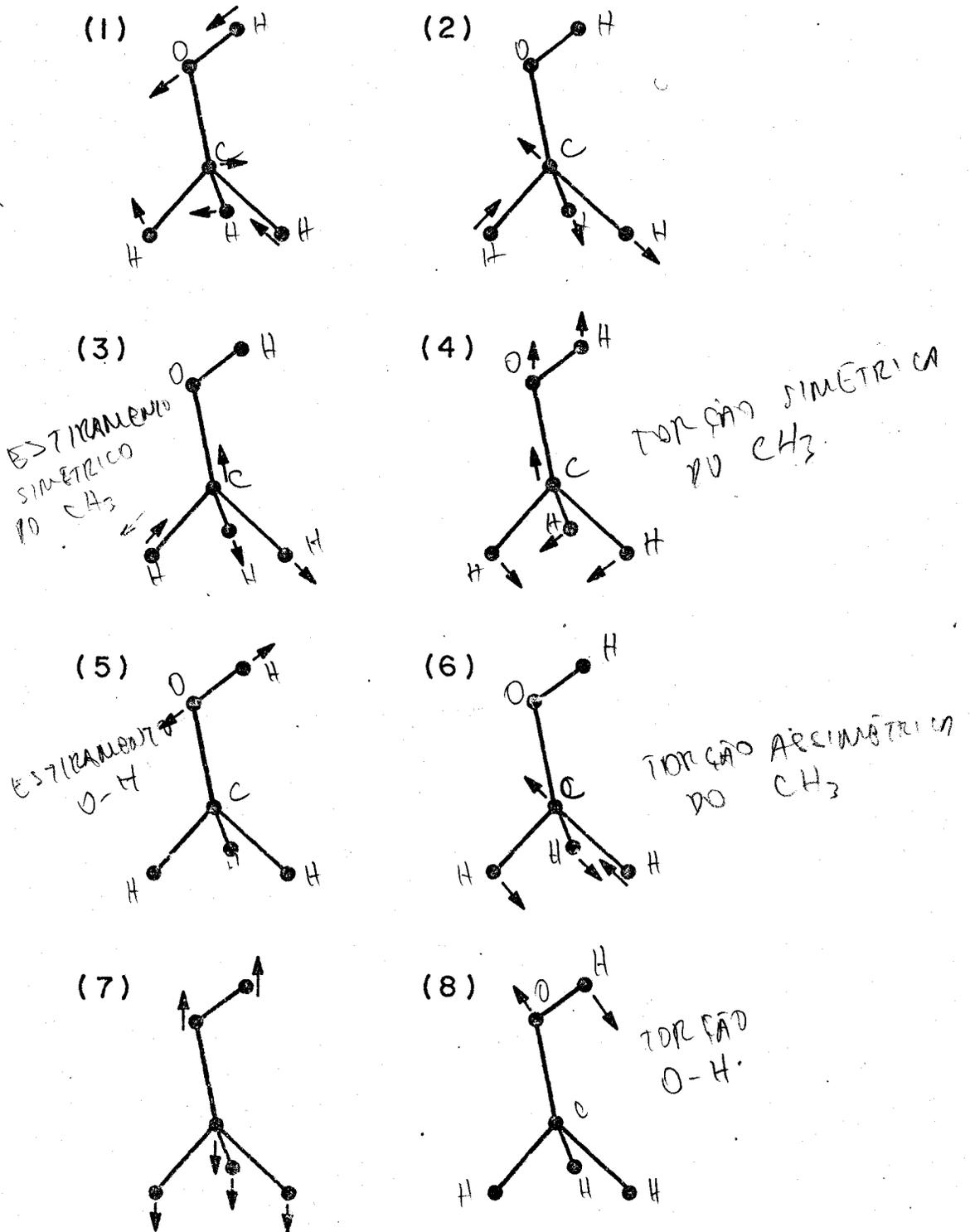


Figura 3- Modos normais de vibração do Metanol.
(somente os modos no plano são mostrados)

TABELA 1

Modos Normais e Frequências de Vibração do Metanol na fase de Vapor /28/.*

	E (cm ⁻¹)
1- a) Balanço do radical CH ₃ A'	1145±4
b) Balanço do radical CH ₃ A''	1074.5
2- a) Estiramento assimétrico do CH ₃ A'	2999
b) Estiramento assimétrico do CH ₃ A''	2970±4
3- Estiramento simétrico do CH ₃	2884
4- Torção simétrica do CH ₃	1454.5
5- Estiramento O-H	3681.5
6- a) Torção assimétrica do CH ₃ A'	1479.5
b) Torção assimétrica do CH ₃ A''	1465±3
7- Estiramento C-O	1033.5
8- Torção do OH	1339.5
9- Rotação interna do OH	271.5

* Os números de 1 a 8 nessa tabela, são os correspondentes aos modos normais apresentados na figura 3.

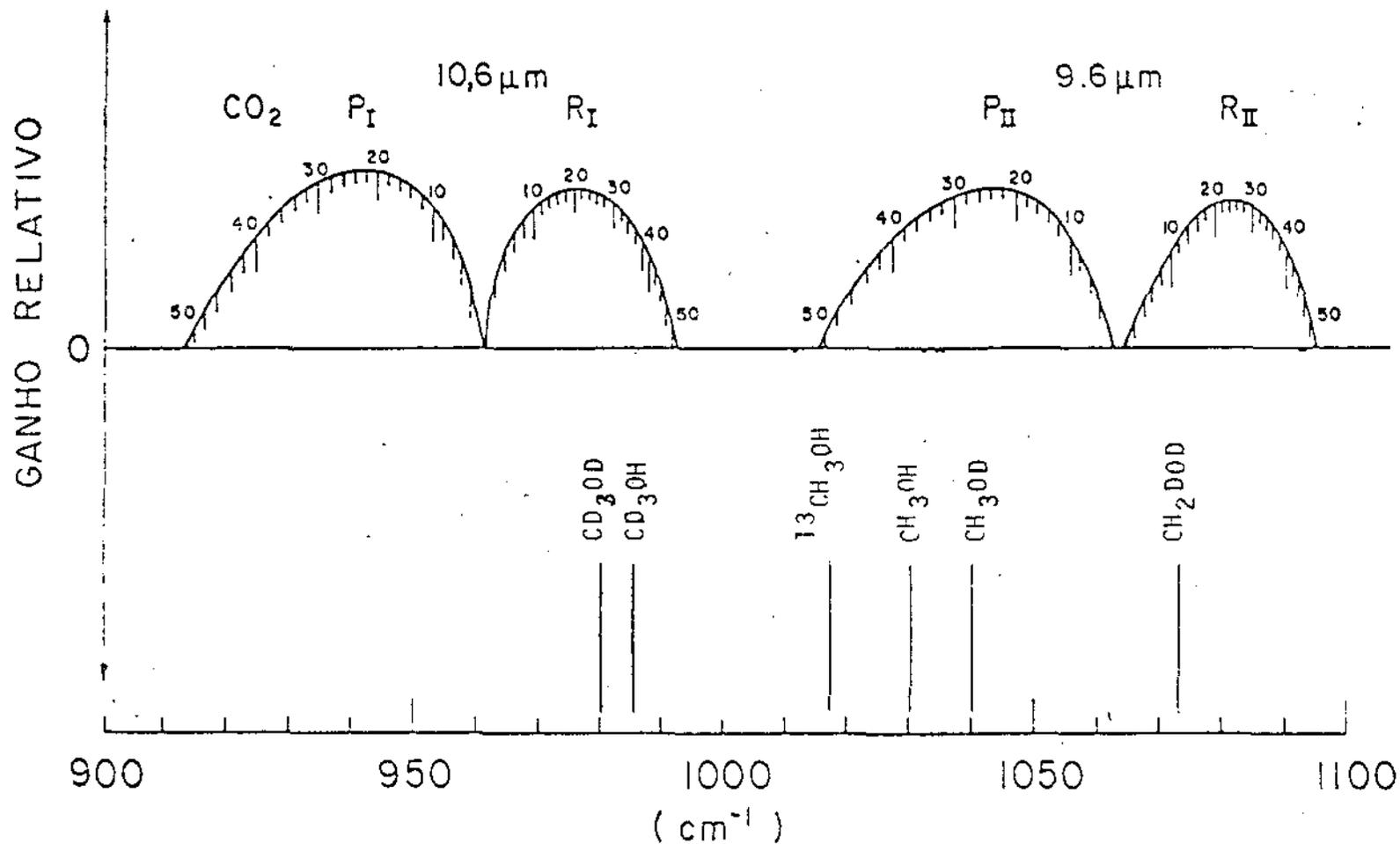


Figura 4- Superposição do espectro de emissão do laser de CO₂ e frequências do modo de estiramento C-O, de alguns isótopos do Metanol.

se da estrutura molecular associada aos modos de estiramento C-O e rotação interna, como desenvolvidos nos trabalhos finais de Lees e Baker /14/ e principalmente Kwan e Dennison /24/, que formam a base para a interpretação dos resultados de bombeio óptico. Esse modelo apresenta a energia associada com a vibração (associada ao estiramento C-O), rotação total e rotação interna, expressa como uma expansão em série de potências de $J(J+1)$, onde J é o número quântico de momento angular total.

Os coeficientes dessa expansão dependem parametricamente de v , n , γ e K , onde v é o número quântico associado ao estado de vibração, n o associado ao nível de rotação interna, γ número quântico que toma os valores de 1,2,3 e está associado à tripla simetria da barreira de potencial, \bar{a} probabilidade finita de tunelamento através dessa barreira e, portanto, \bar{a} rotação interna; e K o número quântico que dá a componente do momento angular total ao longo do eixo de quase-simetria da molécula. Dependem também dos momentos e produtos de inércia bem como da altura da barreira de molécula; nenhum torque podendo ser exercido sobre ele e então K deve permanecer o mesmo na transição, enquanto J poderá mudar. Portanto, uma banda paralela é esperada, com um ramo P, Q e R correspondentes às regras de seleção para transição de absorção de dipolo elétrico $\Delta J = -1, 0, 1$ respectivamente.

Borden e Barker /13/ de fato, observaram esse espectro de absorção. No entanto, apesar de ocorrer mudança somente no número quântico J na transição do estado vibracional / fundamental para o estiramento C-O, as frequências dessas transições também dependerão parametricamente dos números quânticos n , γ e K se as barreiras de potencial, momentos de inércia, etc., forem diferentes nestes estados, como é o caso para a molécula de álcool metílico.

Seguindo a convenção de Lees e Baker /14/ e a figura 2, temos que I_a , I_b e I_c são os momentos de inércia ao redor dos eixos a , b e c , com a origem estando no centro de massa. O eixo a é paralelo ao eixo de simetria do grupo metílico, b é paralelo ao plano COH e c é perpendicular a ele. Na verdade estes não são realmente os eixos principais da molécula, pois existe um pequeno produto de inércia I_{ab} ao redor do eixo a e b . Defini-se também I_{a2} como o momento de inércia do grupo metílico ao redor do eixo a , e I_{a1} o momento de inércia do grupo hidroxílico ao redor do mesmo eixo, tal que

$$I_a = I_{a1} + I_{a2} \quad (1)$$

Com essas definições, as constantes rotacionais efetivas são /14/

$$A = \frac{h}{4\pi} \left(\frac{I_a + I_b}{I_a I_b - I_{ab}^2} - \frac{I_b}{I_b^2 + I_{ab}^2} \right) \approx \left(\frac{1}{I_{a_1} + I_{a_2}} \right) \frac{h}{4\pi} \quad (2)$$

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

$$C = \frac{h}{4\pi} \frac{1}{I_c}$$

onde os valores aproximados são válidos quando se negligencia o produto de inércia I_{ab} .

Quando essas constantes são determinadas, podemos encontrar o parâmetro de assimetria K da molécula pela relação

$$K = \frac{2B - A - C}{A - C} \quad (3)$$

que tem o valor de -1 se a molécula é simétrica e prolata.

Como já dissemos no item anterior, o fato realmente complicante na molécula de metanol, é a existência do grau de liberdade interna em que o grupo OH roda ao redor do eixo do grupo CH_3 , a rotação sendo impedida por uma barreira de potencial. Essa barreira de potencial é, presumivelmente /16,31/ um resultado de forças de longo alcance entre os átomos de hidrogênio do grupo hidroxílico e metílico, e como a efetiva separação entre esses átomos depende do nível vibracional, pequenas mudanças na altura dessa barreira são esperadas quando se está no estado fundamental de vibração e no primeiro estado do modo de estiramento C-O.

Em geral, esse potencial de impedimento pode ser expresso por

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

onde α é o ângulo de rotação do grupo OH em relação ao CH_3 . Lowe e Parr /32/ estimaram teoricamente $V_6/V_3 \sim -0.005$ usando o modelo da barreira de potencial por proton-repulsão. Lees e Baker/14/ incluíram um fator empírico reduzindo a estimativa teórica dessa razão para -0.0017 .

Têm-se portanto, que termos de maiores ordem no potencial dado por /4/ são muito pequenos e tanto os níveis de energia quanto as funções de onda para esse tipo de sistema não

são muito sensíveis à forma exata da barreira de potencial, sendo no entanto, muito dependentes da altura da barreira (que será diferente para os estados de vibração excitado e fundamental) devendo-se portanto determiná-la para obter-se os autovalores de energia. Para uma altura infinita da barreira de potencial, os estados estacionários serão níveis de rotação interna do tipo do oscilador harmônico (Apêndice A), tendo associado a eles o número quântico $n=0,1,\dots$ que são triplamente degenerados, devido às três posições equivalentes do grupo OH em relação ao CH_3 . À altura finita da barreira de potencial associa-se uma probabilidade finita de tunelamento do grupo OH pelas três posições equivalentes, levantando-se assim a degenerescência, e um número quântico adicional $\nu = 1,2,3$ é necessário para descrever corretamente os níveis de energia associados a esse movimento.

Como esse modo de rotação interna é fortemente acoplado à rotação total não é possível tratar esses graus de liberdade separadamente. Mas, por sorte, a equação de onda para a molécula pode ser separada dando termos separados para a energia de rotação total (ou externa) e para a energia de rotação interna. (No apêndice A resolvemos a equação de Schroedinger para esse problema). Além disso, como o metanol pode ser considerado praticamente simétrico, e a razão física para isso vem do fato que o átomo de hidrogênio que está fora do eixo de quase simetria da molécula é bastante leve; podemos resolver a equação de autovalores para o Hamiltoniano não perturbado e tratar a assimetria como uma perturbação. Esse Hamiltoniano para o problema de rotação total pode ser escrito como:

$$H^V = H^V_R + H^V_T \quad (5)$$

onde H^V_R , é a Hamiltoniana de um rotor simétrico com momentos de inércia efetivos dados por (2), e H^V_T a Hamiltoniana que descreve a rotação impedida entre as duas partes da molécula, sujeita a um potencial de impedimento efetivo, do tipo

$$V^v(\alpha) = \frac{1}{2} V_3^v (1 - \cos 3\alpha) \quad (6)$$

com o segundo termo da expressão (4), entrando num cálculo aproximativo por teoria de perturbação que usa as funções de onda da Hamiltoniana não perturbada. O índice v indica o estado vibracional que o cálculo é feito e será omitido a partir de agora.

As autofunções da Hamiltoniana de rotação externa, H_R , simétrico são as mesmas de um rotor simétrico /1b/ e são ex -

pressas em termos dos ângulos modificados de Euler (θ, φ, γ) descrevendo a molécula como um todo /32/

$$\Psi_{R,S} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \Theta_{JKM}(\theta) e^{iM\varphi} e^{iK\gamma} \quad (7)$$

onde o número quântico M mede a componente do momento angular total ao longo de um eixo fixo no espaço. Os autovalores de energia associados aos autoestados dessas autofunções são dados por:

$$E_{R,S} = \frac{1}{2}(B_v + C_v) J(J+1) + \left[A_v - \frac{1}{2}(B_v + C_v) \right] K^2 - D_{JJ} J^2(J+1)^2 - D_{JK} J(J+1)K^2 - D_{KK} K^4 \quad (8)$$

onde A_v, B_v e C_v são as constantes de rotação para um particular estado vibracional v , e D_{JJ}, D_{JK}, D_{KK} são as constantes de distorção centrífuga que podem ser consideradas constantes independentes do estado vibracional.

A Hamiltoniana não perturbada do problema de rotação interna pode ser escrita como

$$H_T = F P_{\gamma}^2 + \frac{1}{2} V_3 (1 - \cos 3\gamma) \quad (9)$$

onde

$$F = \frac{I_{a_1} + I_{a_2}}{I_{a_1} I_{a_2}} \frac{\hbar^2}{2} \quad (10)$$

e

$$P_{\gamma} = \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \gamma} \quad (11)$$

é o momento canônico associado ao ângulo de rotação.

Portanto partindo-se da equação de Schrodinger $H_T R(\gamma) = E_T R(\gamma)$ pode-se chegar à expressão:

$$\frac{\partial^2 R(\gamma)}{\partial \gamma^2} + (W + 2\alpha \cos 3\gamma) R(\gamma) = 0 \quad (13)$$

onde

$$W = \frac{E_T}{F} - \frac{V_3}{F} \quad (14)$$

e

$$2\alpha = \frac{V_3}{F} \quad (15)$$

A equação (13) é conhecida como equação de Mathieu, que tem autofunções $R(\gamma)$ da forma

$$R_{n\gamma K}(\gamma) = \frac{1}{(\sqrt{2\pi})^{1/2}} \sum_{m=-\infty}^{\infty} a_m e^{i(3m + \sigma)\gamma} \quad (16)$$

onde m é um inteiro e a dependência de $R_{n\gamma K}(\gamma)$ com n, γ, K e

a definição de σ estão dados explicitamente no Apêndice A.

Os autovalores de energias associados a esse grau de liberdade de rotação interna são obtidos pela resolução numérica de equação (13) usando-se a expressão (16). Esse cálculo é a parte mais complicada no problema da obtenção da estrutura molecular do metanol, no modelo de vibração-rotação-rotação interna com vários artigos tratando somente desse problema /19,23,24,32,34/. Esses autovalores dependerão da altura da barreira de potencial V_3 , e dos três números quânticos: n , o número quântico de torção (que no limite de altura de barreira infinita deve ser simplesmente o número quântico vibracional do oscilador de torção); Υ , que pode assumir os valores 1,2 e 3 e estão relacionados à probabilidade finita de tunelamento através da barreira de potencial; e K , a usual projeção do momento angular total da molécula, (J), sobre o eixo molecular. Não serão, no entanto, dependentes de J .

Uma notação alternativa e comum, devido a Lin e Swalen /26/, classifica os três estados de tunelamento de acordo com a sua simetria pelo grupo pontual C_3 como A , E_1 e E_2 que relaciona-se à notação devida a Dennison de $\Upsilon = 1,2,3$, pela seguinte tabela:

Υ	K				
	0	1	2	3	...
1	A	E_2	E_1	A	...
2	E_2	E_1	A	E_2	...
3	E_1	A	E_2	E_1	...

ou seja, que seguem as relações

$$E_1 : \Upsilon + K = 3N$$

$$A : \Upsilon + K = 3N + 1$$

$$E_2 : \Upsilon + K = 3N + 2$$

onde N é qualquer inteiro. (Deve-se notar que os subscritos 1 e 2 são simplesmente para distinguir os dois possíveis estados "E" e não têm nada com teoria de grupo).

Para $V_3 = 375.62 \text{ cm}^{-1}$, a energia de rotação interna do CH_3OH é plotada na figura 5 e vemos que para dados valores de n e Υ , a energia de rotação interna é periódica em K , com um período de $3|a/a|$, e que à temperatura ambiente ($KT \sim 208 \text{ cm}^{-1}$)

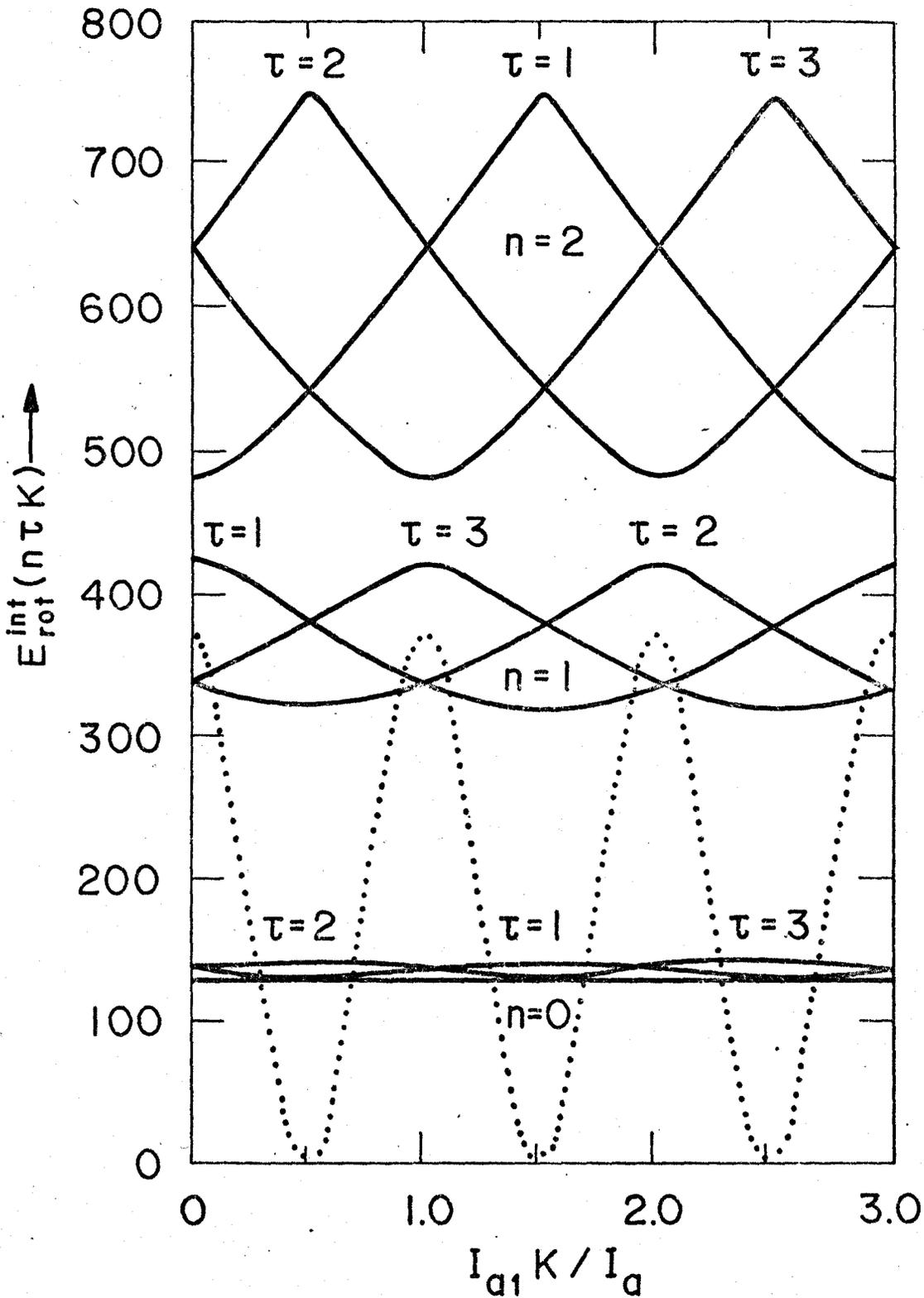


Figura 5- Energia de rotação interna do estado vi
bracional fundamental do CH_3OH , em função de n , τ , e K (por Bu
rkhardt e Dennison /20/). Na verdade são valores inteiros de K tãem
significado ffsico.

tanto o estado $n = 0$ e $n = 1$ terão apreciáveis populações térmicas. Esse fato será muito importante na análise de nossos dados em especial, para a molécula de CD_3OH no ítem C do Capítulo IV. Desta forma, podemos escrever os autovalores de energia de rotação interna não perturbada como :

$$E_r = F \langle P_{\alpha}^2 \rangle + \frac{1}{2} V_3 \langle 1 - \cos 3\alpha \rangle \quad (17)$$

onde $F \langle P_{\alpha}^2 \rangle$ é o valor esperado da energia cinética e $(V_3/2) \langle 1 - \cos 3\alpha \rangle$ é o valor esperado da energia potencial de rotação interna.

Desta forma, temos que os autovalores de energia para a Hamiltoniana não perturbada (5) pode ser escrita como

$$E(v, n, \gamma, k, J) = W'(v, n, \gamma, k) + B'(n, \gamma, k) J(J+1) - \frac{D}{J^2} J^2(J+1)^2 \quad (18)$$

onde

$$W'(v, n, \gamma, k) = F \langle P_{\alpha}^2 \rangle + \frac{V_3}{2} \langle 1 - \cos 3\alpha \rangle + \left(A - \frac{B+C}{2} \right) k^2 - \frac{D}{k^2} k^4 \quad (19)$$

e

$$B'(n, \gamma, k) = \frac{B+C}{2} - \frac{D}{Jk} k^2 \quad (20)$$

O próximo passo, consiste no cálculo dos vários termos de perturbação usando as autofunções de base não perturbadas χ_{JKM} e $R_{n\gamma K}$. Esses termos podem ser expressos como se segue:

1º O primeiro termo, representa o desvio da tripla simetria do potencial de sua forma senoidal, que será dependente de n, γ e K , e é dado por

$$(V_6/2) \langle 1 - \cos 6\alpha \rangle \quad (21)$$

2º O segundo termo será composto por um conjunto de termos que representam as distorções centrífugas associadas à rotação interna (e portanto independentes de J) e que são dados em função de 7 parâmetros chamados constantes de Kirtman k_1, \dots, k_7 /35/, e por mais 3 termos que estão associados à distorção centrífuga de um rotor simétrico possuindo um grau de liberdade de rotação interna.

A soma desses termos dá a contribuição de energia de perturbação para os autovalores de energia da Hamiltoniana não perturbada (5) e são expressos como:

$$\begin{aligned}
 E(v, n, \gamma, K) = & \frac{V_0}{2} \langle 1 - \omega_6 \delta^1 \rangle + k_1 K^3 \langle P_{\delta^1} \rangle + k_2 K^2 \langle P_{\delta^1}^2 \rangle + k_3 K \langle P_{\delta^1}^3 \rangle + \\
 & + k_4 \langle P_{\delta^1}^4 \rangle + k_5 K^2 \langle 1 - \omega_3 \delta^1 \rangle + k_6 K \langle P_{\delta^1} (1 - \omega_3 \delta^1) \rangle + \\
 & + k_7 \langle P_{\delta^1}^2 (1 - \omega_3 \delta^1) \rangle + [F_v \langle 1 - \omega_3 \delta^1 \rangle + G_v \langle P_{\delta^1}^2 \rangle + \\
 & + L_v K \langle P_{\delta^1} \rangle] J(J+1)
 \end{aligned}$$

(22)

onde os valores entre $\langle \rangle$ representam os valores esperados no estado de rotação interna $|n, \gamma, K\rangle$.

O último termo que deve ser considerado para o autovvalor de energia de rotação total mais rotação interna, é o advindo da não simetria da molécula. Para todos os estados (A , E_1 , E_2), a pequena assimetria da molécula introduz um pequeno deslocamento dos níveis de energia /24/ ($\sim 0,1 \text{ cm}^{-1}$) e que pode ser calculado por teoria de perturbação de segunda ordem, usando a Hamiltoniana de assimetria dada por Lees e Baker /14/ e as autofunções de base não perturbadas.

Para o caso de uma molécula simétrica, todos os estados são duplamente degenerados em K /1/, mas para o caso do metanol a pequena assimetria da molécula levanta a degenerescência dos estados de simetria A (para $K \neq 0$) desdobrando-os em A^+ e A^- . Esse desdobramento aumenta com J mas decresce rapidamente com K , como mostrado por Ivash e Dennison /21/ e pode ser expresso por

$$S(J, K) = \frac{(J+K)!}{(J-K)!} S(K) \quad (23)$$

onde $S(K)$ é calculado também por teoria de perturbação de segunda ordem e as autofunções de base não perturbada. Ivash e Dennison mostraram explicitamente que esse desdobramento só é significativo para $K = 1$ (com $S(1) \sim 400 \text{ MHz}$) praticamente anulando-se para $K > 5$. Quanto aos estados E_1 e E_2 , estes permanecerão degenerados e esta degenerescência não é removida por qualquer perturbação tendo uma simetria tripla no ângulo de torção δ , como é o caso para o metanol.

Desta forma podemos expressar a energia associada à vibração-rotação-rotação interna como

$$E_{\text{TOTAL}}(\nu, n, \gamma, K, J) = E_{\text{vib}} + W(n, \gamma, K) + B(n, \gamma, K) J(J+1) - D_{JJ} J^2(J+1)^2 +$$

+ termos de assimetria.

(24)

onde

E_{vib} = energia vibracional do estado fundamental ou do modo de estiramento C-0, e não depende de J,

$$W(n, \gamma, K) = F \langle P_x^2 \rangle + \frac{V_3}{2} \langle 1 - \cos 3\alpha \rangle + \left[A - \frac{B+C}{2} \right] K^2 + \frac{V_6}{2} \langle 1 - \cos 6\alpha \rangle -$$

$$- D_{KK} K^4 + k_1 K^3 \langle P_x \rangle + k_2 K^2 \langle P_x^2 \rangle + k_3 K \langle P_x^3 \rangle + k_4 \langle P_x^4 \rangle +$$

$$+ k_5 K^2 \langle 1 - \cos 3\alpha \rangle + k_6 K \langle P_x (1 - \cos 3\alpha) \rangle$$

(25)

é o termo independente de J que reúne a energia de rotação interna, os termos de distorção centrífuga independentes de J e a parte da energia do rotor simétrico também independente de J,

$$B(n, \gamma, K) = \frac{B+C}{2} + F_v \langle 1 - \cos 3\alpha \rangle + G_v \langle P_x^2 \rangle + d_v K \langle P_x \rangle - D_{JK} K^2$$

(26)

é o coeficiente do termo com expoente 1 na expansão em série de $J(J+1)$ na energia, e que chamaremos de constante de rotação / efetiva .

Desenvolvemos um programa numérico que nos dá os autovalores da equação (24) porém, sem os termos de perturbação. Nesta época, conseguimos através dos professores Massimo Inguscio e Giovanni Moruzzi do Instituto de Física da Universidade de Pisa-Itália, uma cópia do programa originalmente desenvolvido por Kwan e Dennison (24/), e que é a base da maior parte dos trabalhos publicados na identificação dos níveis de energia envolvidos na ação laser IVE por bombeio óptico em metanol (25/). Esse programa é usado, portanto, para nos dar os níveis de energia das moléculas utilizadas neste trabalho. Os cálculos são feitos para $K \leq 10$ e $J \leq 35$, visto que acima desses valores os erros deverão ser bem maiores devido a falta de termos de maior ordem em $J(J+1)$ na expansão de energia, bem como as populações desses níveis serem muito pequenas (25, 1b/). Consideramos portanto que somente transições com $K \leq 10$ e $J \leq 35$ pertencem ao modo de estiramento C-0. Os autovalores são dados em unidades de cm^{-1} .

B-4-REGRAS DE SELEÇÃO PARA TRANSIÇÕES DE DIPOLO ELÉTRICO E EFEITOS DE POLARIZAÇÃO.

a) REGRAS DE SELEÇÃO PARA TRANSIÇÕES DE DIPOLO ELÉTRICO

Vamos separar em dois grupos as regras de seleção para transição de dipolo elétrico para o metanol exibição laser : 1º Regras de seleção para absorção de radiação IV e 2º para emissão de radiação IVL.

* Um nível rotacional da molécula de metanol é identificado pelos números quânticos (v, n, γ, K, J) , e como já dissemos, o momento de dipolo elétrico para o modo de vibração do estiramento C-O é dirigido essencialmente ao longo do eixo de quase-simetria da molécula, não sendo sujeito portanto a nenhum torque, e conseqüentemente K permanece o mesmo na transição do estado vibracional fundamental ($v=0$) para o primeiro estado excitado do estiramento C-O ($v=1$). Desta forma espera-se uma única banda paralela, dita do tipo a como para moléculas simétricas, com ramos P(J), Q(J) e R(J) correspondentes às regras de seleção $\Delta J = -1, 0, 1$.

Em resumo as regras de seleção para absorção de radiação IV pela molécula de metanol são /19/ .

$$\Delta v = + 1, \Delta J = 0, \pm 1, \Delta K = \Delta n = \Delta \gamma = 0$$

* Pelo fato do metanol ter componentes do momento de dipolo elétrico tanto ao longo de eixo a como do eixo b, associados ao modo de rotação interna, as regras de seleção para transições rotacionais dentro de um dado estado vibracional, são menos restritivas que para molécula simétrica, existindo dois tipos básicos de transições rotacionais permitidas no processo de emissão laser IVL : 1º transições do tipo a ou banda paralela, que como no caso de absorção não tem mudança em K, e as regras são

$$\Delta v = 0, \Delta J = 0, \pm 1, \Delta K = \Delta n = \Delta \gamma = 0$$

2º transições do tipo b ou de banda perpendicular, que envolvem mudanças no momento de dipolo elétrico nas direções perpendiculares ao eixo de simetria molecular, trazendo como consequência mudança no número quântico K. Neste caso as regras de seleção são /19/ .

$\Delta v = 0; \Delta J = 0, \pm 1; \Delta K = \pm 1; \Delta n$ qualquer; e $\Delta \gamma$ determinado de tal modo que a simetria de rotação interna seja preservada, ou seja

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

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

e para um Δn par; os estados desdobrados A, obedecem a regra /19,24/ $\pm \rightarrow \pm$ para $|\Delta J| = 1$ e $\pm \rightarrow \mp$ para $|\Delta J| = 0$, enquanto é invertida para Δn impar .

A tabela 2 dá um sumário das regras de seleção pa

ra transições de dipolo elétrico para ação laser IVL no metanol e a figura 6 dá todas as possíveis transições para moléculas desse tipo usando essas regras de seleção, associando agora $\Delta J = -1, 0, +1$ aos ramos R(J), Q(J) e P(J).

TABELA 2

transição	tipo	Δv	ΔJ	ΔK	Δn	$\Delta \gamma$
absorção	a	1	$0, \pm 1$	0	0	0
emissão	b	0	$0, \pm 1$	+1	qq	$1 \rightarrow 3, 3 \rightarrow 2, 2 \rightarrow 1$
	a	0	$0, \pm 1$	0	0	0
	b	0	$0, \pm 1$	-1	qq	$1 \rightarrow 2, 2 \rightarrow 3, 3 \rightarrow 1$

b) EFEITOS DE POLARIZAÇÃO

Se a radiação de bombeio é linearmente polarizada, a radiação IVL emitida também o será; paralela ou perpendicular à radiação de bombeio /9/. Considerando a interação entre o campo de bombeio e um conjunto de moléculas com momento de dipolo, Chang /12/ mostrou por argumentos qualitativos, que se o momento angular é orientado ao longo do \vec{E}_{bombeio} , o campo verá um dipolo oscilando numa frequência vibracional pura ν_{vib} e então será capaz de induzir principalmente transições do ramo Q, ou seja sem mudança no momento angular ($\Delta J=0$). Por outro lado, se o momento angular é ortogonal a \vec{E}_{bombeio} , o campo verá um dipolo oscilando numa frequência $\nu_{\text{vib}} \pm \nu_{\text{rot}}$; e o campo irá induzir principalmente transições do tipo P e R, que mudam a magnitude do momento angular ($\Delta J = -1, +1$).

Um argumento similar relaciona a polarização da radiação emitida e a orientação das moléculas emitindo. Uma regra simples é então obtida /17/ para a polarização relativa do campo de bombeio e emissão:

$$\sum \Delta J = \Delta J_{\text{bombeio}} + \Delta J_{\text{emissão}} = \begin{cases} \text{par} \rightarrow // \\ \text{ímpar} \rightarrow \perp \end{cases} \quad (27)$$

Como veremos a seguir, essa regra será de grande importância na identificação dos níveis envolvidos na ação laser IVL, quando dados de polarização são disponíveis.

B-5- ANÁLISE DE DADOS EXPERIMENTAIS PARA IDENTIFICAÇÃO DOS NÍVEIS ENVOLVIDOS NA AÇÃO LASER IVL POR BOMBEIO ÓPTICO

A interpretação de um experimento espectroscópico estará sempre ligada, em algum momento, à existência de um modelo teórico para os níveis de energia envolvidos nesse experimento. A não existência desse modelo para o espectro combinado de vibração-rotação-rotação interna para a molécula de metanol antes de 1972 /24/, fez com que das 23 linhas observadas por Chang et al /3/, apenas uma tenha sido parcialmente identificada como uma linha de emissão de $J=11 \rightarrow 10$ associada à linha de absorção $R(10)$ do estiramento C-O. A partir de 1977, o problema da identificação dos níveis envolvidos na ação laser IVL para o metanol foi abordado independentemente por Henningsen /36,37/ e Danielewicz e Coleman /11/.

Inicialmente a motivação foi a necessidade de informações adicionais e mais precisas sobre parâmetros tais como população e tempos de vida dos níveis envolvidos na ação laser IVL bombeados opticamente /12/. Com o número crescente de linhas laser IVL descobertas no metanol, e como sua caracterização passou a ser muito precisa (em particular com as medidas em frequência dessas linhas /38,39/), ficou evidente que esses dados formavam um conjunto fundamental para um melhor entendimento do espectro infravermelho do modo de estiramento C-O, para o qual poucas informações experimentais existiam anteriormente /15/. Esse fato ficou fortalecido quando uma associação desses dados foi feita com os obtidos por espectroscopia de absorção do modo C-O bombeado por lasers de diodo continuamente sintonizados na faixa de emissão do laser de CO_2 , e permitiram que dados espectroscópicos desse modo de vibração com uma resolução não conseguida anteriormente /29,25/ fossem obtidos, e como consequência, também um melhor entendimento da estrutura molecular do metanol.

A seguir alinharemos alguns passos, baseados nas regras de seleção e polarização dadas na seção anterior, que facilitam e permitem a identificação dos níveis de energia envolvidos na ação laser IVL por bombeio óptico.

Um primeiro passo é explorar as consistências internas do modelo teórico apresentado nas seções anteriores, e uma importante ajuda nesse sentido provém das relações de combinação. Essas relações podem ser exatas ou aproximadas e podem envolver somente frequências medidas (ou comprimentos de onda) ou combinações de frequências medidas e outras que podem ser calculadas para compor um conjunto consistente de níveis.

Para exemplificar, lembremos que quando moléculas de um nível (n, Υ, K, J) do estado fundamental é bombeada para o primeiro estado excitado do modo de estiramento C-O, as transições permitidas serão para níveis que satisfazem as regras de seleção para absorção da tabela (2), ou seja para níveis $(n' \Upsilon' K'; J \rightarrow J')$ com $J' - J = -1, 0, 1$ que são associadas aos ramos P_a , Q_a e R_a onde o subíndice a dá o tipo da transição associadas ao momento de dipolo \parallel . As possíveis linhas de emissão dadas pela tabela 2 e mostradas na figura 6. No entanto, a figura 7 mostra as linhas de emissão dominantes que são obtidas por considerações de intensidade de linhas e inversões de população necessárias para ação laser IVL /25/, onde o subíndice b dá o tipo de transição associada ao momento de dipolo \perp .

De acordo com essa figura, temos caracterizada uma tríade de linhas de emissão que podem ser observadas e que satisfazem uma relação de combinação aproximada. Chamemos a a transição R_a , b a transição Q_b e c a transição R_b , desta forma temos:

$$E_c = E_a + E_b$$

e exemplos dessas tríades são dados na figura 8.

Outro passo, consiste na análise dos dados fazendo uso dos efeitos de polarização sumarizados pela relação (27). Tendo identificado uma tríade, a polarização das linhas especifica sem dúvida, sua posição relativa no esquema. Pela regra geral da relação (27), segue que as linhas a e c , ambas com $\Delta J = -1$, terão a mesma polarização. A terceira linha é então identificada como uma transição do tipo Q, com $\Delta J = 0$, e como uma prova as frequências a e a' quando divididas por um mesmo e adequado número inteiro deve levar a um razoável valor para a constante de rotação efetiva $B(n, \Upsilon, K)$. Isso se deve ao fato que podemos fazer a aproximação $E_b \sim 2BJ$, e isso leva-nos então à determinação do número quântico J da absorção.

Além disso a linha b terá sempre polarização diferente das outras duas e pode ser usada, junto com a relação (27), para a determinação do ramo da linha de bombeio: Se a polarização for \parallel a absorção será do tipo $Q(J)$, e se for \perp será do tipo $P(J)$ ou $R(J)$.

Para a determinação dos números quânticos n, Υ e K é normalmente necessário recorrer-se a comparações das energias de absorção e emissão medidas, com as calculadas teoricamente e dadas por (25).

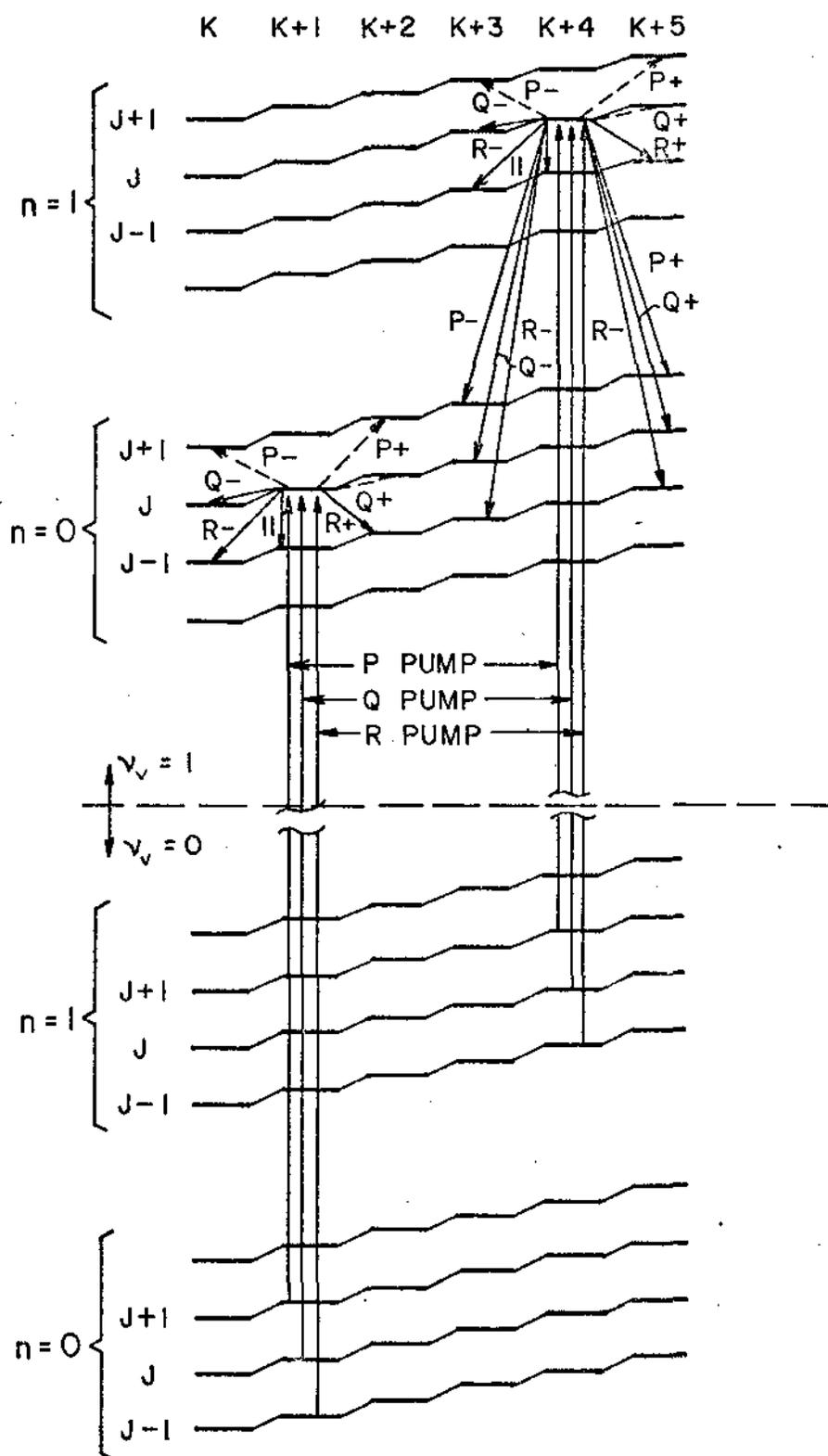


Figura 6- Possíveis transições de absorção e emissão, definidas pelas regras de seleção de dipolo elétrico, em moléculas do tipo Metanol. As transições pontilhadas, são as menos prováveis.

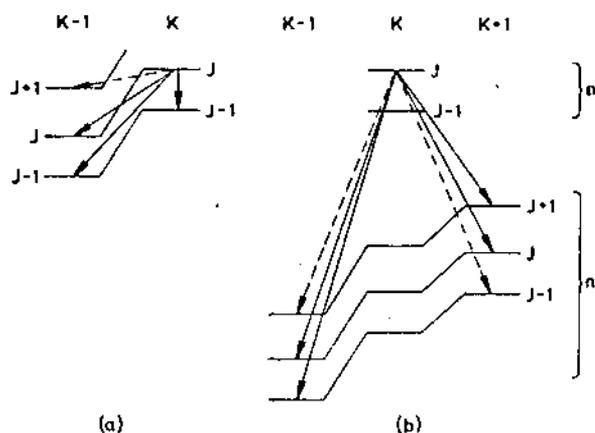


Figura 7- Linhas laser IVL dominantes (a)- dentro de um estado ($n=0$), e (b)- entre diferentes estados de rotação/interna ($n=10$). Linhas pontilhadas significam transições permitidas mas fracas.

	$R_9(14)$	$R_9(10)$	$P_9(36)$
c	99.199981	103.602901	84.150935
b	51.529607	60.685781	58.624765
a'	47.670374	42.917119	25.526170
a	47.634874	42.929683	25.505733
a'-a	0.035500	-0.012564	0.020437

Figura 8- Relações de combinação entre linhas de emissão dentro de um mesmo estado de rotação interna, caracterizando uma tríade.

CAPÍTULO III

EXPERIMENTO

O arranjo experimental para o bombeio óptico das moléculas de metanol e seus isótopos e obtenção de ação laser IVL é mostrado esquematicamente na figura 9. A descrição detalhada desse sistema e sua utilização para medidas de comprimentos de onda, pressão ótima de trabalho, polarização e intensidades relativas da radiação IVL é apresentada neste capítulo.

A - O LASER DE BOMBEIO

O laser de CO_2 têm-se constituído na principal fonte de bombeio óptico para moléculas exibirem ação laser IVL /10/. Isso se deve, primeiro, ao fato de um grande número de moléculas apresentarem forte banda de absorção na região de emissão desse laser ($9 \rightarrow 11 \mu\text{m}$), e segundo, por ser um laser que apresenta potências suficientes ($\sim 20\text{W}$), um grande número de linhas (~ 100) para causar inversão de população e conseqüente emissão estimulada de radiação na maioria das moléculas conhecidas como fonte de radiação laser no IVL.

Usamos um laser de CO_2 C.W. convencional, descrito em detalhes por Algatti /42/, e constituído por uma cavidade óptica de 2 m de comprimento, estabilizada mecanicamente por 3 barras de Invar. A óptica é constituída por uma rede de difração de 150 linhas/mm que permite o selecionamento de uma particular linha de emissão do espectro roto-vibracional da molécula de CO_2 , e por um espelho de saída de seleneto de zinco (ZnSe) com um coeficiente de transmissão de 15%, que é montado sobre um tubo de cerâmica piezoelétrica (pzt) permitindo uma sintonia fina dentro da curva de ganho da linha de emissão. A constante do pzt é de $-0,867\text{V/MHz}$, bastando portanto $\sim 650\text{V}$ para ele cobrir o intervalo espectral livre do laser (75 MHz).

A pressão total utilizada é de ~ 20 Torr numa proporção de aproximadamente 1,5: 2: 6,5 de CO_2 : N_2 : He, tendo portanto uma largura de linha de ~ 90 MHz, e potências típicas de 25 W em quase todas as linhas, que perfazem o número de 92 linhas dentro dos ramos 9 R(46 \rightarrow 02), 9 P(04 \rightarrow 48), 10 R(46 \rightarrow 02) e 10 P(02 \rightarrow 48). A radiação desse laser passa através de um chopper mecânico operando em 30 Hz e então é focalizada, por um

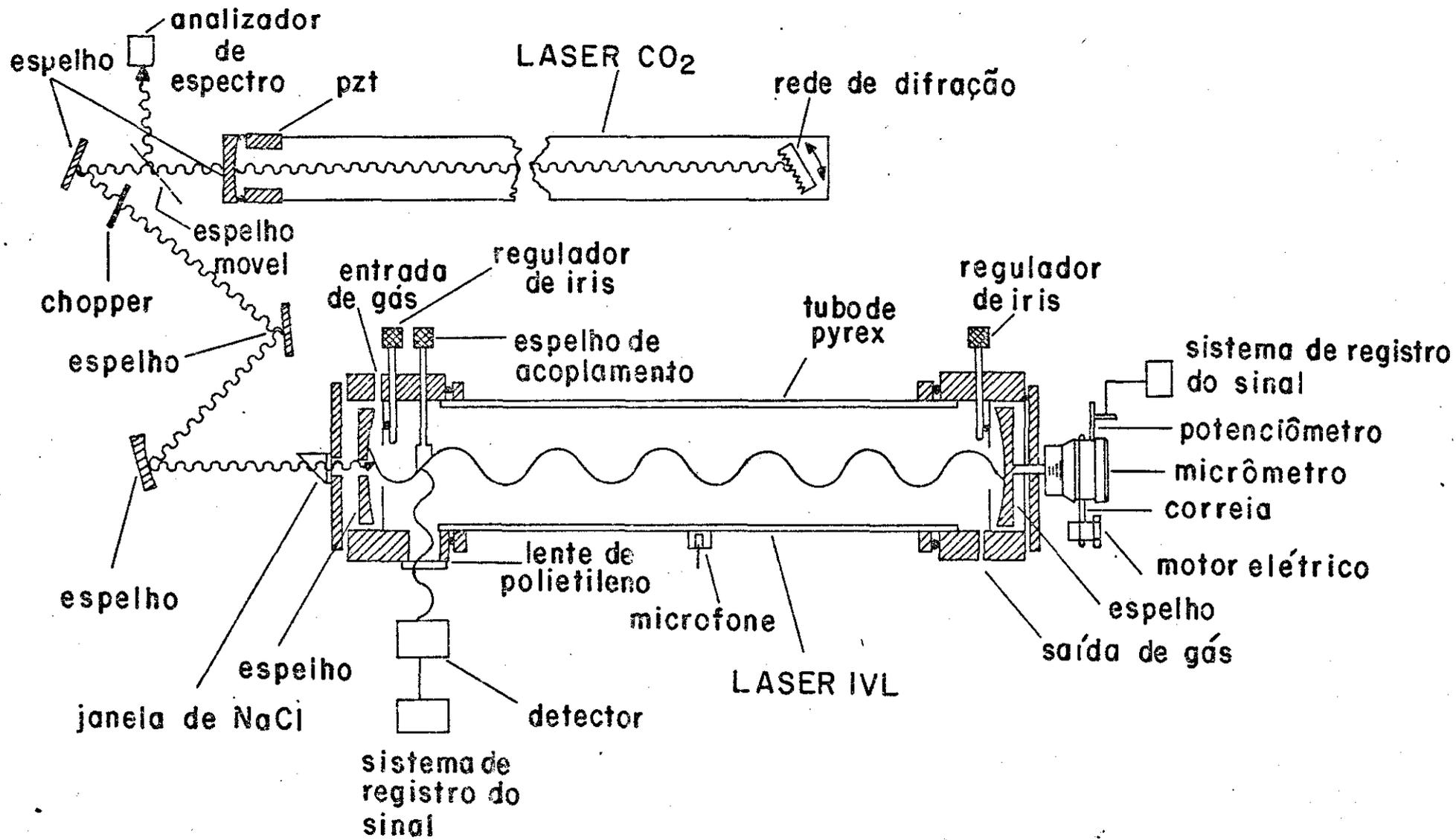


Figura 9- Arranjo experimental do sistema laser IVL.

espelho de 32 cm de foco, num orifício de 1,5 mm no espelho de entrada do laser IVL.

B - O LASER IVL

Um ressoador tipo Fabry-Perot formado por dois espelhos de vidro com deposição de ouro, raio de curvatura de 1,4 m, 7,5 cm de diâmetro e separados por 1 m de distância foi utilizado como cavidade óptica para o laser IVL [41]. Um dos espelhos tem um orifício de 1,5 mm de diâmetro em seu centro, permitindo a entrada da radiação do laser de CO_2 , sendo essa extremidade da cavidade fechada por uma janela de NaCl em ângulo de Brewster. O outro espelho está acoplado a um micrômetro tendo como menor escala $1\mu\text{m}$ por divisão que é movido mecanicamente por um motor elétrico, fazendo a varredura da cavidade em aproximadamente 3,5 mm. Esse intervalo é definido pelo sistema mecânico do micrômetro e sua varredura permite a ressonância de linhas de emissão para transições rotacionais do meio ativo, e a determinação do comprimento de onda é feito pela contagem dos modos de oscilação longitudinais nesse intervalo.

A existência de um programa de colaboração entre o nosso grupo de pesquisa e o "National Bureau of Standard" de Boulder-Colorado, USA; que define a possibilidade de medidas de frequências com uma precisão de uma parte em 10^7 , em Boulder, de linhas com comprimentos de onda medidos em nossos laboratórios, faz com que a calibração de nosso sistema para um erro de $\Delta\lambda/\lambda$ 10^{-3} - 10^{-4} seja desejável. Essa calibração foi feita previamente com algumas linhas do CH_3OH , cobrindo o intervalo de $100,0\mu\text{m}$ a $1200,0\mu\text{m}$ que tinham suas frequências medidas em Boulder [39] obtendo-se assim fatores de correção, que, quando multiplicados pelas nossas medidas de λ dariam valores com um erro da ordem do desejado. A posterior análise de 65 novas linhas laser IVL obtidas por bombeio óptico da molécula de $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$ que tiveram seus comprimentos de onda medidos em nosso laboratório e suas frequências medidas em Boulder [41,42], mostrou que, na média, o erro era realmente pequeno quando se usava o fator de calibração correspondente, mas que para várias linhas o erro real era maior.

Os valores de pico desses erros, correspondentes aos vários intervalos de λ foram então tomados e convertidos em erro na energia associada a esses intervalos e mostradas abaixo

$$\lambda \geq 500,0\mu\text{m} (\leq 20\text{cm}^{-1}) \longrightarrow |\Delta E| \approx 0,15\text{cm}^{-1}$$

$$\begin{aligned}
 200 \leq \lambda \leq 500 \mu m (50 \rightarrow 20 \text{ cm}^{-1}) &\longrightarrow |\Delta E| \sim 0.25 \text{ cm}^{-1} \\
 100 \leq \lambda \leq 200 \mu m (100 \rightarrow 50 \text{ cm}^{-1}) &\longrightarrow |\Delta E| \sim 0.5 \text{ cm}^{-1} \\
 \lambda \leq 100 \mu m (\geq 100 \text{ cm}^{-1}) &\longrightarrow |\Delta E| \text{ não det.}
 \end{aligned}$$

Portanto, neste trabalho, apresentamos todos os comprimentos de onda medidos por nós, sem o uso do fator de calibração, tomando se os valores acima como nosso erro correspondente.

Um acoplador variável é usado para extrair a radiação IVL da cavidade. Ele consiste de um espelho formado por um cilindro de cobre de 6.0mm de diâmetro, cortado a 45º, polido e submetido a uma deposição de ouro. Esse espelho pode ser posicionado a várias distâncias do eixo da cavidade para variar o acoplamento das linhas oscilando com diferentes comprimentos de onda, com o exterior.

A associação de diafragmas situados na frente dos espelhos da cavidade, com um posicionamento do espelho de acoplamento próximo ao eixo, permite excelente discriminação contra linhas de longos comprimentos de onda, assim como o posicionamento do espelho de acoplamento mais afastado do eixo da cavidade associados a atenuadores calibrados, faz a discriminação contra linhas de pequenos comprimentos de onda.

A radiação IVL sai da cavidade através de uma janela de quartzo de 1,5mm de espessura e 8.0mm de diâmetro, situada em posição oposta ao espelho de acoplamento. Essa janela corta a radiação do laser de CO_2 , mas também a de baixos comprimentos de onda IVL (10-50 μm), podendo também minimizar a intensidade de linhas com λ até 100 μm . Essa é a causa para a descoberta de um pequeno número de linhas $\leq 100.0\mu\text{m}$ obtidas nesta tese.

Esse sistema tem se mostrado particularmente, muito eficiente para a obtenção de novas linhas laser IVL de longos comprimentos de onda. Creemos, que isso se deva basicamente, ao tipo de acoplamento de saída, e ao grande diâmetro do tubo do laser IVL.

C. DIAGNÓSTICOS DAS LINHAS LASER IVL

Um microfone de eletreto posicionado no centro da cavidade Fabry-Perot é utilizado, quando necessário, para se determinar o centro da linha de absorção (máximo sinal fotoacústico) em relação à linha de emissão do laser de CO_2 , podendo-se assim, monitorar o funcionamento ótimo do laser IVL.

A detecção da radiação IVL é feita com uma celda Go

lay colocada em frente à janela de saída do laser, e atenuadores calibrados são utilizados, quando necessários, para a medida de intensidade. O sinal IVL obtido com a Golay e lido através de um osciloscópio, dividido pela potência de bombeio do laser de CO_2 dá a intensidade relativa para cada linha. Esses números são então, normalizados com respeito à intensidade relativa da linha $118.8\mu\text{m}$ do CH_3OH (considerada uma das linhas laser IVL mais intensas) oscilando em nossa cavidade, e para a qual foi atribuído o valor de 100.

O sinal de saída da Golay é enviado ainda a um Lock-in para sua integração e então à coordenada Y de um registrador, tendo como ordenada X o sinal proveniente da variação de tensão na saída de uma pilha associada ao motor elétrico que faz a varredura da cavidade.

As pressões ótimas de funcionamento das linhas laser IVL são determinadas por uma válvula Pirani-Gauge, e as polarizações relativas através de um polarizador de mexa metálica.

Nas figuras 10, 11, 12 e 13, apresentamos registros típicos de linhas laser IVL.

INTENSIDADE (unidades arbitrárias)

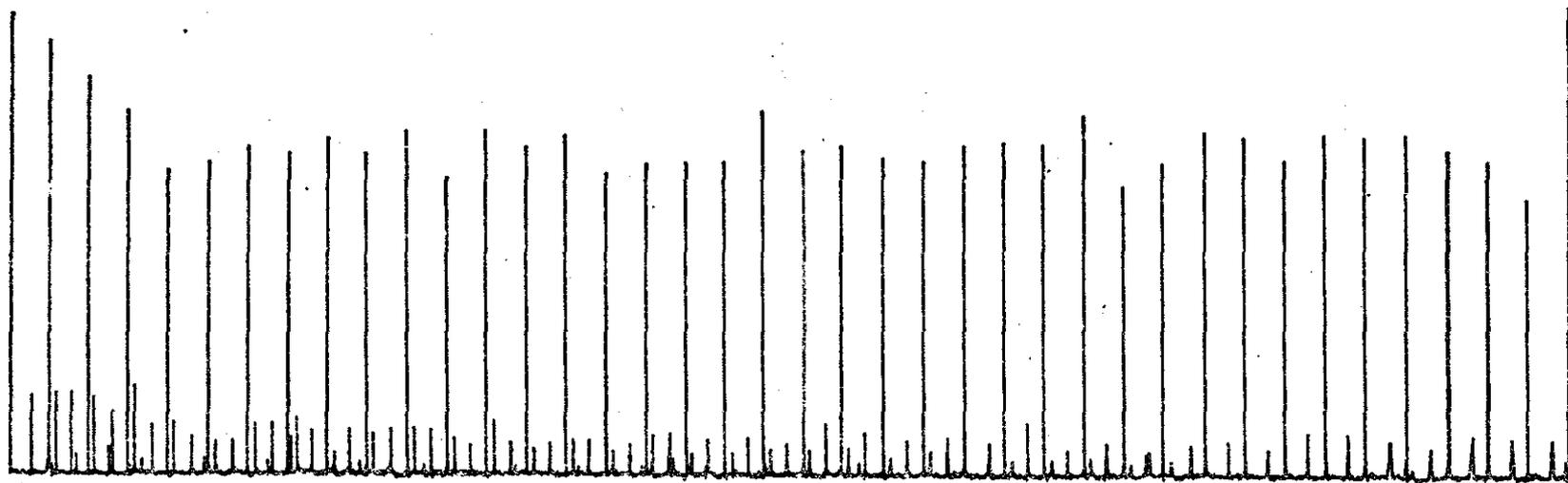


Figura 10- registro da linha laser IVL de $\lambda=116.5$
 μm do CD_3OH , bombeada pela 9P(48) do laser de CO_2 .

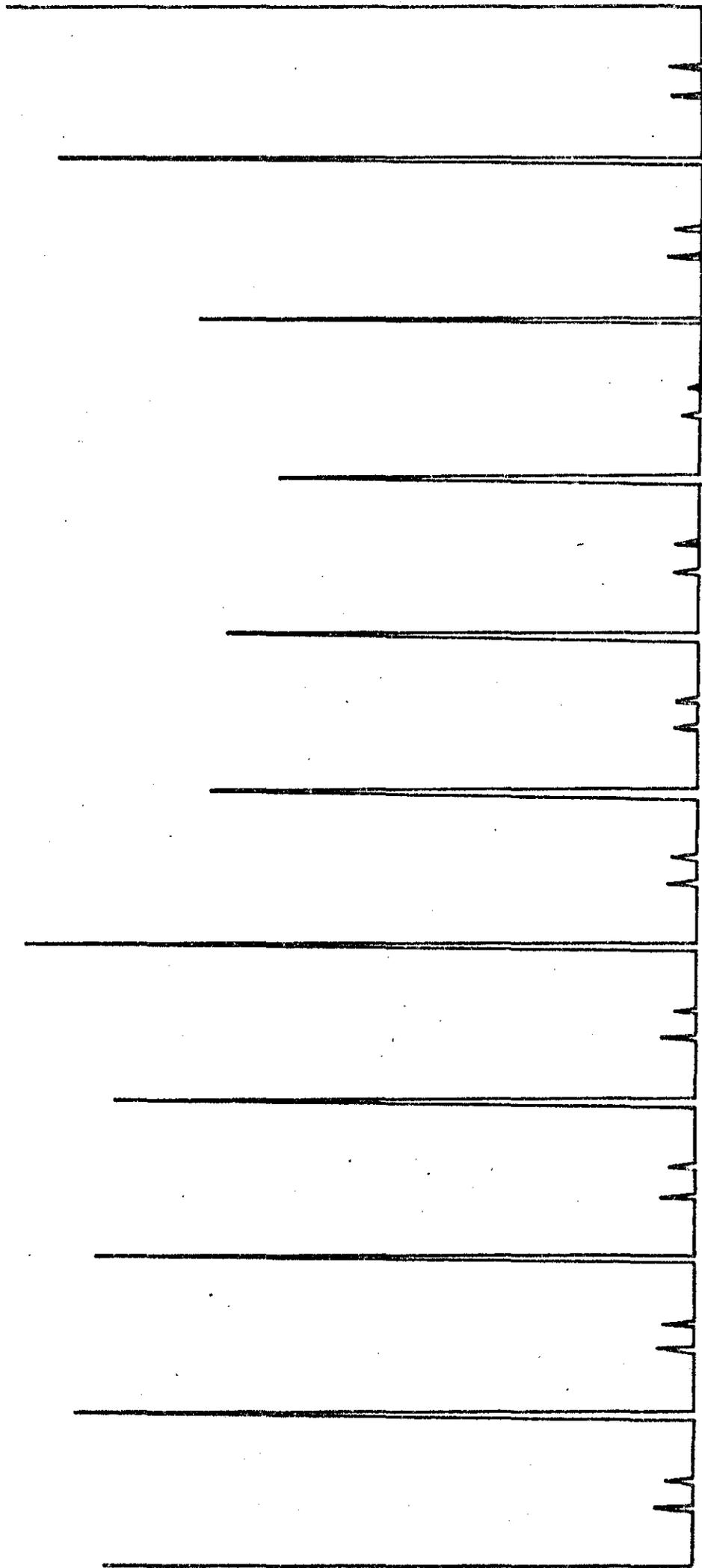


Figura 11- Registro da linha Laser IVL de $\lambda=583.3$
 μm do CD_3OH , bombeada pela 9R(22) do laser de CO_2 .

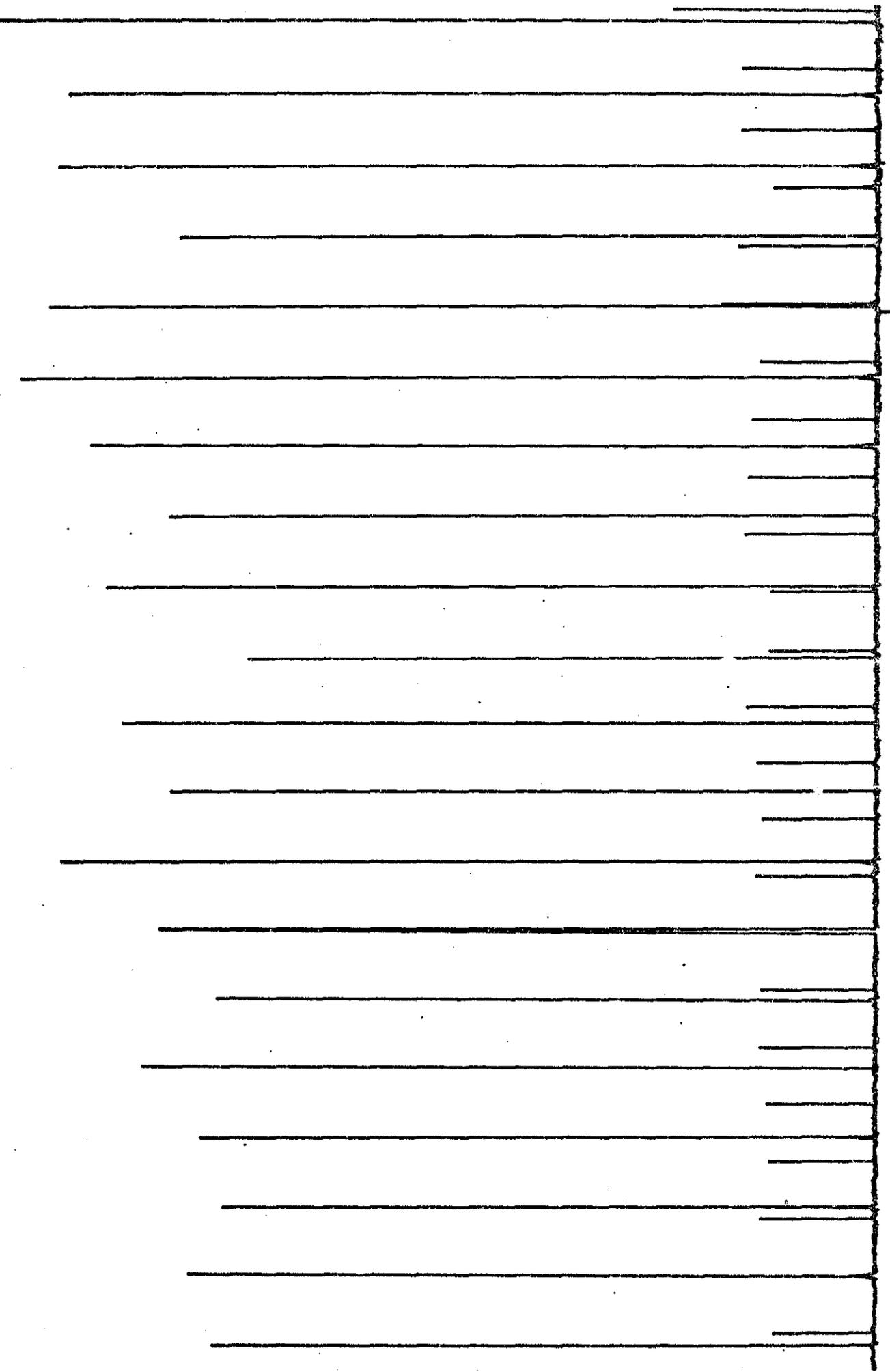


Figura 12- Registro simultâneo de duas lâminas la-
ser IYL: $\lambda=237.7\mu m$ e $\lambda=287.0\mu m$ do CD_3OH , bombeadas pela 10P(24)
do laser de CO₂.



Figura 13- Registro simultâneo de 3 linhas laser
IVL: $\lambda=520.3\mu\text{m}$ $\lambda=699.0\mu\text{m}$ e $\lambda=988.1\mu\text{m}$ do CD_3OH , bombeadas pela //
10R(18) do laser de CO_2 .

CAPÍTULO IV

Nos próximos quatro itens deste capítulo trataremos sobre espectroscopia das moléculas de metanol e de suas formas isotopadas utilizadas neste trabalho; pela análise de dados obtidos por emissão de radiação laser IVL quando bombeadas opticamente por um laser de CO_2 c.w..

A - CH_3OH

A-1- NOVAS LINHAS LASER IVL EM CH_3OH

Como mencionado anteriormente, a molécula de metanol tem sido considerada como o melhor meio ativo de laser IVL com aproximadamente 350 linhas tendo sido descobertas desde o trabalho pioneiro de Chang et al /3/. Esse fato aliado ao baixo custo da amostra e, à existência de linhas muito intensas (~mW), faz com que esse gás seja um dos mais utilizados por inúmeros laboratórios, nas mais diversas aplicações.

Apesar disso, fizemos um trabalho de procura de novas linhas de emissão laser IVL com essa molécula, através do bombeio óptico com todas as linhas de emissão de nosso laser de CO_2 . A amostra utilizada é da Merck S.A. do Brasil, com uma pureza nominal de 99.5%, e como consequência desse trabalho temos a descoberta de 12 novas linhas laser IVL, compreendidas no intervalo de 136.0 a 880.0 μm .

A tabela 3 dá a linha de bombeio do CO_2 , o comprimento de onda da linha laser IVL, a pressão ótima de trabalho, polarização e intensidades relativas. A figura 14 mostra a superposição do espectro de emissão do laser de CO_2 com o espectro de absorção do modo de estiramento C-O do CH_3OH . Como podemos notar, a intensidade de todas estas novas linhas é bastante baixa, com exceção da linha de 157.9 μm bombeada pela 9R(28) do laser de CO_2 . Isso explica basicamente o porque delas não terem sido observadas até hoje.

A-2- ESPECTROSCOPIA DO CH_3OH POR AÇÃO LASER IVL

Alinharemos neste item, pontos que serão importantes também na análise espectroscópica das outras amostras utilizadas por nós.

Tabela 3- Novas linhas laser em CH₃OH.

041

CO ₂ Pump Line	CH ₃ OH Laser Line (μ m)	Rel. Pol.	Pres. (mT)	CO ₂ Pump Power (W)	CH ₃ OH Relative Power
9R(34)	136.82		200	19.5	11.3
9R(28)	157.87		210	21.0	95.0
	195.0		80	23.0	1.4
9R(24)	461.7		60	24.5	1.0
9R(20)	174.25		180	25.0	4.3
9P(04)	214.3		120	16.0	1.8
9P(22)	658.89		110	26.0	8.5
9P(44)	265.63		90	12.0	2.8
10R(40)	470.89		70	18.0	32.4
10R(10)	588.67		160	27.0	18.3
	881.29		160	27.0	36.6
10R(06)	181.14		220	23.0	12.9

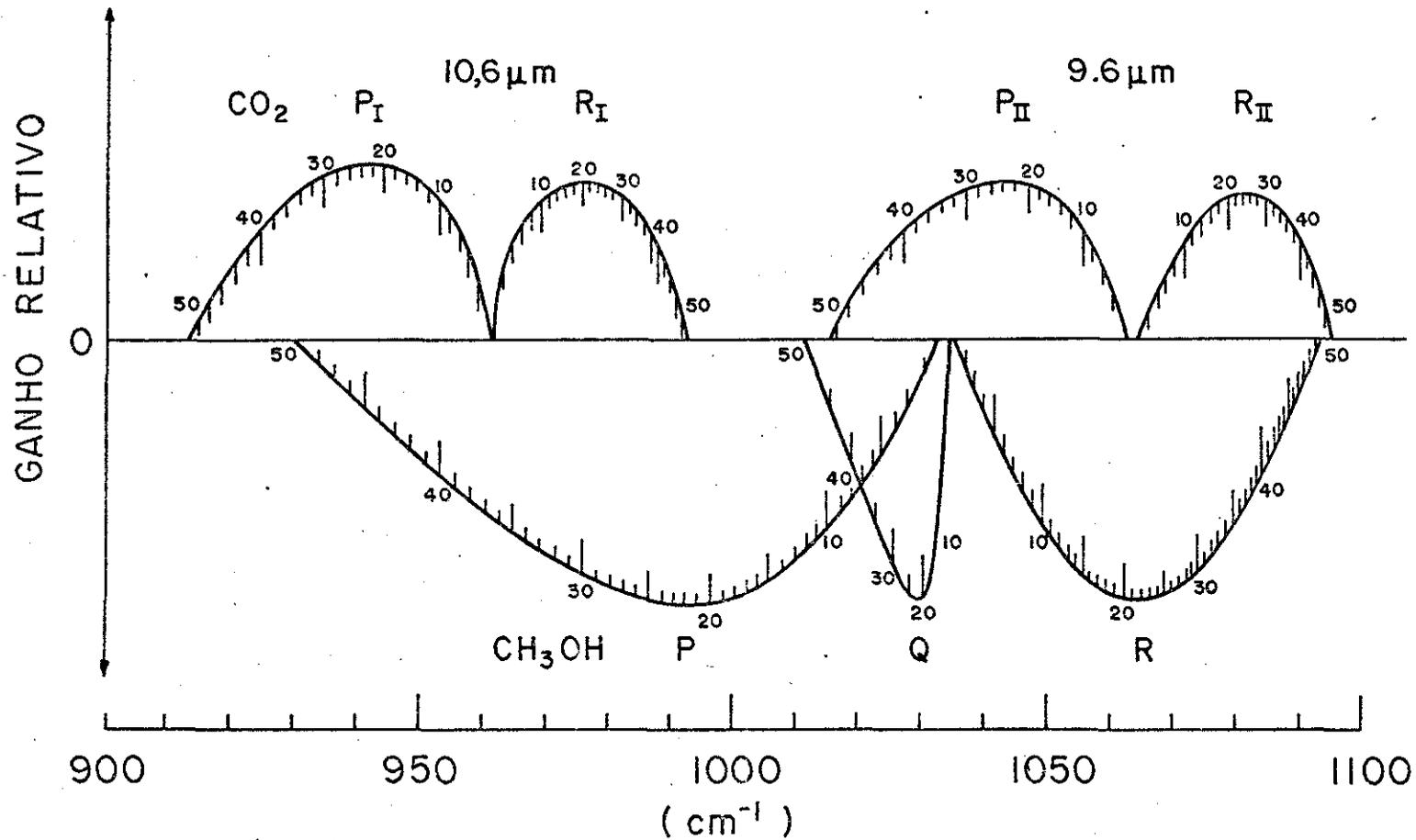


Figura 14- Superposição do espectro de emissão do laser de CO₂ com o de absorção do modo de estiramento C-O do Me_tanol (por Henningsen /37/).

No capítulo II apresentamos os principais trabalhos realizados no estudo teórico e experimental do espectro de vibração-rotação-rotação interna do metanol. Os parâmetros mais importantes associados com a rotação total são os momentos de inércia I_a , I_b e I_c , ao redor dos 3 eixos ortogonais que passam pelo centro de gravidade da molécula, e os mais importantes para a rotação interna são a altura da barreira de potencial, suposta ter uma dependência senoidal, e o momento de inércia I_a que é a soma de I_{a1} e I_{a2} correspondendo ao momento de inércia do grupo OH e CH_3 ao redor do eixo de quase simetria da molécula. O modelo teórico apresentado leva em consideração, também, um pequeno produto de inércia I_{ab} vindo da assimetria da molécula, constantes de distorção centrífuga do rotor rígido, o parâmetro V_6 que mede a desviação do potencial de impedimento de uma perfeitada senóide, e de um conjunto de constantes (as constantes de Kirtman) que determinam o efeito de distorção centrífuga associado à rotação interna.

Para o estado vibracional fundamental, esse modelo representa os níveis de energia do estado fundamental de rotação interna ($n=0$) com uma precisão de $\pm 0.02 \text{ cm}^{-1}$, com a base experimental sendo principalmente os trabalhos de espectroscopia de absorção por microondas realizados por Lees e Baker /14/ e a investigação com um espectrômetro IV, na região de $400-900 \text{ cm}^{-1}$ feita por Woods /16/. Esses trabalhos permitiram que os parâmetros moleculares do nível de vibração fundamental fossem todos determinados por Lees e Baker /14/ e Kwan e Dennison /24/.

Para o nível fundamental do estiramento C-O a situação era muito menos satisfatória, visto que a complexidade e dificuldade de interpretação do espectro não permitia alta precisão das linhas de absorção obtidas pelas técnicas convencionais. As medidas mais extensivas aqui também foram feitas por Woods, que mostrou como informação principal, que a barreira de potencial associada a esse modo tinha um valor $19.0 \pm 2.0 \text{ cm}^{-1}$ maior que a do estado fundamental. Estudo posterior de Lees /15/ confirmou esse fato, que, como já dissemos no capítulo II, é uma consequência da origem dessa barreira de potencial ser resultado das forças de longo alcance entre os átomos de Hidrogênio do grupo hidroxílico e metílico, que são diferentes nestes dois estados, já que a separação entre esses átomos é diferente.

O experimento de Woods permitiu que se determinassem 7 parâmetros que eram diferentes dos respectivos valores do

Tabela 4- Parâmetros moleculares do CH₃OH, utilizados nos cálculos dos autovalores de energia.

	EST: FUND.	ESTIRAMENTO C-O	UNIDADES
I _b	34.003856	34.2828	
I _c	35.306262	35.6380	
I _{ab}	-0.1079		g cm ² · 10 ⁴⁰
I _{a1}	1.2504	1.2523	
I _{a2}	5.3331	5.3334	
ν_3	373.21	392.35	
ν_6	-0.52		
D _{KK}	0.38 × 10 ⁴		
k ₁	-0.48 × 10 ⁴		
k ₂	-18.41 × 10 ⁴		
k ₃	-53.73 × 10 ⁴		
k ₄	-85.50 × 10 ⁴		
k ₅	137.07 × 10 ⁴		cm ⁻¹
k ₆	67.85 × 10 ⁴		
k ₇	0		
F _v	-2.389 × 10 ³	-6.546 × 10 ³	
G _v	-1.168 × 10 ⁴	-1.67 × 10 ⁴	
L _v	-2.26 × 10 ⁶		
D _{JK}	9.54 × 10 ⁶		
D _{JO}	1.6345 × 10 ⁶		
μ_a	2.952	3.055	
μ_b	4.80	4.80	cm · 10 ³⁰

*Momentos de dipolo são convertidos para Debye pela divisão por 3.33564×10^{-30} .

estado fundamental de vibração e rotação interna ($n=0$).

Dois outros tipos de experimentos, um o utilizado nesta tese que é o de bombeio óptico do metanol por um laser de CO_2 , com subsequente emissão laser IVL, e o outro o de espectroscopia de absorção utilizando-se lasers de PbSnSe continuamente sintonizáveis, têm, a partir de 1977 sido extensivamente utilizados para fornecer informações adicionais acerca do modo / de estiramento C-0.

Pelo primeiro, em especial pelas medidas de frequência das linhas laser IVL realizadas com precisão de $10^{-7}/39$ /, muitas transições de bombeio e emissão tem sido identificadas, permitindo a determinação de parâmetros moleculares com alta precisão. Quando associou a essas medidas, informações obtidas pelo segundo tipo de experimento, Henningsen conseguiu valores ainda mais precisos para os parâmetros do estado fundamental de rotação interna do modo de estiramento C-0 /29/, que com a introdução de correções empíricas introduzidas como coeficientes de $J^3(J+1)^3$ na expansão em série da equação 24-II, permite a realização de cálculos das frequências de transição no estado fundamental de rotação interna do modo C-0, com uma precisão de $0,003\text{cm}^{-1}$ para $K \leq 10$ e $J \leq 24$.

Esses cálculos são utilizados então, para identificação do maior número possível de transições laser IVL, que, apesar de todo o esforço, se resumia a 90 das 330 linhas laser IVL existentes para o metanol até 1983 /43/. Um dos principais motivos para isso é o fato que transições envolvendo estados de rotação interna excitados ($n \neq 1$ por ex.) do modo C-0, algumas identificadas por Henningsen em 1977 /37/ sugerem que os parâmetros moleculares utilizados com sucesso para descrever o estado fundamental ($n=0$) do modo C-0 são inadequados para descrever os de $n=1$.

Evidência desse fato é apresentada no trabalho de Henningsen/43/ que apresenta 16 novas linhas laser IVL no metanol, todas com comprimentos de onda típicos de transições entre níveis de energia de diferentes estados de rotação interna ($n=1 \rightarrow 0$, $E=100 \rightarrow 300\text{cm}^{-1}$). Esses dados são usados então para a determinação de novos coeficientes para a expansão em série de $J(J+1)$ na energia, possibilitando a identificação de 37 novas transições envolvendo $n=1$. Na verdade já Woods /16/ chamava a atenção que os diferentes estados de rotação interna teriam diferentes parâmetros moleculares associados, e como aproximadamen-

te 1/3 das moléculas populam termicamente o nível $n=1$, sugere-se a possibilidade de que essas moléculas participem de transições na ação laser IVL por bombeio óptico.

Fatos igualmente complicantes no espectro do modo de estiramento C-O e que dificultam a identificação de transições laser IVL, são a proximidade dos níveis de rotação-rotação / interna desse modo com o modo A' de torção do OH /28/, e a existência de estados não identificados que, de alguma forma, estariam interagindo com os níveis de energia do modo C-O, deslocando-os. Esses estados são utilizados para explicar algumas identificações realizadas, e sua existência foi verificada experimentalmente por espectroscopia de microondas e Stark das linhas IVL /44,45/, e o modo de interação tem sido identificado tentativamente como o modo A' de balanço do grupo CH_3 . Em 1982 Weber e Maker /46/ propuseram uma explicação teórica para esses estados que é baseada numa possível interação de Fermi entre um nível excitado de rotação interna ($n=3,4$) do estado fundamental de vibração, e um fundamental ($n=0$) do estado fundamental do modo de estiramento C-O. Essa interação, deslocaria, então, o nível de energia associado à transição laser IVL explicando, assim, a diferença de energia dessas transições quando comparadas aos valores obtidos numericamente pelo modelo não levando em conta essa interação.

Na análise de nossas novas linhas laser IVL, utilizamos os parâmetros moleculares da tabela 4, que é apresentada em /25/, para obter os autovalores de energia da equação 24-II. Esses dados nos dão um parâmetro de assimetria de $\chi=0.98$ / para o metanol no estado fundamental. Na tabela 5 apresentamos os autovalores de energia dos estados de rotação interna para $n=0$ e $n=1$, bem como de $w(n, \gamma, K)$ para $K \leq 10$ nos estados de vibração fundamental e do modo de estiramento C-O.

As linhas para as quais as correspondentes transições laser têm a identificação completa de seus números quânticos, satisfazendo as apropriadas regras de seleção e polarização apresentadas no capítulo II, são dadas na tabela 6.

Como conclusão temos que das 290 linhas laser IVL obtidas por bombeio óptico com um laser de CO_2 c.w., 271 caem dentro do intervalo de energia de 970 a 1080 cm^{-1} correspondendo ao modo de estiramento C-O. Dessas, 129 linhas são completamente identificadas, perfazendo um total percentual de ~47.6%.

Tabela 5- Autovalores de energia de rotação interna ($n=0,1$) e $w(n,\gamma,K)$, para o CH_3OH .

Estado vibracional fundamental

$n=0$

γ	K	$E(n,\gamma,K)$	$w(n,\gamma,K)$
Simetria E_1			
3	0	137.4443	137.0970
2	1	139.5066	142.6025
1	2	130.0044	143.4355
3	3	130.4589	161.1381
2	4	139.9336	194.6996
1	5	136.8089	222.5581
3	6	128,5614	252,2719
2	7	133,1611	301,6252
1	8	140,9815	360,9125
3	9	133,6489	412,1829
2	10	128,4520	472,6025

Simetria E_2

2	0	137,4443	137,0970
1	1	128,7590	131,8517
3	2	132,5328	145,9762
2	3	140,9088	171,5604
1	4	134,3095	189,0751
3	5	128,3600	214,1794
2	6	135,6507	259,3258
1	7	140,5210	308,8498
3	8	131,3628	351,4438
2	9	129,3274	407,9932
1	10	138,6209	482,4147

Simetria A

1	0	128,3292	127,9754
3	1	134,9792	138,0805
2	2	140,7544	154,1833
1	3	131,9315	162,5889
3	4	129,0149	183,8212
2	5	138,0511	223,8252
1	6	139,0211	262,6246
3	7	129,5988	298,0674
2	8	130,9587	351,0905
1	9	140,2952	418,7136
3	10	136,1533	479,9694

(estado vibracional fundamental)

n=1

Simetria E₁

γ	K	E(n, γ , K)	w(n, γ , K)
3	0	337,4755	336,8873
2	1	327,6694	330,5609
1	2	393,2457	405,9985
3	3	387,7884	418,1370
2	4	325,7861	380,5696
1	5	340,7732	426,3229
3	6	417,5585	539,8961
2	7	363,4250	532,0261
1	8	321,3460	541,8458
3	9	359,9182	638,0093
2	10	420,3388	763,2992

Simetria E₂

2	0	337,4755	336,8873
1	1	413,1107	415,4065
3	2	368,2492	381,4097
2	3	321,6462	352,2298
1	4	355,4506	409,8202
3	5	422,9140	507,7812
2	6	347,1975	471,0125
1	7	323,2666	491,9007
3	8	378,4196	597,6329
2	9	402,8171	681,2466
1	10	331,7276	676,4534

Simetria A

1	0	423,8348	422,5970
3	1	351,2061	354,0451
2	2	322,2874	335,5704
1	3	373,2541	403,3598
3	4	408,1156	462,4426
2	5	334,4569	420,3240
1	6	329,8676	453,5101
3	7	398,7223	565,9854
2	8	382,4048	602,5839
1	9	324,2256	603,4335
3	10	344,3391	688,2153

(estiramento C-O)

n=0

γ	K	E(n, γ , K)	w(n, γ , K)
Simetria E ₁			
3	0	141,0721	140,7187
2	1	142,9572	146,0529
1	2	134,2064	147,6516
3	3	134,6196	165,3390
2	4	143,3376	198,1849
1	5	140,5031	226,3804
3	6	132,8629	256,7548
2	7	137,1122	305,8294
1	8	144,2949	364,5708
3	9	137,6056	416,5624
2	10	132,7515	477,3188
Simetria E ₂			
2	0	141,0721	140,7187
1	1	133,0438	136,1347
3	2	136,5443	150,0020
2	3	144,2286	174,9239
1	4	138,2021	193,0464
3	5	132,6695	218,6126
2	6	139,4098	263,2709
1	7	143,8857	312,4764
3	8	135,4832	355,8945
2	9	133,5599	412,6441
1	10	142,1254	486,4553
Simetria A			
1	3	132,6421	132,2810
3	1	138,8056	141,9057
2	2	144,0915	157,5367
1	3	135,9996	166,6979
3	4	133,2768	188,1598
2	5	141,6152	227,6181
1	6	142,5254	266,3183
3	7	133,8364	302,5552
2	8	135,0726	355,5349
1	9	143,6609	422,5158
3	10	139,9153	484,2596

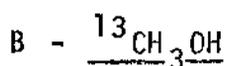
(estiramento C-O)

n=1

γ	K	E(n, γ , K)	w(n, γ , K)
Simetria E ₁			
3	0	348,8860	348,2742
2	1	339,3530	342,2265
1	2	403,0390	415,7897
3	3	397,8849	428,2480
2	4	337,5651	392,4087
1	5	352,0187	437,6796
3	6	426,0623	548,5932
2	7	374,2907	543,1204
1	8	333,2378	554,0492
3	9	370,5537	649,0619
2	10	428,8482	772,2608
Simetria E ₂			
2	0	348,8860	348,2742
1	1	422,0042	424,2823
3	2	378,8858	392,0401
2	3	333,5300	364,1373
1	4	366,3057	420,7388
3	5	431,0871	516,0545
2	6	358,4461	482,4251
1	7	335,0588	503,9275
3	8	388,5504	608,0912
2	9	412,4823	691,2732
1	10	343,4128	68826387
Simetria A			
1	0	431,8776	430,6235
3	1	362,2657	365,0853
2	2	334,1378	347,4185
1	3	383,6458	413,7772
3	4	417,4045	471,7713
2	5	346,0143	431,9886
1	6	341,4340	465,2446
3	7	408,1914	575,7052
2	8	392,7840	613,2598
1	9	336,0771	615,6850
3	10	355,4025	699,7948

Tabela 6- Identificação de novas linhas laser IVL do CH₃OH.

Nº	CO ₂ Pump line	Pump Frequency (cm ⁻¹)	Calculated Frequency (cm ⁻¹)	ΔE (cm ⁻¹)	Absorbing Transition n, γ, K, J→J'	Measured Emission Frequency (cm ⁻¹)	Calculated Emission Frequency (cm ⁻¹)	ΔE (cm ⁻¹)	Emitting Transition n, γ, K, J→n', γ', K', J'
01	9R(20)	1078.5906	1078.6502	.0596	0,2,9,33→34	57.3881	56.7100	0.6781	0,2,9,34→0,3,8,34
02	9P(44)	1023.1894	1022.9683	.2206	0,3,2,35→35	37.65	37.4569	0.1931	0,3,2,35→0,2,3,34



$$B-1- \underline{\text{NOVAS LINHAS LASER IVL NO } ^{13}\text{CH}_3\text{OH}}$$

A similaridade entre os espectros infravermelhos de várias modificações isotópicas do CH_3OH /16/ sugere que todas elas devem ser eficientes moléculas para geração de radiação laser IVL por bombeio óptico. No entanto, enquanto as espécies deuteradas do metanol têm geralmente, um grande número de trabalhos associados /6/, somente duas investigações têm sido publicadas sobre $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ /47,48/ apresentando um número total de 40 linhas laser IVL com seus comprimentos de onda compreendidos entre $34.0\mu\text{m}$ e $630.0\mu\text{m}$. Sem dúvida, motivos para esse pequeno número de trabalhos com $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ são o alto custo e a dificuldade de se obter amostras com alto grau de pureza.

Em nosso trabalho, usamos uma amostra de $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ com uma pureza nominal de 91% de ^{13}C , fornecida pela "Isotopic Labeling Corporation - USA" e pelo bombeio óptico dessas moléculas com todas as linhas de emissão do laser de CO_2 , descobrimos 36 novas linhas laser IVL, com seus comprimentos de onda contido no intervalo de $80\mu\text{m}$ até $785.0\mu\text{m}$. A Tabela 7 dá, como para

A tabela 7 dá a linha de bombeio do CO_2 , o comprimento de onda da linha laser IVL, a pressão ótima de trabalho, a potência do laser de bombeio, a polarização e intensidades relativas dessas linhas.

A figura 14 mostra a superposição do espectro / de emissão do laser de CO_2 com o espectro de absorção do modo / de estiramento C-O do $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$. Por essa figura, podemos compreender o pequeno número de linhas laser IVL obtidas por bombeio / óptico do $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ (76 linhas) quando comparado ao obtido com a molécula de CH_3OH (350 linhas). De fato, notamos que o ramo de absorção Q(J) do modo de estiramento C-O cai no intervalo de energia de 990 cm^{-1} até 1020 cm^{-1} , que é justo o intervalo localizado entre os ramos 10R e 9P de emissão do laser de CO_2 .

Como esse ramo de absorção têm uma densidade de níveis de energia muito alta, a probabilidade de ação laser IVL também o é, se ele fosse bombeado por uma apropriada fonte óptica de radiação. A não existência de emissão do laser de CO_2 nesse intervalo explica, então, o número muito menor de linhas laser IVL obtidas para o $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$. Isso nos sugere ainda, que o uso de laser de CO_2 isotopados podem ser usados como fonte de bombeio

Tabela 7- Novas linhas laser IVL em $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$.

053

CO_2 Pump Line	$^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ Laser Line (μm)	Rel. Poi.	Pres. (mT)	CO_2 Pump Power (W)	$^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ Relative Power
9R(40)	101.35		180	14.0	12.0
9R(36)	452.45		80	19.0	0.5
9R(32)	216.46		150	20.0	1.48
9R(20)	107.82		150	22.0	6,7
	400.08		110	21.5	19.3
9P(4)	190.33		205	15.0	98.7
9P(6)	113.4		190	18.5	8,0
9P(20)	122.8		210	24.5	16.1
	306.5		190	24.5	44.3
9P(26)	249.05		150	23.5	1.3
	425.75		150	23.5	23.1
9P(28)	98.03		190	23.0	3.0
9P(30)	496.4		170	23.5	8.4
9P(32)	281.0		170	21.5	7.8
9P(36)	784.43		100	21.0	28.2
9P(38)	328.95		170	22.5	30.7
9P(44)	89.07		210	18.5	8.5
10R(46)	110.95		190	9.0	43.9
10R(40)	334.6		190	18.0	43.9
10R(36)	339.87		180	20.5	24.1
10R(32)	337.3		190	21.5	36.7
10R(20)	320.4		100	25.0	0.6
10R(18)	268.59		110	27.0	4.4
10R(16)	496.27		130	27.5	29.4
10R(14)	269.85		150	27.5	7.9
	319.7		120	27,0	3,6
10R(6)	240.07		110	24.0	2.5
10R(2)	222.82		140	15.0	125.0

CO_2 Pump Line	$^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ Laser Line (μm)	Rel. Pol.	Pres. (mT)	CO_2 Pump Power (W)	$^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ Relative Power
10P(8)	155.0		80	24.5	0.8
10P(10)	247.4		180	24.5	10.0
10P(12)	133.7		150	24.5	1.2
10P(16)	181.16		180	25.0	7.1
10P(28)	214.32		190	24.5	22.2
	311.11		150	24.5	26.2
10P(30)	140.94		250	24.5	40.3
10P(34)	80.33		205	22.5	1.1

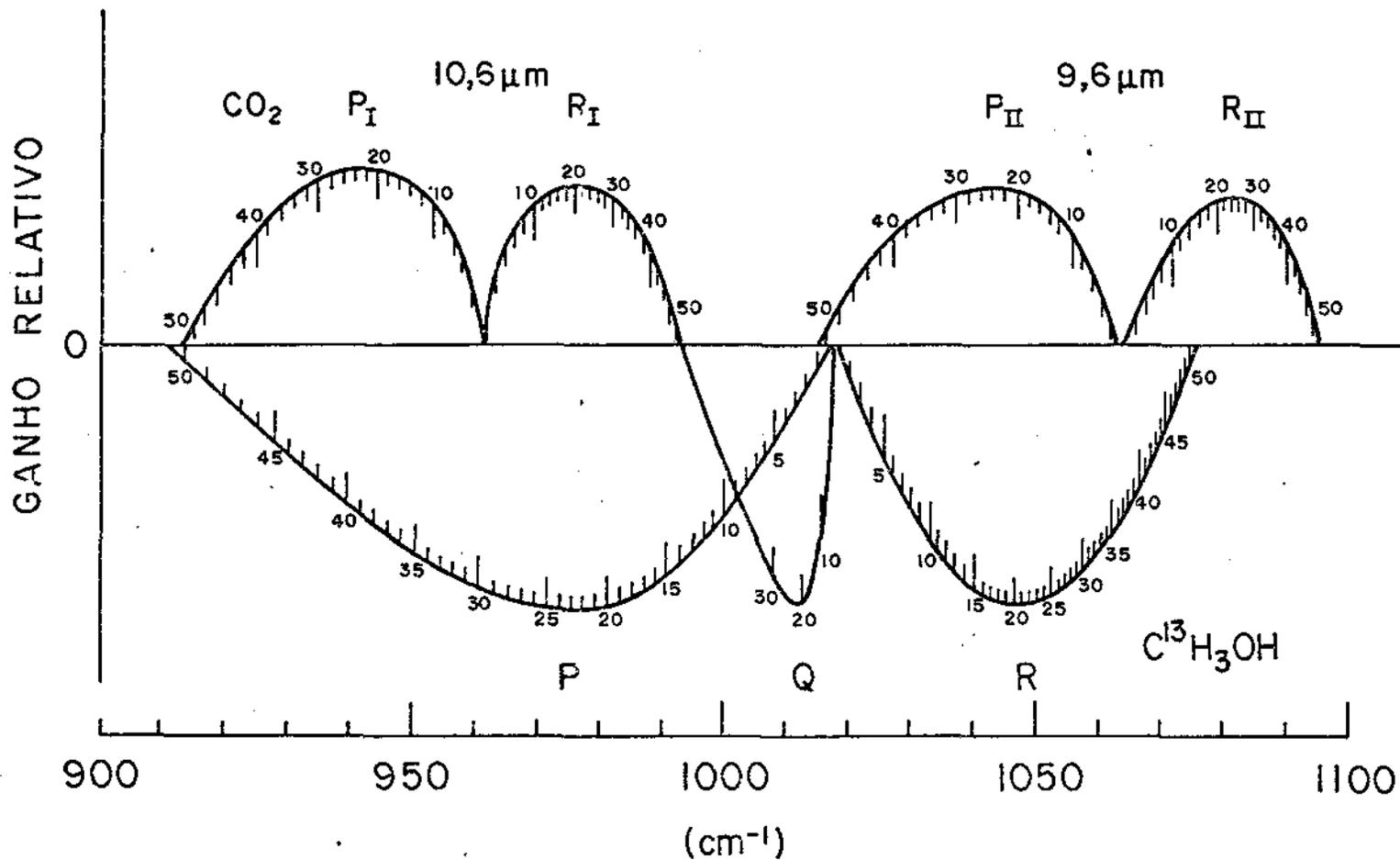


Figura 15- Superposição do espectro de emissão do laser de CO₂ com o de absorção do modo de estiramento C-O do ¹³CH₃OH (por Henningsen e Petersen /47/).

óptico de moléculas que populam essa região, que propiciariam a descoberta de um grande número de novas linhas laser IVL no $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$.

Em particular, o uso do laser de $^{13}\text{CO}_2$ para bombeio óptico através das linhas $10\text{ P}(36) \rightarrow 10\text{ P}(2)$ e $9\text{ R}(2) \rightarrow 9\text{ R}(22)$, cobriria toda a região de $990 \rightarrow 1030\text{ cm}^{-1}$, exatamente onde se encontra a banda de absorção Q(J) do modo de estiramento C-O do $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$.

A análise da tabela 7 nos mostra que das 36 novas linhas apresentadas, 3 tem comprimentos de onda menores que $100\mu\text{m}$, 1 tem acima de $500\mu\text{m}$, ficando todas as outras 32, entre 100 e $500\mu\text{m}$. Essa análise nos induz também a comentar a descoberta de duas novas linhas laser IVL que se destacam em termos de intensidade.

A primeira é a linha de $\lambda = 190.3\mu\text{m}$ bombeada pela $9\text{P}(4)$ tendo uma intensidade relativa comparável à de $118.8\mu\text{m}$ do CH_3OH e a segunda é a linha de $\lambda = 222.8\mu\text{m}$ bombeada pela $10\text{R}(2)$, tendo uma intensidade relativa 25% maior que a de 118.8 do CH_3OH . Possível explicação para que essas linhas não tenham sido observadas antes, é o fato de ambas serem bombeadas por linhas de baixo ganho da curva de ganho do laser de CO_2 , que normalmente são difíceis de oscilar. No nosso laser elas oscilam e conseguimos uma potência considerada muito boa para bombeio óptico ($\sim 15\text{ W}$) permitindo-nos a descoberta dessas novas linhas laser IVL.

B-2 ESPECTROSCOPIA DO $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ POR AÇÃO LASER IVL

Para o $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$, o problema da identificação dos níveis de energia envolvidos nas transições responsáveis pela ação laser IVL por bombeio óptico é mais complicado e os resultados já obtidos menos precisos que os para metanol normal. Isso se deve basicamente ao fato de um número muito menor de experimentos terem sido realizados com essa amostra isotopada do metanol. A não análise e utilização dessa amostra nos experimentos de microondas realizados por Lees e Baker /14/ e de absorção infravermelha por Woods /16/ tornou a determinação dos parâmetros moleculares, para o estado de vibração fundamental, difícil, bem como a falta de um experimento de espectroscopia de absorção utilizando um laser de diodo continuamente sintonizável do tipo do realizado por Satler et al para o CH_3OH /17,18/ não permitiu a associação desses dados com os obtidos por ação laser IVL por

bombeio óptico para uma determinação exata dos parâmetros moleculares do estado excitado .

O trabalho mais completo sobre essa molécula e que determina os momentos de inércia e a altura da barreira de potencial do estado fundamental é o de Gerry et al. /50/, que citam resultados não publicados de R.M. Lees, enquanto as constantes F_v e G_v são dados por Lees et al. /51/. As constantes restantes no modelo de vibração-rotação-rotação interna são de menor importância e não foram determinados. A energia de vibração do modo de estiramento C-O foi determinada por Barner e Hallan /44/ e Serralach et al. /28/ .

Em 1979, Henningsen et al. /48/ realizaram um experimento para descoberta e medida em frequência (portanto com uma precisão de 10^{-7} /39/) de novas linhas laser IVL por bombeio óptico nessas moléculas. Pela análise desses dados, determinaram os valores dos momentos de inércia I_b , I_c , I_{ab} e da altura da barreira de potencial para o modo de estiramento C-O. Tomando esses valores, com os obtidos por Gerry et al. /50/ e Lees et al. /51/ para o estado fundamental, com todos os outros termos no modelo teórico tomados como os mesmos do estado fundamental do CH_3OH , Henningsen et al /48/ conseguiram a identificação completa de 20 linhas laser IVL .

Para nossa análise, usamos esses mesmos parâmetros que são dados na tabela 8, para obter os autovalores de energia da equação 24, que nos dão também um parâmetro de assimetria de $X = -0.983$ para o $^{13}CH_3OH$ no estado fundamental; essa tabela é dada / no trabalho de Henningsen e Petersen /5/. Como no caso do capítulo IV-A, na tabela 9 apresentamos os autovalores de energia dos estados de rotação interna ($n=0$ e $n=1$) e de $w(n, \tau, K)$ para $K \leq 10$ nos estados de vibração fundamental e no modo de estiramento C-O. As linhas para as quais as correspondentes transições laser IVL tem a identificação completa de seus números quânticos, satisfazendo as apropriadas regras de seleção apresentadas no capítulo II, estão na tabela 10, e perfazem o número total de 10.

É interessante notar que desse número, 9 são identificações de linhas observadas neste trabalho, enquanto 1 foi observada pela primeira vez por Henningsen et al. /48/.

Como conclusão temos que o número total de transições laser IVL identificadas até aqui é de 30. Além disso, das 76 linhas laser IVL obtidas, 63 caem dentro do intervalo de 950

Tabela 8- Parâmetros moleculares do $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$, utilizados nos cálculos dos autovalores de energia.

	EST: FUND.	ESTIRAMENTO C-O	UNIDADES
Ib	34,8622	35,2553	
Ic	36,1608	36,6382	
Iab	-0,123		$\text{g cm}^2 \cdot 10^{40}$
Ia1	1,2528		
Ia2	5,3331	5,3874	
ν_3	372,6	386,8	
ν_6	-0,52		
D_{KK}	$0,38 \times 10^4$		
k_1	$-0,48 \times 10^4$		
k_2	$-18,41 \times 10^4$		
k_3	$-53,73 \times 10^4$		
k_4	$-85,50 \times 10^4$		
k_5	$132,07 \times 10^4$		cm^{-1}
k_6	$67,85 \times 10^4$		
k_7	0		
F_v	$-2,323 \times 10^3$		
G_v	$-1,127 \times 10^4$		
L_v	$-2,26 \times 10^6$		
D_{JK}	$9,54 \times 10^6$		
D_{JJ}	$1,6345 \times 10^6$		
μ_a	2,952		
μ_b	4,80		$\text{cm} \cdot 10^{30}$

Tabela 9- Autovalores de energia de rotação interna
($n=0,1$) e $w(n,\Upsilon,K)$ para o $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$.

(estado vibracional fundamental)

Υ	K	E(n, Υ ,K)	w(n, Υ ,K)
Simetria E ₁			
3	0	137,2287	136,8815
2	1	139,2910	142,4050
1	2	129,8032	143,3064
3	3	130,2443	161,0858
2	4	139,7060	194,7605
1	5	136,6122	222,8120
3	6	128,3629	252,7222
2	7	132,9260	302,2736
1	8	140,7601	361,8448
3	9	133,4710	413,4644
2	10	128,2412	474,0943
Simetria E ₂			
2	0	137,2287	136,8815
1	1	128,5558	131,6666
3	2	1132,3166	145,8321
2	3	140,6870	171,5009
1	4	134,1128	189,1668
3	5	128,1544	214,4245
2	6	135,4149	259,7392
1	7	140,3122	309,5241
3	8	131,1797	352,4139
2	9	129,1052	409,2314
1	10	138,3731	483,9706
Simetria A			
1	0	128,1254	127,7715
3	1	134,7630	137,8824
2	2	140,5369	154,0379
1	3	131,7328	162,5524
3	4	128,8038	183,8986
2	5	137,8182	224,0432
1	6	138,8207	263,0730
3	7	129,4082	298,7599
2	8	130,7282	352,0140
1	9	140,0595	419,9385
3	10	135,9764	481,5941

(estado vibracional fundamental)

n=1

γ	K	E(n, γ , K)	w(n, γ , K)
Simetria E ₁			
3	0	336,9396	336,3515
2	1	327,1360	330,0456
1	2	392,5693	405,3949
3	3	387,2719	417,7822
2	4	325,3054	380,3773
1	5	340,1368	426,1384
3	6	416,7735	539,7609
2	7	363,0371	532,5204
1	8	320,8390	542,4935
3	9	359,1206	638,6772
2	10	419,8677	764,6121
Simetria E ₂			
2	0	336,9396	336,3515
1	1	412,4417	414,7558
3	2	367,7244	380,9568
2	3	321,1407	351,8866
1	4	354,7918	409,4508
3	5	422,3090	507,6222
2	6	346,7781	471,2417
1	7	322,7062	492,2249
3	8	377,5914	597,9632
2	9	402,4595	682,3428
1	10	331,3446	677,8721
Simetria A			
1	0	423,1788	421,9411
3	1	350,6737	353,5307
2	2	321,7640	335,1192
1	3	372,5820	402,8507
3	4	407,5955	462,2093
2	5	334,0057	420,3233
1	6	329,2638	453,5566
3	7	397,8858	566,0362
2	8	382,0434	603,3737
1	9	323,7791	604,4474
3	10	343,5873	689,2719

(estiramento C-O)

n=0

γ	K	E(n, γ , K)	w(n, γ , K)
Simetria E ₁			
3	0	139,8633	139,5114
2	1	141,7724	144,8566
1	2	132,8582	146,2541
3	3	133,3418	163,9482
2	4	142,2162	196,8598
1	5	139,1942	224,7540
3	6	131,4913	254,9265
2	7	135,9586	304,0505
1	8	143,1554	362,6124
3	9	136,1722	414,1002
2	10	131,4420	474,7360

Simetria E₂

2	0	139,8633	139,5114
1	1	131,6962	134,7760
3	2	135,2909	148,6992
2	3	143,0915	173,6728
1	4	136,8680	191,5098
3	5	131,3318	216,9582
2	6	138,2819	261,6836
1	7	142,6791	310,6442
3	8	134,0564	353,6552
2	9	132,3130	410,3648
1	10	141,0866	484,1337

Simetria A

1	0	131,2949	130,9356
3	1	137,5745	140,6634
2	2	142,9316	156,3270
1	3	134,5543	165,2394
3	4	131,9709	186,6517
2	5	140,4977	226,0818
1	6	141,2595	264,5938
3	7	132,4331	300,5299
2	8	133,8787	353,5247
1	9	142,5820	420,3987
3	10	138,5014	481,5746

(estiramento C-O)

n=1

γ	K	E(n, γ , K)	w(n, γ , K)
Simetria E ₁			
3	0	345,3046	344,6985
2	1	335,7876	338,6538
1	2	400,0149	412,7173
3	3	394,0462	424,3058
2	4	333,7350	388,3805
1	5	348,9487	434,2898
3	6	423,6280	545,6956
2	7	369,8569	538,0751
1	8	329,5599	549,5566
3	9	368,2558	645,7061
2	10	424,8612	767,1055
Simetria E ₂			
2	0	345,3046	344,6985
1	1	418,9748	421,2442
3	2	375,1411	388,2525
2	3	329,8370	360,3349
1	4	363,3002	417,5294
3	5	427,8248	512,5028
2	6	354,2322	477,7613
1	7	331,6497	499,8929
3	8	386,3449	605,0474
2	9	407,8276	685,6346
1	10	339,0711	683,0321
Simetria A			
1	0	428,8918	427,6417
3	1	358,6195	361,4328
2	2	330,5349	343,7698
1	3	380,6473	410,6653
3	4	413,5969	467,7794
2	5	342,0073	427,6698
1	6	338,2301	461,5803
3	7	405,9819	572,8531
2	8	388,1581	607,8410
1	9	332,0825	610,6626

Tabela 10- Identificação de novas linhas laser IVL do $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$.

Nº	CO ₂ Pump line	Pump Frequency (cm ⁻¹)	Calculated Frequency (cm ⁻¹)	$ \Delta E $ (cm ⁻¹)	Absorbing Transition n, Υ , K, J → J'	Measured Emission Frequency (cm ⁻¹)	Calculated Emission Frequency (cm ⁻¹)	$ \Delta E $ (cm ⁻¹)	Emitting Transition n, Υ , K, J → n', Υ' , K', J'
	9P								
01	4	1060.5707	1060.5666	.0041	0,1,10,33→34	52.54	52.5732	0.0332	0,1,10,34→0,1,10,33
02	20	1046.8542	1046.8620	.0078	0,2,4,18→19	32.52	32.6998	0.1798	0,2,4,19→0,3,3,19
03	26	1041.2791	1041.2328	.0463	1,1,4,9→10	40.15	40.1480	0.0020	1,1,4,10→1,2,3,11
04	30	1037.4341	1037.3658	.0683	0,1,10,12→13	20.15	20.186	0.036	0,1,10,13→0,1,10,12
05	36	1031.4774	1031.5188	.0414	0,3,5,6→7	12.75	13.0015	0.2515	0,3,5,7→0,1,4,8
	10R								
06	40	987.6202	987.5945	.0257	0,3,6,19 18	29.89	30,1392	0.2492	0,3,6,18→0,1,5,18
07	36	985.4883	985.4883	.0000	0,2,5,20 19	29.42	29.5104	0.0904	0,2,5,19→0,2,5,18
08	18	974.6219	974.541	.0809	1,3,9,28 27	95.07	95,1328	0.0628	1,3,9,27→1,1,8,27
09			974.6752	.0533	0,1,7,25 24	37.23	37.2204	0.0096	0,1,7,24→0,1,7,23
10	02	963.2631	963.2222	.0409	0,3,10,30 29	44.88	44.8822	0.0022	0,3,10,29→0,3,10,28

a 1065.0cm^{-1} correspondente ao modo de estiramento C-O, e, então temos como consequência que 46.0% das linhas laser IVL para a molécula de $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ são completamente identificadas.

C - CD₃OH

Neste ítem apresentaremos os resultados que consideramos os mais interessantes deste trabalho, quer do ponto de vista experimental pela descoberta de 69 novas linhas laser IVL e elucidação de dúvidas pré-existentes em relação à maioria das linhas conhecidas, como do ponto de vista teórico, pela originalidade da interpretação dos dados experimentais apresentada por nós, que permitiu a identificação completa dos números quânticos correspondentes aos níveis de energia associados a 52 transições laser IVL.

C-1- NOVAS, E VELHAS, LINHAS LASER IVL NO CD₃OH

Dyubko et al. /52/, explorando a idéia que todas as espécies isotopadas do metanol tem a frequência do modo de estiramento C-O dentro da banda de emissão do laser de CO₂, e por isso mesmo serem todas fortes candidatas a emissão laser IVL quando bombeadas por essa fonte óptica, utilizaram em 1975, pela primeira vez, CD₃OH como meio ativo para descoberta de novas linhas laser IVL. Como resultado obtiveram 70 linhas laser IVL, se constituindo até hoje no trabalho mais prolífico na geração de radiação estimulada por bombeio óptico nessa molécula. Como característica desse trabalho, nota-se (vide tabela 11) que quase a totalidade dos comprimentos de onda medidos são longos (apenas 3 têm $\lambda \leq 250 \mu m$) e que não se menciona o grau de pureza da amostra utilizada.

Num trabalho posterior realizado por Danielewicz e Weizz /53/ em 1978, foram encontradas 21 novas linhas laser IVL sendo neste caso, quase todas de comprimentos de onda curtas (apenas 3 com $\lambda \geq 250 \mu m$). Outro fato de relevância é que nesse trabalho as moléculas foram bombeadas somente pelas linhas de emissão da banda de $10 \mu m$ (10R e 10P) do laser de CO₂, e apenas 6 das 29 linhas obtidas por Dyubko et al. foram observadas por Danielewicz e Weiss. Estes fatos aliados ao alto grau de pureza da amostra utilizada, fizeram com que dúvidas em relação às linhas observadas por Dyubko et al. começassem a surgir. A partir daí outras linhas foram obtidas por outros pesquisadores, não mencionando a observação das 70 linhas originais, fortalecendo a existência de dúvidas. Até julho de 1984, o número total de linhas laser IVL observadas no CD₃OH era de 115, e podiam ser en-

contradas no artigo de revisão de Kon et al. /6/ junto com suas respectivas referências .

A elucidação dessas dúvidas e a procura de novas linhas laser IVL em CD_3OH foram a motivação e principal objetivo do trabalho experimental de revisão com essa molécula, realizado por nós nesta tese. A amostra utilizada foi da "Merck Sharp & Dohme - Canada", com uma pureza nominal de 99% de Deutério, e o bombeio óptico foi feito com todas as linhas de emissão do laser de CO_2 . Na tabela 12 apresentamos todas as linhas de emissão laser IVL obtidas por bombeio óptico com laser de CO_2 c.w. em CD_3OH . Ela inclui todas as linhas dadas por Kon et al. /6/, as dos últimos trabalhos que tomamos conhecimento, que são os de Sigg et al. /54/ publicado em junho de 84 e o de Saykally et al. /55/, que está sendo submetido à publicação, e mais as novas linhas obtidas por nós. Isso totaliza um número de 211 linhas laser IVL em CD_3OH . A tabela dá a linha de bombeio, o comprimento de onda de emissão, polarização e intensidades relativas, pressão ótima de trabalho e potência do laser de CO_2 para as observadas por nós, e comprimentos de onda e polarização (quando medida) para as demais, além das referências correspondentes aos trabalhos em que as linhas foram observadas .

Como comentários importantes sobre esta tabela enumeramos :

1º Do número total de 211 linhas observadas até hoje, nós observamos um número total de 135, sendo 66 de trabalhos anteriores. A maioria das 76 linhas não observadas são linhas ou de baixo comprimento de onda ($\lambda < 100\mu m$) para as quais a janela de quartzo na saída da cavidade IVL corta a intensidade, ou linhas com intensidades muito baixas .

2º Do número total de 70 linhas observadas no trabalho original de Dyubko et al. /52/, 48 foram observadas por nós. As que não foram observadas são as de menor intensidade e quase sempre de longos comprimentos de onda. Esses fatos elucidam de forma quase completa as dúvidas pré-existentes com relação à existência dessas linhas .

3º Do número total de 135 linhas observadas por nós 69 são linhas observadas pela primeira vez e, portanto, novas fontes de radiação coerente no IVL. O intervalo coberto por essas linhas é de $54.7\mu m$ até $3030.0\mu m$, com quatro linhas de comprimentos de onda menores que $100\mu m$, 54 linhas com comprimentos de onda entre 100 e $500\mu m$, e onze linhas com comprimentos de

onda acima de $500\mu m$.

4º A linha de $54.7\mu m$ foi conseguida pelo bombeio óptico com a linha 10R(18) do laser de CO_2 , sendo a linha de menor comprimento de onda observada com nosso sistema. Isso nos sugere que essa linha deve ter uma intensidade bastante alta, visto que nessa região a janela de quartzo na saída da cavidade IVL deve cortar intensidades relativas consideradas altas (~ 100).

5º A linha de $3030.0\mu m$ foi conseguida pelo bombeio óptico com a linha 10R(36) do laser de CO_2 , e se constitui no maior comprimento de onda laser conseguido por bombeio óptico, até hoje. Essa linha é muito importante, visto que abre possibilidades de experimentos particulares em física, antes não possíveis pela falta de fontes ópticas coerentes nessa região do espectro eletromagnético. Em particular a aplicação dessa linha em física de plasmas será discutida por nós em detalhes no Capítulo V.

6º Em termos de intensidades, apenas 13 das 135 linhas observadas por nós, podem ser consideradas fortes, com intensidades relativas acima de 60. Em particular as 3 linhas mais intensas são as de $\lambda = 253.7\mu m$ bombeada pela 10R(36), com uma intensidade relativa de 154.0 e que foi observada em dois outros trabalhos além deste, a de $\lambda = 198.8\mu m$ bombeada pela 9P(40), com uma intensidade relativa de 152.7 e que também foi observada em outro trabalho, e a linha de $225.0\mu m$ bombeada pela 9R(46), tendo uma intensidade relativa de 120. Esta linha é uma das novas linhas apresentadas por nós, e o fato dela ainda não ter sido observada pode ser explicado pelo mesmo argumento apresentado por nós no Capítulo IV-B, ou seja, pelo fato dela ser bombeada opticamente por uma linha de baixo ganho do laser de CO_2 9R(46) e que é, normalmente muito difícil de oscilar. No nosso caso, ela oscila e tem uma potência de ~ 5.0 W, que é suficiente para promover a necessária inversão de população.

Outra linha interessante, é a de $1930.3\mu m$ bombeada pela 10R(36) e prevista por Weber and Maker /46/, que tem uma intensidade relativa de 92.5, que, pelo seu comprimento de onda ser aproximadamente 16 vezes maior que o da $118.8\mu m$ do CH_3OH , pode ser considerada como um fator dessa ordem mais eficiente que essa linha do metanol. Uma possível explicação para esse fato será dada no item b deste capítulo.

7º A não observação por parte de Danielewics and Weiss /53/ da maioria das linhas obtidas por Dyubko et al. /52/,

Tabela 11- Linhas laser IVL do CD_3OH , como apresentadas por Dyubko et al. /52/.

TABLE 1

λ CO ₂ -laser, μ	λ , submillimeter radiation, μ	P, submillimeter radiation, mV	Relative polarization
	353	0.2	11
9,254	299	0.02	11
9,341	184	0.2	11
9,305	352	1.0	11
	553	4.5	11
9,293	321	0.04	11
	472	0.03	11
9,282	297	0.15	11
9,271	968	0.15	11
9,260	583	0.9	11
	483	0.5	11
9,239	277	0.15	11
	745	0.08	11
	370	2.0	11
9,229	352	0.1	11
9,210	336	0.02	11
	554	0.6	11
9,200	409	0.05	11
	232	0.4	11
9,157	407	0.2	11
9,443	680	0.02	11
	222	0.1	11
9,458	508	0.1	11
	711	0.15	11
9,473	695	1.5	11
9,488	1100	0.2	11
9,503	268	0.1	11
9,519	386	0.5	11
	480	0.03	11
9,535	485	0.2	11
9,552	266	0.25	11
	422	0.5	11
9,569	551	0.3	11
9,586	701	0.4	11
	1146	0.1	11
9,621	370	0.2	11
9,639	355	0.01	11
	774	0.01	11
9,657	350	0.4	11
	410	0.2	11
9,733	285	0.3	11
10,333	553	2.2	11
	648	0.9	11
10,303	412	0.1	11
10,288	267	0.09	11
10,274	599	0.1	11
10,260	495	0.5	11
	857	6.2	11
10,246	1290	0.1	11
10,230	278	0.15	11
10,194	310	0.6	11
	398	0.5	11
10,182	376	0.1	11
	351	0.1	11
10,170	421	0.5	11
10,158	265	0.6	11
	297	0.5	11
	685	0.8	11
10,147	420	3.8	11
	646	1.3	11
	703	1.2	11
10,571	287	4.4	11
	760	0.07	11
10,591	309	0.05	11
	722	0.05	11
10,611	260	0.9	11
10,632	286	2.3	11
10,653	483	0.1	11
10,674	276	0.8	11
10,835	517	0.15	11

Tabela 12- Linhas laser IVL do CD_3OH , incluindo as 069
 novas obtidas neste trabalho.

CO_2 Pump Line	CD_3OH Laser Line $\lambda(\mu m)$	Relat. Polar.	Pres. (mT)	CO_2 Pump Power (W)	CD_3OH Relat. Power (W)	REF
9R(46)	225.0		160	4.5	120.6	5
9R(44)	232.1		160	7.0	63.4	1,5
	407.0					1
9R(34)	48.6					7
	52.9					3
	60.8					3
	407.9		70	15.0	2.7	1,5
	553.0		140	15.0	3.7	1,5
9R(32)	151.3		80	15.0	3.3	5
	336.5		60	15.0	1.3	1,5
	351.4		60	15.0	3.3	1,5
9R(28)	42.6					7
	44.3					7
	49.8					4
	159,6		120	23.5	69.3	3,4,5
	181.8		120	23.5	48.3	4,5
	370.8		100	23.5	50.4	1,5
	745.0					1
9R(26)	276.6		150	24.0	8.2	1,5
	482.75		80	24.0	20.5	1,5
9R(24)	226.9		60	23.5	0.9	5
	252.3		170	23.5	0.2	5
9R(22)	351.4		90	22.5	6.1	5
	386.9		80	22.5	6.6	5
	583.3		100	22.5	30.7	1,5

CO ₂	CD ₃ OH	Relat.	Pres.	CO ₂	CD ₃ OH	REF
Pump	Laser	Polar.	(mT)	Pump	Relat.	
Line	Line			Power	Power	
	λ(μm)			(W)	(W)	
9R(20)	31.1					7
	297.1		90	22.0	10.1	1,5
	968.0					1
9R(18)	158.9		80	23.0	1.1	5
	321.0					1
	472.4		60	23.5	0.6	1,5
9R(16)	551.9		100	23.0	25.8	1,5
9R(14)	120.3		155	22.5	61.4	4,5
	179.0					3,
	182.6		180	22.5	63.6	5,6
	236.0					3
	346.0					3
	352.1		100	22.5	48.3	1,5
9R(10)	140.0		65	20.0	0.3	5
9R(8)	184.0					1
	299.0					1
9R(6)	48.7					7
	56.5					7
	136.5		180	18.5	3.7	5
	352.3		160	18.5	26.6	1,5
9P(4)	250.1		150	10.0	3.0	5
9P(6)	225.8		90	16.5	18.0	1,5
	509.5		80	18.0	0.8	1,5
	680.0					1
	711.0					1
	812.6		70	18.0	1.2	5

CO ₂	CD ₃ OH	Relat.	Pres.	CO ₂	CD ₃ OH	REF
Pump Line	Laser Line λ(μm)	Polar.	(mT)	Pump Power (W)	Relat. Power (W)	
9P(8)	145.7		160	15,5	54.1	5
	221.9		190	18.0	93.2	1,3,5
9P(10)	706.6		60	21.5	1.4	5
9P(12)	143.8		100	21.5	3.7	5
	690.0		80	22.5	4.3	1,5
	1092.8		75	22.5	1.8	1,5
9P(14)	133.7		130	15.0	31.6	5
	265.3		95	23.0	15.0	1,5
9P(16)	386.6		95	14.5	12.2	1,5
	480.0					1
9P(18)	82.7		180	17.0	18.6	5
	455.6		80	17.0	7.0	1,5
9P(20)	225.0		180	18.5	106.7	5
	258.0					4
	266.0		150	14.5	36.0	1,5
	422.0					1
9P(22)	109.1		100	24.0	3.4	5
	550.2		60	24.0	2.5	1,5
9P(24)	37.1					7
	337.5		120	23.0	1.7	5
	701.5		70	23.0	1.2	1,5
	1146.00					1
9P(28)	47.1					7
	54.1					7

CO ₂	CD ₃ OH	Relat.	Pres.	CO ₂	CD ₃ OH	REF
Pump	Laser	Polar.	(mT)	Pump	Relat.	
Line	Line			Power	Power	
	λ(μm)			(W)	(W)	
	87.9		180	18.0	11.6	5
	362.8		120	17.0	9.3	1,5
	435.0					3
9P(30)	30.7					7
	177.4		180	18.0	1.6	5
	385.7		60	18.0	1.1	1,5
	774.0					1
9P(32)	350.5		150	20.0	43.9	1,5
	410.0					1
9P(34)	27.7					7
	336.8		90	14.5	0.7	5
9P(36)	189.96		150	15.5	98.2	5
9P(38)	42.5					7
	118.8		170	13.0	8.7	5
9P(40)	198.8		180	12.0	152.7	3,5
	284.3		150	12.0	51.4	1,5
9P(48)	116.5		200	7.0	14.1	5
	312.9		80	7.0	1.8	5
10R(38)	34.2					7
	122.36		150	13.5	10.8	5
	253.8		100	13.5	25.5	5
	418.1		100	13.5	31.7	5
10R(36)	253.7		200	18.0	154.0	2,4,5
	418.7		200	18.0	36.7	1,5

CO ₂	CD ₃ OH	Relat.	Pres.	CO ₂	CD ₃ OH	REF
Pump	Laser	Polar.	(mT)	Pump	Relat.	
Line	Line			Power	Power	
	λ(μm)			(W)	(W)	
	646.0					1
	703.0					1
	1676.0		100	20.5	28.9	5
	1930.3		160	15.0	93.5	5
	3030.0		160	15.0	9.9	5
10R(34)	34.1					7
	37.6					2
	42.5					7
	50.1					7
	102.6					2
	112.3					2
	128.15		190	20.5	0.9	5
	128.7					2
	181.2		200	21.0	0.9	2,5
	191.5		190	20.5	1.0	2,5
	265.0		150	21.0	0.8	1,5
	265.1		150	21.0	0.9	2,5
	297.0					1
	386.4		65	18.5	0.3	5
	431.4		150	20.0	0.3	5
	477.3		120	20.0	0.2	5
	498.0					2
	684.5		130	19.5	0.03	1,5
10R(32)	83.9		150	15.0	4.5	4,5
	132.6					6
	380.8		18	15.0	45.1	5

CO ₂	CD ₃ OH	Relat.	Pres.	CO ₂	CD ₃ OH	REF
Pump	Laser	Polar.	(mT)	Pump	Relat.	
Line	Line			Power	Power	
	λ (μm)			(W)	(W)	
	420.3		180	15.0	45.5	1,5
10R(30)	56.7					7
	67.7		150	15.0	1.2	5,6,
	337.3		150	15.0	22.3	1,5
	351.2		120	15.0	36.6	1,5
10R(28)	308.5		150	19.0	26.2	1,5
	396.4		150	19.0	16.0	1,5
10R(24)	61.7					7
	70.6					4
	276.9		160	19.0	76.4	1,5
10R(22)	135.4		180	19.0	5.2	5
	286.2		150	19.0	11.1	5
10R(20)	52.8					7
	55.4					4
	452.9		60	25.5	0.4	5
	858.3		75	16.0	1.4	1,5
	1290.0					1
10R(18)	41.8					2
	43.9					2
	54.7		80	17.0	0.08	5
	219.0					2
	520.3		60	17.0	39.2	5
	699.0		80	17.0	42.5	5
	862.0		170	18.0	2.5	2,5

CO ₂	CD ₃ OH	Relat.	Pres.	CO ₂	CD ₃ OH	REF
Pump	Laser	Polar.	(mT)	Pump	Relat.	
Line	Line			Power	Power	
	λ (μm)			(W)	(W)	
	988.1		80	17.0	9.8	5
10R(16)	81.6		200	20.0	5.3	2,5
	86.4					2
	150.8		160	20.0	2.1	5
	599.0					1
10R(14)	68.1					4
	136.6					6
	185.0		160	16.5	7.7	5
	268.6		190	16.5	14.6	1,5
	388.0		190	16.5	52.8	5
10R(12)	412.0					1
10R(08)	41.5					2
	44.8					7
	71.0					2
	554.0		140	15.0	12.2	1,5
	610.3		100	15.0	2.8	5
	648.0					1
10R(6)	593.1		90	14.0	1.4	5
10R(4)	255.2		100	15.0	0.5	5
10P(4)	127.3		170	13.5	0.2	5
10P(6)	84.5		160	18.5	0.1	5
10P(8)	196.6		200	20.0	7.6	5
10P(10)	108.7		200	21.0	2.7	5

CO ₂	CD ₃ OH	Relat.	Pres.	CO ₂	CD ₃ OH	REF
Pump	Laser	Polar.	(mT)	Pump	Relat.	
Line	Line			Power	Power	
	λ(μm)			(W)	(W)	
10P(12)	219.0		90	20.0	0.2	5
	253.1		90	20.0	0.1	5
10P(14)	103.0		180	22.0	0.6	5
10P(16)	203.55		110	21.0	0.4	5
10P(18)	144.0		200	24.0	1.8	2,4,5
	288.0		180	23.0	88.5	1,2,4,5
	290.0		190	24.0	93.5	2,5
	760.0					1
10P(20)	87.8		200	24.5	0.2	5
	310.7		130	23.0	10.7	1,5
	433.6		130	23.0	14.3	5
	722.0					1
10P(22)	34.8					2
	40.1					2
	259.0		200	25.0	0.8	1,2,5
10P(24)	237.1		140	19.0	7.3	2,5
	287.0		140	19.0	43.1	1,2,4,5
	524.6		185	19.0	17.2	5
10P(26)	35.7					7
	482.75		80	20.0	1.1	1,5
10P(28)	188.96		150	19.0	22.8	5
	276.6		160	19.0	46.4	1,5
	598.6		180	19.0	3.7	5
10P(32)	76.1					2

CO ₂ Pump Line	CD ₃ OH Laser Line λ(μm)	Relat. Polar.	Pres. (mT)	CO ₂ Pump Power (W)	CD ₃ OH Relat. Power (W)	REF
	148.0		190	19.0	16.5	5
	215.10		220	19.0	76.0	5,6
	329.53		160	19.0	30.0	5
10P(36)	205.8		220	18.0	79.3	5
	215.6		220	18.0	76.0	5
10P(40)	231.1		130	18.0	2.5	5
	234.8		80	18.0	2.0	5
10P(42)	188.4		150	16.5	6.1	5,6
	516.5		130	16.5	29.9	1,5

REFERENCES

(Of CD₃OH Laser Lines)

- 1-Dyubko S.F., Svich V.A., Fesenko L.D., (1975) Radiofisika 18, 1434
- 2-Danielewicz E.J., Weiss C.O., (1978) IEEE Q.Eletr.QE 14,458
- 3-Grinda M., Weiss C.D., (1978) Opt.Comm. 26,91.
- 4-Yoshida T., Yoshihara T., Sakai K., Fujita S., Infrared Physics 22,293.
- 5-This Work
- 6-R.J.Saykally, K.M.Evenson, D.A.Jennings, F.R.Petersen and A.Scalabrin: Submitted to Optics Letters
- 7-H.Sigg, H.J.A.Bluysen and P.Wider, IEEE Journal of Quantum Electronics, Vol.QE-20 n° 6, 616 (1984).

e a não observação por estes de linhas de baixos comprimentos de onda, se deve basicamente, segundo crêmos, pelo tipo de cavidade IVL e acoplamento da radiação IVL para fora da mesma por parte de cada um deles. Enquanto Dyubko et al. usavam uma cavidade de 10 cm de diâmetro, que permite a oscilação de linhas com longos comprimentos de onda, usando em orifício fora do centro no espelho de entrada da radiação do laser de CO_2 para a saída da radiação IVL, Danielewicz e Weiss usavam uma cavidade de 2.5 cm de diâmetro, favorecendo a oscilação de linhas com pequenos comprimentos de onda e usando o mesmo tipo de acoplamento da radiação IVL de Dyubko et al. Em nosso caso, o sucesso na observação de comprimento de onda tanto pequenos como longos, se deve ao fato de usarmos uma cavidade IVL com um diâmetro razoavelmente grande (7.5 cm) e principalmente ao tipo de acoplamento da radiação IVL com o exterior, como proposto por Scalabrin e Evenson /56/ e discutido no capítulo III, que permite o selecionamento, de determinado comprimento através da variação dos parâmetros, tais como a posição do espelho de acoplamento, diafragmas e absorvedores calibrados. Além disso, a potência do laser de CO_2 utilizado por nós é muito maior que a do usado por Dyubko et al., o que nos permite a observação de novas linhas laser IVL com grandes comprimentos de onda.

89 Outro fato importante é a elucidação, para a maior parte das linhas vistas por Dyubko et al., da linha de bombeio do CO_2 . A tabela construída nesse trabalho é muito dúbia em relação a quais linhas IVL são obtidas pela correspondente linha de bombeio do CO_2 . Isso gerou uma errônea interpretação dessa tabela e conseqüente atribuição errada da linha de bombeio para muitas linhas na tabela geral das linhas laser IVL em CD_3OH apresentada no artigo de revisão de Kon et al. /6/.

C-2- ESPECTROSCOPIA DO CD_3OH POR AÇÃO LASER IVL

A identificação dos níveis de energia associados às transições laser IVL para a molécula de CD_3OH também é um problema atual e com inúmeras dúvidas. Prova disso é que das 115 linhas laser IVL obtidas até o artigo de Kon et al. /6/, apenas 6 têm os números quânticos associados a essas transições completamente determinados. Isso não obstante a existência de trabalhos de espectroscopia de absorção infravermelho do modo de estiramento C-O dessa molécula, realizados com um espectrômetro de

alta resolução por Woods /16/ e também com lasers de diodo continuamente sintonizados, por Weber e Maker /46,57/ que permitem a obtenção de dados espectroscópicos com uma resolução Doppler.

Uma razão para esse pequeno número de linhas identificadas, se deve à não coincidência quase que total, entre as frequências das linhas de emissão do laser de CO_2 e as linhas de absorção do modo de estiramento C-O, obtidas numericamente e experimentalmente, através do espectro de absorção infravermelho desse modo, para o CD_3OH . Esse espectro foi obtido pela primeira vez por Woods/16/ apresentando uma estrutura de ramos P, Q e R(J) de uma banda paralela, com as linhas dos ramos P; R(J) sendo estreitas comparadas às do CH_3OH , e tendo seus valores de J determinados, bem como a constante de rotação efetiva para os estados de vibração fundamental e do estiramento C-O, além da energia de vibração para esse modo.

Contudo, a diferença mais marcante desse espectro em relação ao do CH_3OH , e que exploraremos em maior detalhes mais à frente, é a observação de uma segunda banda de absorção, sendo mais fraca e levemente deslocada em frequência, em relação aos picos correspondentes à forte banda de absorção associada ao estiramento C-O. Woods atribuiu a existência dessa banda, a moléculas que populam termicamente o primeiro nível excitado do modo de rotação interna ($n=1$). Ele determinou, também para essa banda os valores do número quântico J para os ramos P e R(J), a constante de rotação efetiva para os dois estados de vibração e a energia vibracional do modo de estiramento C-O.

Cálculos numéricos dos autovalores de energia correspondentes a essas duas bandas, chamadas de série forte e fraca, também foram realizados por Woods e são apresentados nas tabelas 13 e 14 junto com os parâmetros moleculares utilizados, e na figura 16 apresentamos o espectro de absorção infravermelho como anunciado por ele.

A partir de então, ninguém mais fez referência a essa banda de absorção adicional nem mesmo Weber e Maker /46/, em seu exaustivo trabalho de análise do espectro de absorção do modo C-O com resolução Doppler obtido com lasers de diodo /57/. Nesse trabalho, eles apresentaram atribuições de valores para os números quânticos dos níveis de energia de rotação interna /fundamental e da subestrutura K nos multipletos P e R de baixo J (JS7), para o modo de estiramento C-O.

Esses dados, associados aos parâmetros molecula -

Tabela 14- Autovalores de energia e parâmetros moleculares, como apresentados por Woods /16/, para a série fraca.

The image shows a table with multiple columns and rows of data. The text is extremely faint and difficult to read. At the top, there are some headers that appear to be 'Energia' and 'Parâmetros'. The table contains numerical values, likely representing energy eigenvalues and molecular parameters as mentioned in the caption. The bottom of the table has some labels that correspond to the definitions provided in the text below.

B'' constante rotacional efetiva do estado fundamental

B' constante rotacional efetiva do estiramento C-O

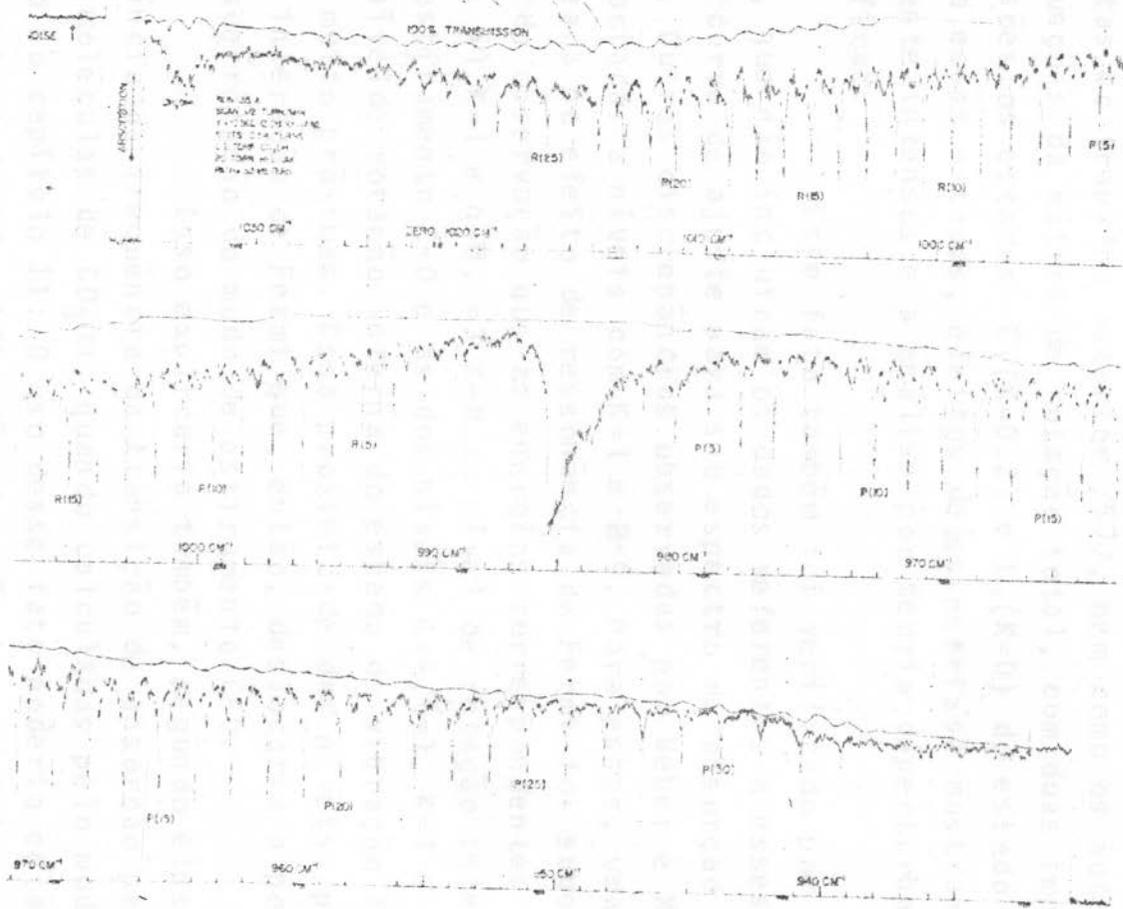


Figura 16- Espectro de absorção infravermelho do modo de estiramento C-O do CD_3OH (por Woods /16/).

res do tipo a obtidos por Lees e Baker /14/ e aos do tipo b obtidos por Kwan e Dennison /24/ para o estado de vibração fundamental e rotação interna permitiu, através de uma curva de ajuste direto do espectro experimental, a determinação de parâmetros moleculares do estado excitado do modo de estiramento C-O e fundamental de rotação interna ($n=0$).

Com esses parâmetros confirmaram as atribuições /feitas no trabalho anterior /57/, bem como os autovalores e autofunções da matriz de rotação total, com duas importantes exceções: os estados $E_1(K=0,2)$ e $E_2(K=0)$ do estado fundamental. Para esses estados, efeitos de assimetria se mostram surpreendentemente intensos e a análise por teoria de perturbação se mostra ineficaz.

Esse fato também foi verificado por Lees e Baker /14/, que não incluíram os dados referentes a esses estados em sua curva de ajuste para seu espectro de absorção por microondas. Outras discrepâncias observadas por Weber e Maker foram as associadas a níveis com $K=1$ e $8-9$. Para essas, uma explicação /baseada no efeito de ressonância de Fermi foi sugerida, a partir da observação que as energias correspondentes aos níveis de $n=0, \nu=1, K=1$ e $n=0, \nu=3, K=8$ do nível de rotação interna do modo de estiramento C-O e as dos níveis $n=4, \nu=1, K=1$ e $n=4, \nu=3, K=8$ do nível de rotação interna do estado de vibração fundamental, eram muito próximas. Essa proximidade dos níveis, possibilitaria uma interação de Fermi que, então, deslocaria a posição dos níveis de rotação do modo de estiramento C-O.

Isso explicaria também, segundo eles, a não coincidência da frequência da transição de absorção para esse modo das moléculas de CD_3OH , quando calculadas pelo modelo apresentado no capítulo II: O uso desse fato poderia então solucionar o problema da identificação dos níveis envolvidos nas transições laser IVL dessa molécula. Na verdade, o único trabalho apresentado até hoje, que conseguiu realizar identificações desse tipo de transições foi o de Kon et al. /7/ fazendo uso exatamente desse argumento.

Apesar disso, e de concordarmos com a existência de possíveis ressonâncias de Fermi que ajudariam na identificação de linhas laser IVL para o CD_3OH , cremos que isso se daria para um pequeno número de linhas associadas a níveis que satisfariam as condições para a ocorrência desse efeito. Além disso temos como crítica, para o caso particular apresentado para o

CD_3OH , que o cálculo dos autovalores de energia interna para $n=0,1,2,3,4$ foram todos feitos com os parâmetros do nível fundamental ($n=0$). Como sabemos /58/ discrepâncias de décimos de cm^{-1} podem ocorrer quando se faz essa aproximação, bem como a própria constante de rotação efetiva da molécula deve mudar para os vários níveis de rotação interna, como observado por Woods, para o caso do CD_3OH . Isso possibilitaria atribuições erradas de níveis para os quais ressonância de Fermi poderia ocorrer.

Portanto, segundo nosso ponto de vista, deve haver um fato mais forte que explicaria a não coincidência entre as frequências de absorção do modo de estiramento C-O dessa molécula e as de emissão do laser de CO_2 .

A seguir, apresentamos nossa interpretação para a dificuldade de identificações de transições laser IVL em moléculas de CD_3OH , que, se correta deve possibilitar a realização/ desse estudo para um maior número de linhas quando se usa um laser de CO_2 c.w. como fonte óptica de bombeio.

A idéia básica dessa interpretação é a seguinte : As moléculas de CD_3OH que participam da maioria das transições/ laser IVL obtidas por bombeio óptico com um laser de CO_2 c.w. são as que populam termicamente o nível de rotação interna de $n=1$, e portanto as correspondentes à série fraca de Woods, e não as do nível fundamental de $n=0$, ou da série forte.

Essa idéia vem de nossa observação que a coincidência entre as frequências de emissão do laser de CO_2 e as de absorção para o modo de estiramento C-O do CD_3OH , se dá, de maneira bastante efetiva, para linhas da série fraca de Woods. Para verificarmos a validade dessa interpretação, seguiremos os seguintes passos: 1º- Calculamos os níveis de energia para o CD_3OH usando parâmetros moleculares da série forte e fazemos todas as identificações possíveis das linhas laser IVL, e 2º- Refazemos os cálculos, utilizando agora parâmetros moleculares da série fraca, e o mesmo trabalho para as identificações. Confrontamos então os resultados para tirarmos alguma conclusão.

Para a série forte, fazemos os cálculos para $K \leq 10$ e $J \leq 35$, utilizando os parâmetros moleculares obtidos por Lees e Baker /14/ e Kwan e Dennison /24/ para o estado de vibração fundamental e, por Weber e Maker /46/ para o modo de estiramento C-O. Esses parâmetros são dados na tabela 15, e a tabela 16 dá os autovalores de energia para os níveis de rotação interna e $w(n, \gamma, K)$ associados a esses estados vibracionais.

Tabela 15- Parâmetros moleculares do CD_3OH , associados à série forte de Woods ($n=0$), e utilizados para os cálculos dos autovalores de energia dessa série.

	EST: FUND.	ESTIRAMENTO C-O	UNIDADES
Ib	42.2806	42.40559	
Ic	43.5396	43.859929	
Iab	-0.20806		$g\ cm^2 \cdot 10^{40}$
Ia1	1.252914		
Ia2	10.615989	10.6216435	
ν_3	370.25	370.21367	
ν_6	-2.27		
D_{KK}	1.0×10^5		
k_1	2.0×10^6		
k_2	-6.32×10^7		
k_3	-30.27×10^4	-39.96×10^4	
k_4	-94.06×10^4		
k_5	96.12×10^4	100.1×10^4	cm^{-1}
k_6	81.36×10^4		
k_7	0		
F_y	-1.829×10^3		
G_y	-77.64×10^6		
L_y	10.53×10^6		
D_{JK}	5.317×10^6	8.887×10^6	
D_{JJ}	0.965×10^6		

Tabela 16- Autovalores de energia de rotação interna da série forte ($n=0$) e $w(n, \Upsilon, K)$ para o CD_3OH

(estado vibracional fundamental)

Υ	K	$E(n, \Upsilon, K)$	$w(n, \Upsilon, K)$
Simetria E_1			
3	0	130,5799	129,4761
2	1	131,5205	132,1261
1	2	123,8477	129,5536
3	3	127,3751	141,6473
2	4	133,2150	159,4438
1	5	125,9047	167,4911
3	6	124,6742	185,0813
2	7	132,6105	215,1960
1	8	129,0175	237,1943
3	9	123,4507	260,7223
2	10	130,0481	299,7189
Simetria E_2			
2	0	130,5799	129,4761
1	1	123,5323	124,1110
3	2	128,4514	134,1804
2	3	132,8819	147,1545
1	4	125,0556	151,2669
3	5	125,4465	167,0586
2	6	133,0744	193,4597
1	7	127,9293	210,5008
3	8	123,6584	231,8978
2	9	131,0484	268,2776
1	10	131,0844	300,6860
Simetria A			
1	0	123,4260	122,2955
3	1	129,5379	130,1416
2	2	132,3043	138,0356
1	3	124,3614	138,6120
3	4	126,3589	152,5924
2	5	133,2807	174,8804
1	6	126,8760	187,2500
3	7	124,0710	206,6879
2	8	131,9202	240,1206
1	9	130,0879	293,1653
3	10	123,4547	293,1653

(estiramento C-O)

n=0

γ	K	E(n, γ , K)	w(n, γ , K)
Simetria E ₁			
3	0	130,5695	129,4657
2	1	131,5097	132,1175
1	2	123,8369	129,5516
3	3	127,3662	141,6582
2	4	133,2043	159,4683
1	5	125,8921	167,5335
3	6	124,6657	185,1520
2	7	132,6020	215,2954
1	8	129,0030	237,3205
3	9	123,4407	260,8905
2	10	130,0427	299,9333
Simetria E ₂			
2	0	130,5695	129,4657
1	1	123,5218	124,1027
3	2	128,4421	134,1798
2	3	132,8709	147,1632
1	4	125,0437	151,2902
3	5	125,4381	167,1052
2	6	133,0650	193,5295
1	7	127,9153	210,5946
3	8	123,6492	233,0293
2	9	131,0421	268,4493
1	10	131,0695	300,8912
Simetria A			
1	0	123,4156	122,2851
3	1	129,5280	130,1339
2	2	132,2932	138,0334
1	3	124,3502	138,6205
3	4	126,3504	152,6190
2	5	133,2705	174,9252
1	6	126,8627	187,3158
3	7	124,0622	206,7870
2	8	131,9029	240,2540
1	9	130,0731	267,4388
3	10	123,4438	293,3743

Também em nossos cálculos, notamos as discrepâncias nos autovalores de energia da molécula causados pela assimetria, para os estados $E_1(K=0,2; J \leq 10)$ e $E_2(K=0; J \leq 10)$ no modo fundamental de vibração, e então não os consideramos para efeito de identificação de níveis envolvidos nas transições laser IVL.

A análise desse cálculo, nos mostra que do total γ de 204 linhas obtidas, apenas 103 caem dentro do intervalo de energia de 925.0 a 1030.0 cm^{-1} associado ao modo de estiramento C-O com todas as outras 101 linhas (todas bombeadas pelas linhas da banda de $9 \mu\text{m}$ do laser de CO_2) estando associadas a outro modo de vibração, sendo o modo de deformação assimétrico do CD_3 . A e A' centrados em 1060.7 e 1062.9 cm^{-1} /28/, os mais prováveis.

Dessas 103 linhas, apenas 8 puderam ser completamente identificadas, estando associadas a apenas 4 linhas de bombeio. Essas identificações são mostradas na tabela 17, notando-se que das 8, 7 pertencem ao ramo de absorção Q(J) que, como já dissemos, é uma região de alta densidade de níveis e onde, portanto, a probabilidade de coincidência entre a linha de emissão do laser de CO_2 e a de absorção é maior.

Outros fatos que devemos comentar são: a identificação dos níveis envolvidos na transição laser de maior comprimento de onda obtido por bombeio óptico, que é a de $\lambda = 3030.0 \mu\text{m}$ bombeada pela 10R(36) do laser de CO_2 ; e também a dos níveis envolvidos na transição laser de $1930.3 \mu\text{m}$ bombeada também pela 10R(36). Esta linha foi prevista, como já mencionamos, por Weber e Maker /46/ e observada pela primeira vez neste trabalho. Sua alta intensidade relativa pode ser agora explicada, pelo fato de seu nível laser superior ser bombeado tanto pelo laser de CO_2 , como pelo decaimento de moléculas do nível laser superior da transição de $\lambda = 1676.0 \mu\text{m}$ bombeada também pela 10R(36), como mostrado na figura 17, que apresenta todas as transições associadas à linha de bombeio 10R(36) do laser de CO_2 .

Devemos agora refazer os cálculos com os parâmetros moleculares da série fraca, ou seja, associados à $n=1$, e tentar o maior número possível de identificações de transições/laser IVL. Pela tese de Woods temos que a energia de vibração/associada ao estiramento C-O para a série fraca é diferente da associada à série forte, bem como a constante de rotação efetiva dessas duas séries, tanto para o estado de vibração fundamental como para o modo de estiramento C-O (vide tabelas 13 e 14). Segundo nosso ponto de vista seriam esses realmente os fatos im

portantes para a não coincidência entre a frequência de bombeio do laser de CO_2 e a de absorção para a maioria das linhas associadas ao modo de estiramento C-O na molécula de CD_3OH .

Para realizarmos esse cálculo, assumimos, como feito por Kachi et al. em seu trabalho sobre espectroscopia da molécula de CH_3OD /59/, que todos os parâmetros moleculares são tomados iguais aos de $n=0$, (tanto para o estado de vibração fundamental como para o modo C-O) exceto a constante de rotação $(B+C)/2$. Para atribuímos um valor a essa constante, partimos da constante de rotação efetiva determinada por Woods, e do fato que existe uma diferença entre esses valores, e os da constante de rotação $(B+C)/2$ do estado fundamental de vibração calculada por Lees e Baker /14/ e do modo de estiramento C-O calculada por Weber e Maker /46/. Logicamente, essas diferenças se devem aos termos de perturbação que compõem a constante de rotação efetiva e que são explicitadas na expressão 26-II.

Como as constantes moleculares que fazem parte desses termos não mudam, de acordo com nossa imposição inicial, tomamos o mesmo peso atribuído a essa diferença para as diferenças entre as constantes de rotação efetiva obtida por Woods para a série fraca e o valor de $(B+C)/2$, para os dois estados de vibração. Desta forma determinamos o valor da constante de rotação $(B+C)/2=0.6486\text{cm}^{-1}$ para o estado fundamental de vibração, e de 0.6449cm^{-1} para o modo de estiramento C-O.

A determinação correta e necessária de I_b e I_c individualmente, deverá ocorrer através de uma curva de ajuste do espectro de absorção obtido com lasers de diodo continuamente /sintonizados, que deverá ser realizada, para a série fraca.

A tabela 18 dá, então, os parâmetros moleculares /usados em nosso cálculo para os níveis de energia associados a $n=1$, e a tabela 19 dá os autovalores de energia de rotação interna e $w(n, T, K)$ para $K \leq 10$, $J \leq 35$ dos estados fundamental e do modo de estiramento C-O de vibração do CD_3OH .

A análise desse cálculo nos traz como consequência, um número total de 44 linhas para as quais temos feito atribuição completa dos valores para os números quânticos que caracterizam os níveis de energia associados às transições laser. /IVL. Essas identificações são todas apresentadas na tabela 20, e a seguir tecemos alguns comentários considerados importantes /sobre ela:

1º Destaque especial fazemos em relação às 24 li-

Tabela 18- Parâmetros moleculares do CD_3OH , associados à série fraca de Woods ($n=1$), e utilizados para os cálculos dos autovalores de energia dessa série.

	EST: FUND.	ESTIRAMENTO C-O	UNIDADES
$1/2(B+C)$	0.6486	0.6449	cm^{-1}
I _{ab}	-0.20806		$\text{g cm}^2 \cdot 10^{-40}$
I _{a1}	1.252914		
I _{a2}	10.615989	10.6216435	
ν_3	370.25	370.21367	
ν_6	-2.27		
D_{KK}	1.0×10^5		
k_1	2.0×10^6		
k_2	-6.32×10^4		
k_3	-30.27×10^4	-39.96×10^4	
k_4	-94.06×10^4		
k_5	96.12×10^4	100.1×10^4	cm^{-1}
k_6	81.36×10^4		
k_7	0		
F_v	-1.829×10^3		
G_v	-77.64×10^6		
L_v	10.53×10^6		
D_{JK}	5.317×10^6	8.887×10^6	
D_{JJ}	0.965×10^6		

Tabela 19- Autovalores de energia de rotação interna da série fraca ($n=1$) e $w(n, \gamma, K)$ para o CD_3OH

(estado vibracional fundamental)

γ	K	E(n, γ , K)	w(n, γ , K)
Simetria E ₁			
3	0	324,8603	323,1289
2	1	319,7300	319,7400
1	2	387,6003	392,0102
3	3	346,2134	359,8472
2	4	311,3487	337,2014
1	5	359,4013	400,2014
3	6	373,9350	433,6760
2	7	314,2261	396,8245
1	8	334,3689	442,4064
3	9	396,8647	532,9768
2	10	327,9441	498,0801
Simetria E ₂			
2	0	324,8603	323,1289
1	1	394,7002	393,8282
3	2	338,1960	343,2807
2	3	312,9199	326,7217
1	4	368,9198	394,1686
3	5	364,3023	405,2784
2	6	312,0076	372,2622
1	7	341,9505	424,1426
3	8	391,6584	498,9784
2	9	322,2566	459,8022
1	10	322,0607	492,0860
Simetria A			
1	0	397,5543	394,8988
3	1	331,0446	331,0059
2	2	315,7291	320,9166
1	3	378,5459	391,6665
3	4	354,9723	380,5735
2	5	311,0429	352,3808
1	6	350,3422	410,1222
3	7	383,3823	465,2501
2	8	317,6608	426,0249
1	9	327,7079	465,0239
3	10	396,7528	565,1936

(estiramento C-O)

n=1

γ	K	E(n, γ , K)	w(n, γ , K)
Simetria E ₁			
3	0	324,8325	323,1012
2	1	319,7046	319,7173
1	2	387,5786	391,9987
3	3	346,1729	359,8301
2	4	311,3233	337,2173
1	5	359,3944	400,2589
3	6	373,8782	433,7128
2	7	314,1893	396,9146
1	8	334,3679	442,5705
3	9	396,8230	533,1458
2	10	327,8869	498,2817

Simetria E₂

2	0	324,8325	323,1012
1	1	394,6731	393,8037
3	2	338,1606	343,2557
2	3	312,8957	326,7208
1	4	368,9088	394,1988
3	5	364,2506	405,2916
2	6	311,9758	372,3235
1	7	341,9487	424,2672
3	8	391,6017	499,0884
2	9	322,2070	459,9623
1	10	322,0572	492,3408

Simetria A

1	0	397,5247	394,8692
3	1	331,0135	330,9775
2	2	315,7049	320,9028
1	3	378,5299	391,6735
3	4	354,9263	380,5691
2	5	311,0148	352,4175
1	6	350,3384	410,2112
3	7	383,3226	465,3179
2	8	317,6181	426,1478
1	9	327,7064	465,2314
3	10	396,7375	565,4370

linhas laser IVL que caem dentro do espectro energético do modo / de estiramento C=O, e têm energias características de transições entre estados diferentes de rotação interna ($n=1,0$) ou seja maior que 100cm^{-1} e que, portanto, são fundamentais para verificar-se a validade de nossa interpretação. Dessas linhas 16 têm sido completamente identificadas, ou seja 66.6% desse tipo de / transição. Em particular, das 9 linhas anunciadas no trabalho mais recente, apresentando linhas de pequenos comprimentos de onda no CD_3OH /54/, 8 têm sido completamente identificadas, usando-se os parâmetros moleculares das tabelas 22 e 25.

2º Das 3 linhas bombeadas pela 10R(18) e identificadas por Kon et al /7/ fazendo uso de uma possível interação de Fermi para explicar a discrepância de $\sim 2.0\text{cm}^{-1}$ na energia de absorção, 2 têm novas identificações feitas por nós, utilizando-se os parâmetros moleculares da série fraca.

3º Do número total de 56 linhas completamente identificadas, 43 linhas, ou seja 76.8% tem associadas a si o número quântico de rotação interna $n=1$, contra 13 ou 23.3% associadas a $n=0$, sendo que uma dessas é identificada como uma transição em cascata de uma transição original de $n=1 \rightarrow 0$.

4º A baixa intensidade relativa da maioria das linhas laser IVL em CD_3OH , pode agora, ser explicada, já que são transições envolvendo $n=1$, que tem uma população térmica muito menor em relação a $n=0$.

5º Do número total de 103 linhas laser IVL que estão dentro do espectro de energia do modo de estiramento C-O, temos um total de 56 completamente identificadas, perfazendo um total de 54.4%, que quando comparados aos 47.6% de transições / completamente identificadas para o CH_3OH , até hoje, mostra-nos / a satisfatoriedade da análise espectroscópica feita com os parâmetros das tabelas 22 e 25.

A figura 18 apresenta transições e níveis de energia associados a algumas linhas laser IVL bombeadas pela linha 10R(34) do laser de CO_2 .

Como conclusão, todos esses fatos nos levam a / crer que a interpretação apresentada por nós, baseada na idéia de que para a maioria das linhas laser IVL obtidas por bombeio / óptico com um laser de CO_2 em CD_3OH , as moléculas que participam das transições são as que populam termicamente o primeiro nível excitado de rotação interna ($n=1$), e não as do nível fundamental, está correta.

Nº	CO ₂ Pump line	Pump Frequency (cm ⁻¹)	Calculated Frequency (cm ⁻¹)	$ \Delta E $ (cm ⁻¹)	Absorbing Transition $n, \gamma, K, J \rightarrow J'$	Measured Emission Frequency (cm ⁻¹)	Calculated Emission Frequency (cm ⁻¹)	$ \Delta E $ (cm ⁻¹)	Emitting Transition $n, \gamma, K, J \rightarrow n', \gamma', K', J'$
	10R								
01	36	985.4883	985.486 *	.0023	0,3,9,12→12	39.42	39.5	0.08	0,3,9,12→0,1,8,11
02						23.88	23.9	0.02	→0,1,8,12
03						14.48	15.6	1.12	→0,3,9,11
04						14.22	14.2	0.0	0,1,8,11→0,1,8,10
05			985.4359	.0524	0,2,2,5→5	5.96	5,8945	0.0655	0,2,2,5→0,1,3,4
06			985.4799	.0084	0,1,3,4→4	5.18	5,1862	0.0062	0,1,3,4→0,1,3,3
07			985.4593	.029	0,1,6,6→6	3.3	3,311	0.011	0,1,6,6→0,2,5,7
08	34	984.3832	984.4142	.031	1,3,9,14→14	293.25	294,605	1.355	1,3,9,14→0,1,8,14
09			984.3933	.0101	1,1,2,13→13	265.96	266,113	0.153	1,1,2,13→0,3,3,12
10			984.4089	.0257	1,1,3 ⁺ ,13→13	235.29	234,533	0.757	1,1,3 ⁺ ,13→0,2,2 ⁻ ,14
11			984.4843	.1011	1,3,1 ⁺ ,12→12	199.6	198,956	0.644	1,3,1 ⁺ ,12→0,3,1 ⁺ ,12
12			984.4731	.0899	1,3,10,14→14	87.05	87,0476	0.0024	1,3,10,14→1,1,9,15
13			984.562	.1788	1,1,0,11→11	78.03	78,21	0.18	1,1,0,11→1,3,1 ⁺ ,10
14						77.7	77,974	0.274	→1,3,1 ⁻ ,10
15			984.5666	.1834	1,1,1,11→11	55.19	55,32	0.13	1,1,1,11→1,2,0,12
16			984.511	.1278	1,3,6,12→12	52.22	52,1879	0.0321	1,3,6,12→1,2,7,11
17			984.5688	.1856	0,2,2 ⁻ ,16→16	33.67	33,666	0.004	0,2,2 ⁻ ,16→0,3,1 ⁻ ,16
18			984.3506	.0326	0,3,10,19→19	25.88	25,8761	0.0039	0,3,10,19→0,1,9,19
19			984.4786	.0954	0,2,2 ⁺ ,17→17	20,95	21,3774	0.4274	0,2,2 ⁺ ,17→0,1,3 ⁺ ,16
20			984.3739	.0093	1,3,0,13→13	20,08	20,0732	0.0068	1,3,0,13→1,2,2,12
21			984.2974	.0858	1,3,9,15→15	14,61	14,5104	0.0996	1,3,9,15→1,2,10,16

No	CO ₂ Pump line	Pump Frequency (cm ⁻¹)	Calculated Frequency (cm ⁻¹)	$ \Delta E $ (cm ⁻¹)	Absorbing Transition n, γ , K, J \rightarrow J'	Measured Emission Frequency (cm ⁻¹)	Calculated Emission Frequency (cm ⁻¹)	$ \Delta E $ (cm ⁻¹)	Emitting Transition n, γ , K, J \rightarrow n', γ' , K', J'
22	32	983.2522	983.2937	.0415	1,3,9,22 \rightarrow 22	119.62	118.5504	1.0696	1,3,9,22 \rightarrow 1,1,8,21
23			983.5092	.257	1,1,1,20 \rightarrow 20	23.79	23.8546	0.0646	1,1,1,20 \rightarrow 1,3,2,21
24	30	982.0955	982.0955	.000	1,3,3,27 \rightarrow 27	176.37	175.983	0.387	1,3,3,27 \rightarrow 0,3,3,28
25			982.0200	.0755	1,3,10,29 \rightarrow 29	147.71	147.9773	0.2673	1,3,10,29 \rightarrow 1,1,9,30
26			982.1692	.0737	0,2,7,31 \rightarrow 31	29.65	29.6701	0.02	0,2,7,31 \rightarrow 0,3,6,31
27	28	980.9132	981.0232	.1	1,1,4,33 \rightarrow 33	25.23	25.0826	0.1474	1,1,4,33 \rightarrow 1,2,3,34
28	24	978.4722	978.5612	.089	1,2,4,5 \rightarrow 4	162.07	163.087	1.017	1,2,4,4 \rightarrow 0,1,5,5
29	22	977.2139	977.2444	.0305	1,1,4,6 \rightarrow 5	73.86	73.9022	0.0422	1,1,4,5 \rightarrow 1,2,3,4
30	20	975.9304	975.8576	.0728	1,2,1,7 \rightarrow 6	189.542	189.542	0.152	1,2,1,6 \rightarrow 0,1,2,6
31						180.51	180.15	0.36	\rightarrow 0,1,2,7
32			975.8532	.0772	1,1,1,7 \rightarrow 6	7.75	7.7089	0.0402	1,1,1,6 \rightarrow 1,1,1,5
33	18	974.6219	974.6530	.0311	1,1,7,8 \rightarrow 7	239.23	239.476	0.246	1,1,7,7 \rightarrow 0,2,6,6
34			974.5320	.0899	1,3,4,8 \rightarrow 7	227.79	227.613	0.177	1,3,4,7 \rightarrow 0,3,4,7
35			974.5227	.0992	1,2,2 ⁺ ,8 \rightarrow 7	182.82	182.947	0.127	1,2,2 ⁺ ,7 \rightarrow 0,1,3 ⁺ ,7
36			974.5039	.118	1,3,1 ⁺ ,8 \rightarrow 7	19.22	19.107	0.113	1,3,1 ⁺ ,7 \rightarrow 1,2,2 ⁺ ,6
37			974.5191	.1028	1,3,1 ⁻ ,8 \rightarrow 7	10.12	10.1157	0.0043	1,3,1 ⁻ ,7 \rightarrow 1,2,2 ⁺ ,7
38	16	973.2885	973.1994	.0891	1,3,7,9 \rightarrow 8	66.31	66.3582	0.0488	1,3,7,8 \rightarrow 1,1,6,7
39			973.1809	.1076	1,3,4,9 \rightarrow 8	16.70	16.5992	0.1008	1,3,4,8 \rightarrow 1,2,5,9
40	14	971.9303	971.9737	.0434	1,2,9,10 \rightarrow 9	146.84	145.601	1.239	1,2,9,9 \rightarrow 0,1,10,10
41			972.0313	.101	1,1,9,10 \rightarrow 9	25.77	26.1147	0.3447	1,1,9,9 \rightarrow 1,2,8,10
42	12	970.5472	970.4645	.0827	1,1,3,11 \rightarrow 10	24.27	23.9783	0.29	1,1,3,10 \rightarrow 1,3,4,9

Nº	CO ₂ Pump line	Pump Frequency (cm ⁻¹)	Calculated Frequency (cm ⁻¹)	$ \Delta E $ (cm ⁻¹)	Absorbing Transition n, γ , K, J → J'	Measured Emission Frequency (cm ⁻¹)	Calculated Emission Frequency (cm ⁻¹)	$ \Delta E $ (cm ⁻¹)	Emitting Transition n, γ , K, J → n', γ' , K', J'
43	08	967.7072	967.7541	.0469	1, 1, 5, 13 → 12	240.96	239.89	1.07	1, 1, 5, 12 → 0, 2, 4, 12
44						223.04	223.04	0.00	→ 0, 2, 4, 13
45			967.8107	.1035	1, 2, 8, 13 → 12	140.85	140.968	0.118	1, 2, 8, 12 → 0, 1, 9, 13
46						18.05	17.7724	0.2776	0, 2, 4, 12 → 0, 3, 3, 12
47			967.7183	.0111	1, 3, 5, 13 → 12	16.38	16.2852	0.0948	1, 3, 5, 12 → 1, 2, 6, 13
48			967.7111	.0039	1, 1, 3 ⁺ , 13 → 12	15.43	15.414	0.016	1, 1, 3 ⁺ , 12 → 1, 1, 3 ⁺ , 11
49	06	966.2503	966.2948	.0445	1, 3, 1 ⁺ , 14 → 13	16.86	16.709	0.151	1, 3, 1 ⁺ , 13 → 1, 3, 1 ⁺ , 12
	10P								
50	06	956.1849	956.3932	.2083	1, 2, 1, 21 → 20	118.34	116.1323	2.2077	1, 2, 1, 20 → 1, 1, 2, 20
51	08	954.5451	954.9488	.4037	1, 1, 1, 22 → 21	50.89	50.8174	0.0726	1, 1, 1, 21 → 1, 3, 2, 21
52	18	945.9802				69.44	69.2294	0.2106	1, 3, 6, 26 → 1, 2, 7, 25
53			946.1732	.193	1, 1, 2, 28 → 27	34.72	34.6455	0.0745	1, 1, 2, 27 → 1, 1, 2, 26
54			945.9989	.0187	1, 3, 6, 28 → 27	34.48	34.3924	0.0876	1, 3, 6, 27 → 1, 3, 6, 26
55	22	942.3833	942.4024	.0191	0, 1, 3, 31 → 30	38.61	38.8223	0.212	0, 1, 3, 30 → 0, 1, 3, 29
56	26	938.6882	938.6973	.009	1, 1, 4, 33 → 32	280.11	278.091	2.009	1, 1, 4, 32 → 0, 1, 4, 31

Obs: 1) As linhas números 01, 02, 03 e 04 são identificadas por Kon et al. /7/

2) a- A linha 46 é uma transição de cascata da linha 43

b- A linha 52 é uma transição de cascata da linha 54

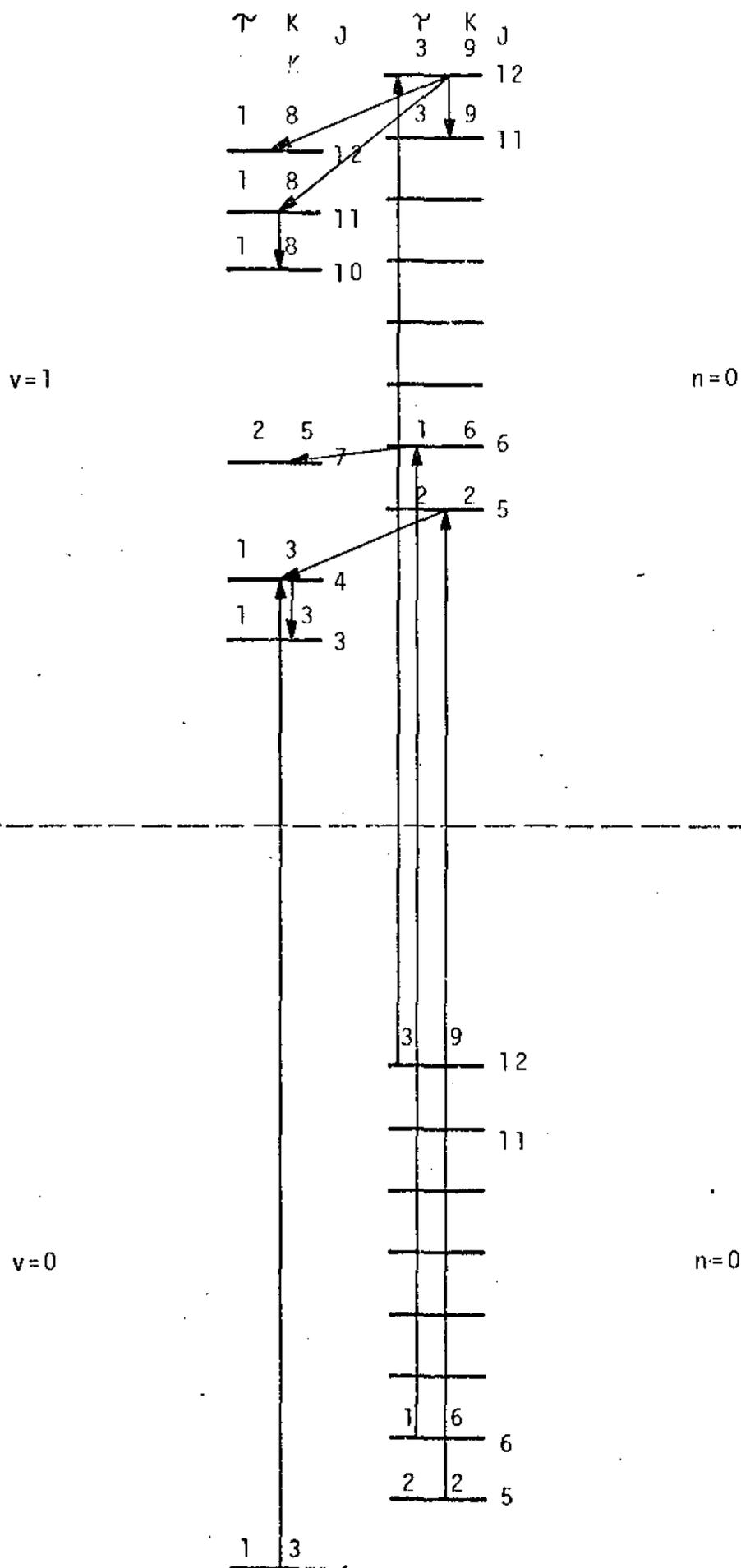


Figura 17- Transições laser IVL e níveis de energia completamente identificados, do CD_3OH , associados à linha / de bombeio 10R(36) do laser de CO_2 , e à série forte de Woods.

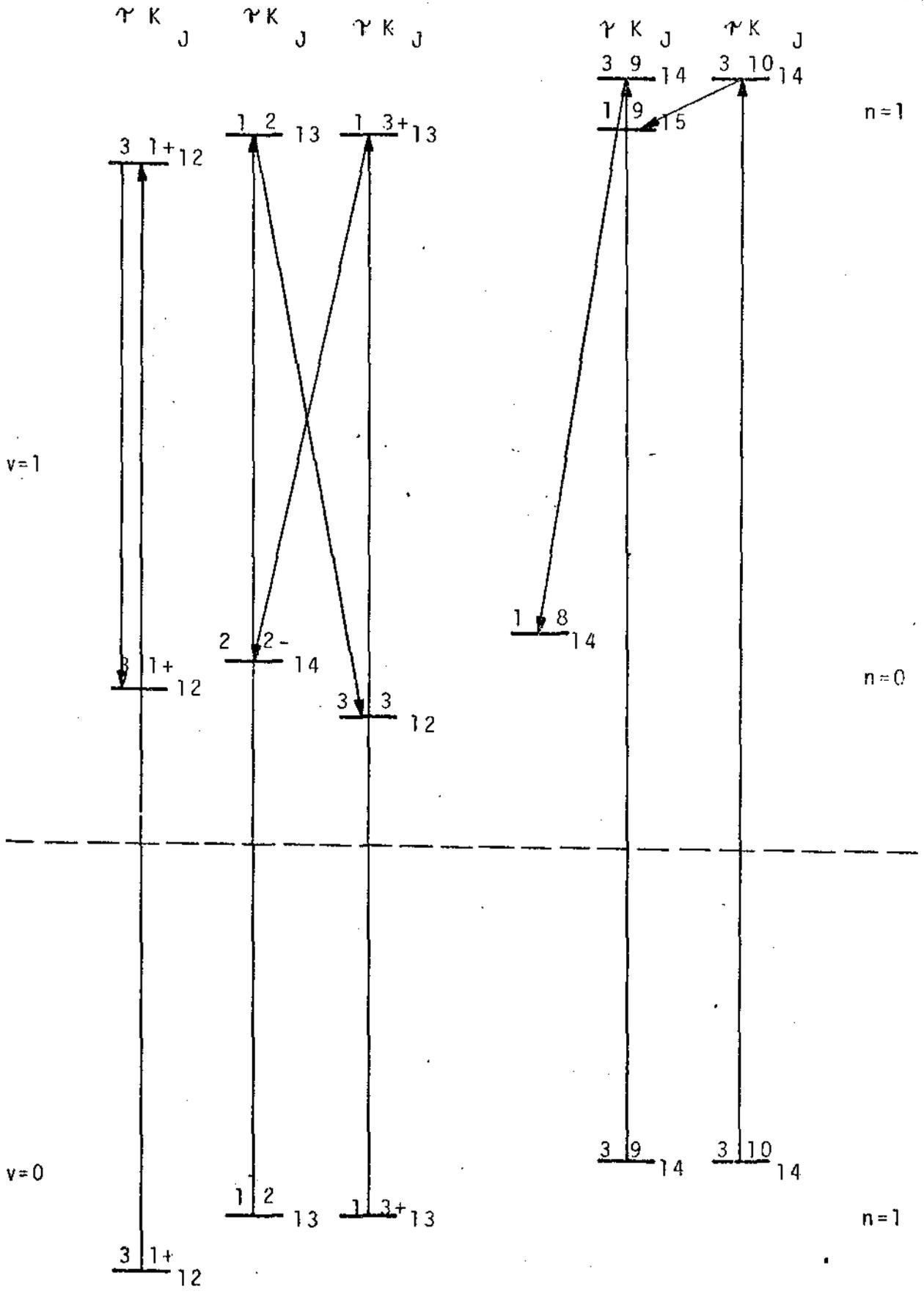


Figura 18- Transições laser IVL e nı́veis de energia completamente identificados do CD_3OH , associados à linha de bombeio 10R(36) do laser de CO_2 , e à sērie fraca de Woods.

Trabalhos que poderão ser realizados e que serviriam para confirmar nossa interpretação, são o de espectroscopia de absorção com lasers de diodo continuamente sintonizados para a série fraca, e a utilização de lasers de CO_2 isotopados, para o bombeio do CD_3OH , para o qual houvesse coincidência entre suas linhas de emissão e as de absorção da série forte, permitindo, assim identificações de linhas laser IVL associadas à série forte ($n=0$). Em particular, as linhas de emissão 9P(02), (12), (16), (20), (24) e (48) do laser de $^{13}\text{CO}_2$ coincidem com as linhas R(24), (17), (14), (11), (08) e P(10) da banda de absorção do CD_3OH , enquanto as linhas de emissão 9P(12), (18), (28), (32), (38) e (42) do laser de $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$, coincidem com as linhas R(26), (22), (15), (12), (08), (05) de absorção do CD_3OH , todas da série forte.

Crêmos que com a realização desses experimentos, um grande número de novas linhas laser IVL, e, muito mais intensas serão encontradas, já que o nível fundamental de rotação interna ($n=0$), é muito mais populado termicamente.

D - CD₃ODD-1- NOVAS LINHAS LASER IVL EM CD₃OD

Ação laser IVL em metanol completamente deuterado (CD₃OD) foi anunciada pela primeira vez em 1975 por Kon et al. /60/. Nesse trabalho foram medidas 8 linhas laser IVL pelo bombeio óptico com um laser de CO₂ c.w. Posteriormente outros trabalhos foram realizados, totalizando, até o trabalho de revisão de Kon et al. /6/ um número de 59 linhas. Destes trabalhos o mais expressivo foi o realizado em 1981 por Vasconcellos et al. /60/ que obtiveram 24 novas linhas laser IVL realizando precisas medidas de frequências nas 18 linhas mais intensas dessa molécula.

A amostra utilizada por nós foi da "Merck Sharp & Dohme-Canada", com uma pureza nominal de 99.5% de D. Bombeio óptico foi feito com todas as 92 linhas de emissão do nosso laser de CO₂.

Na tabela 21 apresentamos a linha de bombeio do CO₂, o comprimento de onda, pressão ótima de oscilação, polarização, potência do CO₂, e intensidades relativas das 80 novas linhas laser IVL observadas pela primeira vez neste trabalho. Destas, apenas 4 tem intensidades relativas acima de 60, podendo ser consideradas fortes. Em particular, somente a linha de $\lambda = 136.9 \mu\text{m}$ bombeada pela 10R(46) tem uma intensidade relativa comparável à de $118.8 \mu\text{m}$ do CH₃OH.

Seis dessas novas linhas tem comprimentos de onda abaixo de $100.0 \mu\text{m}$, com a menor sendo a de $\lambda = 79.6 \mu\text{m}$ bombeada pela linha 10R(42) do laser de CO₂. No intervalo de 100.0 a $500.0 \mu\text{m}$, 59 novas linhas foram encontradas, e outras 15 acima de $500.0 \mu\text{m}$, com destaque para a de $\lambda = 2923.0 \mu\text{m}$ bombeada pela linha 10R(24) do laser de CO₂ e, que pelo nosso conhecimento, se constitui na segunda linha laser de maior comprimento de onda obtida por bombeio óptico.

D-2- ESPECTROSCOPIA DO CD₃OD POR AÇÃO LASER IVL

Também para o CD₃OD, Woods realizou seu experimento de espectroscopia infravermelho utilizando seu espectrômetro de alta resolução, e também para essa molécula notou a existência de duas bandas de absorção, chamadas aqui também de série

Tabela 21- Novas linhas laser IVL em CD₃OD.

CO ₂ Pump Line	CD ₃ OD Laser Line λ (μm)	Relat. Polar.	Pres. (mT)	CO ₂ Pump Power (W)	CD ₃ OD Relat. Power (W)
9R(40)	567.8		(60)	15.5	1.0
9R(38)	111.3		(180)	17.5	16.9
9R(34)	289.6		(60)	18.0	0.4
	411.6		(60)	18.0	0.2
9R(32)	80.1		(130)	19.5	1.5
	456.1		(90)	19.5	2.1
9R(28)	550.1		(60)	22.5	4.0
9R(24)	102.2		(100)	23.0	4.2
9R(22)	312.7		(105)	23.5	12.6
	494.1		(90)	23.5	6.3
	585.5		(90)	23.5	10.5
9R(18)	82.6		(110)	23.0	6.4
OR(16)	150.5		(90)	23.0	21.4
	319.4 *		(110)	23.0	65.2
	457.5 *		(130)	23.0	53.6
9R(12)	141.7		(120)	21.5	2.3
9R(10)	552.4		(100)	21.5	3.6
9R(08)	491.2		(110)	23.0	17.2
9R(06)	249.7		(90)	20.0	12.5
	482.5		(100)	20.0	49.4
	497.2		(150)	20.0	45.4
9R(02)	178.6		(80)	9.5	0.5
9P(04)	247.5		(110)	15.0	23.2
9P(06)	342.8		(100)	19.5	7.7
	558.5		(70)	20.5	1.6
9P(08)	256.4		(100)	21.5	5.0
9P(10)	184.2		(120)	22.5	26.7
	651.9		(120)	22.5	8.7
9P(12)	353.8		(105)	23.0	8.7

CO ₂ Pump Line	CD ₃ OD Laser Line λ (μm)	Relat. Polar.	Pres. (mT)	CO ₂ Pump Power (W)	CD ₃ OD Relat. Power (W)
9P(14)	356.4*		(150)	23.0	8.7
9P(16)	210.5		(90)	25.0	1.2
	342.7		(100)	25.0	27.9
9P(18)	329.2		(80)	25.5	19.5
	453.6		(80)	25.5	16.4
9P(20)	373.4		(110)	26.0	19.1
9P(22)	663.0		(60)	25.0	0.2
9P(24)	294.6		(90)	26.0	3.4
9P(26)	139.5		(180)	28.0	24.9
	356.5		(95)	26.0	4.5
9P(28)	348.1		(150)	26.5	19.3
9P(30)	453.1		(90)	26.0	13.3
9P(32)	272.5		(60)	25.0	1.0
9P(34)	684.7		(100)	24.0	2.0
9P(38)	236.1		(170)	22.5	13.1
9P(40)	404.3		(100)	21.0	14.1
	684.3		(80)	21.0	0.7
9P(42)	129.6		(200)	18.0	4.3
9P(44)	152.3		(160)	14.0	56.4
9P(46)	172.0		(150)	10.0	51.3
9P(48)	255.0		(90)	6.0	6.7
10R(46)	136.9		(200)	10.0	128.3
	391.3		(90)	13.5	4.3
10R(44)	87.1		(150)	11.5	6.0
	314.3		(130)	11.0	15.2
10R(42)	79.6		(180)	16.5	4.1
10R(32)	131.5		(130)	21.5	4.6
10R(26)	222.0		(120)	23.0	4.2
	340.7		(90)	23.0	2.6
	670.4		(100)	23.0	0.5

CO ₂ Pump Line	CD ₃ OD Laser Line λ (μm)	Relat. Polar.	Pres. (mT)	CO ₂ Pump Power (W)	CD ₃ OD Relat. Power (W)
10R(24)	598.4		(205)	24.0	69.9
	972.0		(190)	24.0	41.1
	2923.0		(150)	24.5	20.1
10R(18)	408.8		(60)	23.5	13.4
	494.7		(60)	23.5	12.6
10R(14)	289.5		(195)	23.0	47.2
	372.0		(120)	23.0	12.8
	438.8		(120)	23.0	21.4
	1162.2		(140)	23.0	21.4
10R(08)	208.3		(100)	23.0	19.3
10R(04)	577.8		(190)	19.5	12.6
10R(02)	202.0		(180)	14.0	70.5
10P(06)	235.7		(100)	23.0	1.7
10P(08)	161.3		(130)	23.0	1.3
10P(10)	151.3*		(150)	24.5	44.3
	311.0		(100)	24.5	2.0
10P(14)	165.3		(100)	27.0	7.4
10P(16)	329.9		(200)	26.5	16.8
10P(20)	216.9		(100)	25.5	31.0
10P(30)	83.6		(150)	26.5	0.5
10P(32)	242.9		(150)	24.5	32.2
	375.3		(130)	23.5	8.4
10P(38)	85.5		(190)	23.5	12.6
10P(46)	105.4		(180)	15.0	32.9
10P(48)	262.1		(100)	10.0	1.5

Lines with * are previously observed, but without polarization measurements.

forte e fraca, para o modo de estiramento C-O. Neste caso a diferença em frequência entre os picos de absorção dessas séries era ainda maior que para o caso do CD_3OD , e além disso as linhas não se apresentavam muito bem definidas, como se o espectro estivesse "sujo". Esses fatos fizeram com que Woods não realizasse nenhuma análise desse espectro, não obtendo, portanto, nenhum parâmetro molecular associado ao modo de estiramento C-O.

A inexistência até hoje, de outro estudo espectroscópico associado a esse modo de vibração como o de absorção utilizando-se lasers de diodo continuamente sintonizados, / faz com que essa deficiência permaneça.

Para o caso do estado vibracional fundamental, existe um grau de satisfatoriedade muito maior, fruto dos exaustivos trabalhos de espectroscopia de absorção realizados por Lees e Baker /14/ que propiciaram a determinação dos parâmetros moleculares desse estado. Essa determinação foi feita principalmente por Kwan e Dennison /24/ e Lees /62/, e o uso desses parâmetros permite-nos o cálculo dos níveis de energia do estado / de vibração fundamental. Esses parâmetros são apresentados na tabela 22 e as correspondentes energias de rotação interna, $n=0$ e $w(n, \gamma, K)$, $K \leq 10$ para o estado fundamental de vibração, na tabela 23.

A identificação das energias correspondentes às / transições de absorção e emissão laser IYL é, portanto impossível, neste ponto, já que não existem parâmetros moleculares de terminados para o cálculo dos níveis de energia do modo de estiramento C-O.

Tabela 22- Parâmetros moleculares do CD_3OD , para/ o estado fundamental de vibração.

	EST; FUND.	ESTIRAMENTO C-O	UNIDADES
Ib	44.3764		
Ic	46.7488		
Iab	1.3363		$g\ cm^2 \cdot 10^{-40}$
Ia1	2.3384		
Ia2	10.6173		
ν_3	362.06		
ν_6	-1.27		
D_{KK}	7.0×10^6		
k_1	1.8×10^6		
k_2	-4.68×10^4		
k_3	-13.19×10^4		
k_4	-23.73×10^4		
k_5	52.16×10^4		cm^{-1}
k_6	23.04×10^4		
k_7	0		
F_y	-1.6838×10^3		
G_y	-54.3270×10^6		
L_v	9.0×10^6		
D_{JK}	4.0×10^6		
D_{JJ}	0.9×10^6		

Tabela 23- Autovalores de energia de rotaçã0 interna (n=0) e $w(n,\gamma,K)$ do estado fundamental de vibraçã0 para o $CD_3 OD$.

γ	K	$E(n,\gamma,K)$	$w(n,\gamma,K)$
Simetria E_1			
3	0	101,1891	100,6415
2	1	101,4914	102,5006
1	2	99,8954	105,5618
3	3	100,0779	113,5261
2	4	101,6261	125,9676
1	5	100,9594	139,2915
3	6	99,5360	155,0779
2	7	100,5740	176,3362
1	8	101,7151	200,6880
3	9	100,3316	225,7360
2	10	99,7365	254,6907
Simetria E_2			
2	0	101,1891	100,6415
1	1	99,5959	100,6947
3	2	100,4298	106,1014
2	3	101,7276	115,1817
1	4	100,5712	124,9053
3	5	99,5544	137,9886
2	6	101,0577	156,5036
1	7	101,5761	177,2283
3	8	99,9972	198,9760
2	9	99,9668	225,3850
1	10	101,5536	256,4872
Simetria A			
1	0	99,6265	99,0694
3	1	100,8178	101,8242
2	2	101,6803	107,3569
1	3	100,2002	113,6453
3	4	99,8080	124,1440
2	5	101,3912	139,7300
1	6	101,3111	156,7495
3	7	99,7552	175,4125
2	8	100,2934	199,2802
1	9	101,7072	227,1074
3	10	100,7150	255,6475

CAPITULO V

APLICAÇÕES

Inúmeras são as possibilidades de aplicações das linhas laser IVL nas mais diversas áreas de concentração da física. Podemos citar, entre outras, a Astrofísica, a Espectroscopia Molecular, a Ciência dos Materiais e a Física de Plasmas. É nesta última que se apresenta um de nossos maiores interesses em aplicação dessas linhas laser, pela possibilidade da realização de novos experimentos em diagnóstico de plasma nas condições de operação atuais e futuras das máquinas brasileiras.

A - POLARIMETRIA IVL COMO TÉCNICA DE DIAGNÓSTICO DE PLASMAS

A-1-INTRODUÇÃO

Medidas de densidade eletrônica e de campos magnéticos em plasmas de interesse nuclear, são de importância fundamentais. Em especial o conhecimento da densidade de corrente ou equivalentemente do campo magnético poloidal num plasma confinado em Tokamak, é necessária para a compreensão de vários fenômenos físicos que ocorrem, pois é essa corrente toroidal que produz o confinamento magnético e é a responsável pelo fenômeno de instabilidade magnetohidrodinâmico (MHD) numa descarga Tokamak. Apesar disso, ainda hoje não existe um método de rotina para se medir essa densidade de corrente, não obstante vários métodos terem sido propostos /63/.

Discutiremos aqui, o método polarimétrico que usa a mudança do estado de polarização de uma onda eletromagnética, o.e.m., propagando-se através de um plasma magnetizado, anisotrópico, birrefringente e opticamente ativo, para a determinação desse campo magnético poloidal.

Seguiremos a formulação desenvolvida por Ascoli et al /66/ e DeMarco e Segre /65/ que mostram também a possibilidade de se usar esse método como forma alternativa à interferometria, para se medir a densidade eletrônica em um Tokamak, e a estendemos para sistemas lineares do tipo θ -Pinch. Propomos também, uma configuração óptica onde medidas simultâneas da densidade de eletrônica e campo magnético poloidal em Tokamaks, são

possíveis. Discutimos também, a viabilidade dessas medidas, nas condições de operação das máquinas brasileiras (Tokamak-USP e θ -Pinch-UNICAMP), pelo uso de radiação laser IVL. A bibliografia básica sobre este trabalho pode ser encontrada em /66/.

A-2- EVOLUÇÃO DO ESTADO DE POLARIZAÇÃO DE UMA O. E.M. ATRAVÉS DE UM MEIO ANISOTRÓPICO, BIRREFRINGENTE E OPTICAMENTE ATIVO;

A evolução do estado de polarização de uma o.e.m. é bem definida por dois parâmetros, Ψ e χ , onde (figura 19-a) :

$$0 \leq \Psi \leq \pi \quad ; \quad \chi = \arctan \varepsilon \quad , \quad -\frac{\pi}{4} \leq \chi \leq \frac{\pi}{4} \quad , \quad \varepsilon = \pm \frac{b}{a} \quad (1)$$

No caso em que λ (o comprimento de onda da o.e.m.) é muito menor que o comprimento característico do meio, cada direção de propagação pode ser associada com duas ondas características com velocidades de fase diferentes e vetores de polarização ortogonais, chamadas ondas ordinária e extraordinária. Essas ondas possuem velocidades c/μ_1 e c/μ_2 onde μ_1 e μ_2 são índices de refração característicos, e definidos localmente com μ_1/μ_2 e mudando na direção z (por convenção.).

Para um comprimento típico, L , de propagação, essas duas ondas tendo diferentes velocidades sofrerão um deslocamento de fase $\Delta\phi$ dado por

$$\Delta\phi = \int_0^L \frac{\omega}{c} \Delta\mu_{1,2} dz \quad ; \quad \Delta\mu_{1,2} = \mu_1 - \mu_2 \quad (2)$$

Essas duas ondas são então recombinadas para dar a onda de saída, cujo estado de polarização dependerá de $\Delta\phi$.

Para representar essa evolução do estado de polarização quando $\Delta\phi \ll 1$, usa-se a esfera de Poincaré (figura 19-b), com rotações infinitesimais ao redor de um eixo, dadas por

$$\frac{d\vec{S}}{dz} = \vec{\Omega}(z) \times \vec{S}(z) \quad (3)$$

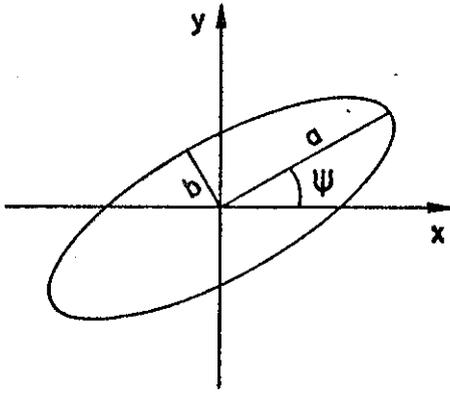
onde

$$\vec{S} = \begin{cases} S_1 = \cos 2\chi \cos 2\Psi \\ S_2 = \cos 2\chi \sin 2\Psi \\ S_3 = \sin 2\chi \end{cases} \quad (4)$$

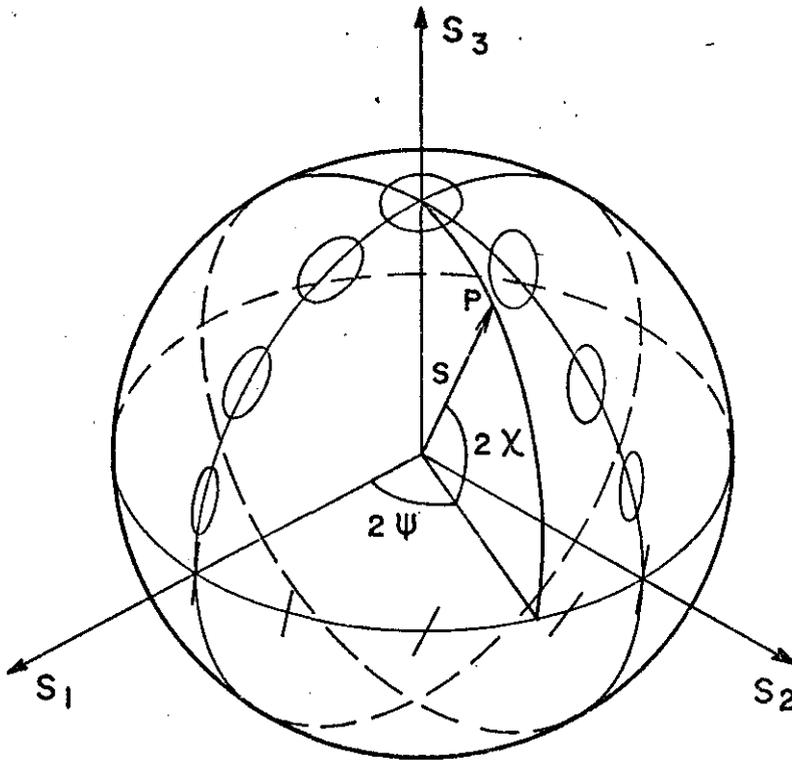
é o vetor polarização em termos dos parâmetros de Stokes S_1, S_2 , e S_3 , que são as coordenadas cartesianas do ponto P na figura /19-b, e

$$|\vec{\Omega}| = \frac{d\Delta\phi}{dz} \quad (5)$$

tem a direção da onda mais rápida, \hat{S}_3 . Logo:



(a)



(b)

Figura 19- (a)- A elipse de polarização

(b)- A esfera de Poincare, para a repre

sentação do estado de polarização.

$$\vec{\Omega}(z) = \frac{\omega}{c} \Delta\mu_{12} \hat{A}_{12} \quad (6)$$

Pelas equações (1) e (3) temos também que

$$\Psi = 0.5 \arctan(S_2/S_1) \quad (7)$$

$$\pm \varepsilon = \tan \chi = |S_3| / [1 + (1 - S_3^2)^{1/2}]$$

Uma solução exata da equação (2) é possível numericamente /67/, mas se tomamos a aproximação de 2ª ordem na solução em série dessa equação, e usamos \vec{S}_0 como um vetor de polarização inicial temos:

$$\vec{S}(z) = \vec{S}_0 + \int_0^z \vec{\Omega}(z') dz' \times \int_0^z \vec{\Omega}(z'') dz'' \times \vec{S}_0 \quad (8)$$

$$\vec{S}(z) = \vec{S}_0 + \vec{W}(z) \times \vec{S}_0 + \vec{W}(z) \times [\vec{W}(z') \times \vec{S}_0] \quad (9)$$

onde

$$\vec{W}(z) = \int_0^z \vec{\Omega}(z') dz' \quad (10)$$

A-3- PROPAGAÇÃO ATRAVÉS DE UM PLASMA NÃO UNIFORME COM CAMPO MAGNÉTICO.

Até agora, temos assumido que λ deve ser muito menor que os comprimentos característicos do plasma, por exemplo/ a escala de comprimento do gradiente de densidade do plasma. Além disso, para muitas aplicações $\omega^2 \gg \omega_p^2$, onde ω_p é a frequência do plasma também é verdade, dando portanto $\Delta\mu_{12} \ll 1$. Se ignorarmos colisões, movimento iônico e efeitos térmicos, podemos considerar os resultados de uma o.e.m. propagando-se através de um plasma predominantemente eletrônico, para obter $\vec{\Omega}(z)$, que vem:

$$\vec{\Omega}(z) = \frac{\omega_p^2}{2c\omega^3} \begin{pmatrix} \left(\frac{e}{mc}\right)^2 (B_y^2 - B_x^2) \\ - 2\left(\frac{e}{mc}\right)^2 B_x B_y \\ \omega \left(\frac{e}{mc}\right) B_z \end{pmatrix} \quad (11)$$

onde B_x , B_y , e B_z são as componentes do campo magnético \vec{B} . Pela equação (8) temos:

$$\vec{S}(z) = \begin{cases} S_1 = S_{01} - W_3 S_{02} - W_3^2/2 S_{01} + W_2 S_{03} \\ S_2 = S_{02} + W_3 S_{01} - W_1 S_{03} - W_3^2/2 S_{02} - W_1^2/2 S_{02} \\ S_3 = S_{03} + W_1 S_{02} - W_1^2/2 S_{03} - W_2^2/2 S_{03} \end{cases} \quad (12)$$

onde $W_i = \int_0^z \vec{\Omega}_i(z') dz'$

Portanto, as equações (12) nos dão os valores do

estado de polarização de saída \vec{S} em função do estado de polarização de entrada \vec{S}_0 e dos parâmetros do plasma W_j .

A-4- MEDIDAS DE DENSIDADE ELETRÔNICA E CAMPOS MAGNÉTICOS DE PLASMAS; USANDO POLARIMETRIA.

4-a- CONFIGURAÇÃO TOROIDAL:

Considerando essa configuração e a o.e.m. propagando-se através de uma corda vertical, com Y o eixo na direção toroidal /68/, e assumindo a densidade eletrônica do plasma e a densidade de corrente dependentes sã de $r = (x^2 + z^2)^{1/2}$, de tal modo, que o campo magnético possua uma componente puramente azimutal/ que é dada por:

$$\vec{B}_p(r) = B_I b(r) \quad ; \quad B_I = \frac{2 I_t r}{ac} \quad (13)$$

onde B_I é o campo magnético poloidal na borda do plasma, e I_t é a corrente toroidal. As seguintes expressões podem então ser escritas:

$$\vec{B} = \begin{cases} B_x = B_I b(r) z/r = B_I g(z) \\ B_y = B_I \\ B_z = B_I b(r) x/r = B_I h(z) \end{cases} \quad (14)$$

onde $b(r)$ e $f(z)$ são as funções de perfil de campo e densidade.

Desde que $f(z)$ e $h(z)$ são funções pares de z e $g(z)$ é impar, temos, para a configuração de um Tokamak:

$$\vec{W}(z) = \begin{cases} W_1 = M \int_{-z_0}^{z_0} f(z) dz \\ W_2 = 0 \\ W_3 = P \int_{-z_0}^{z_0} f(z) h(z) dz \end{cases} \quad (15)$$

ou

$$\vec{W}(z) = \begin{cases} W_1 = \frac{M}{\mu_0} \int_{-z_0}^{z_0} u(z) dz \\ W_2 = 0 \\ W_3 = \frac{P}{\mu_0 B_I} \int_{-z_0}^{z_0} u(z) B_z(z) dz \end{cases} \quad (16)$$

$$\text{com } M = \frac{2\omega}{c} \frac{\omega_{pe}^2}{\omega^4} \left(\frac{e}{mc}\right)^2 B_T^2 \approx 2.46 \times 10^{-21} n_0 \lambda^3 B_T^2$$

$$\text{e } P = \frac{\omega}{c} \frac{\omega_{pe}^2}{\omega^3} \left(\frac{e}{mc}\right) B_T \approx 5.27 \times 10^{-17} n_0 \lambda^2 B_T$$

usando unidades C.G.S.

Vemos que W_1 é proporcional a λ^3 enquanto W_3 é proporcional a λ^2 , sugerindo-nos que o comprimento de onda da onda eletromagnética utilizada seja o maior possível; tendo em mente, no entanto, que $\omega^2 \gg \omega_{pe}^2$. Por essas considerações, no caso de Tokamaks ($n \sim 10^{12} \rightarrow 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) o comprimento de onda do feixe deve estar na região do IVL. Deve-se mencionar que pela medida de W_1 podemos determinar a densidade eletrônica $n(z)$, enquanto que pela de W_3 o produto $n(z)B_z(z)$, que pode ser utilizado para a determinação do campo magnético poloidal.

Até agora, pelo nosso conhecimento, as medidas polarimétricas tem sido feitas determinando-se independentemente W_1 e W_3 , utilizando-se técnicas interferométricas auxiliares para a determinação da densidade. Medidas simultâneas de W_1 e W_3 , têm sido sugeridas por Segre /66/ usando um elipsômetro de alta resolução que utilizaria um sistema eletroóptico para induzir a necessária birrefringência que possibilitaria a medida da elipticidade, e um analisador oscilante constituído de um ferrite imerso num campo magnético oscilante que possibilitaria a medida do azimute.

No entanto, esse tipo de experimento requer um equipamento óptico de alta qualidade, e, como estamos no IVL, onde isso não é satisfeito, a viabilidade experimental desse sistema é muito pequena. Sugerimos aqui, um sistema simples e que não necessita de equipamentos sofisticados.

4-a-1- SISTEMA ÓPTICO E MEDIDAS

A principal questão para a medida simultânea da densidade eletrônica e do campo magnético poloidal, é a determinação das variáveis W_1 e W_3 . Tem sido mostrado /68/, que sob certas condições o plasma se comporta como um meio birrefringente, que implica numa mudança de elipticidade sem mudança no azimute (Cotton-Moton effect), ou como um meio opticamente ativo, que implica numa mudança do azimute sem mudança na elipticidade (Faraday effect).

Contudo, se definimos o estado de polarização de

entrada de tal maneira a ter o meio como birrefringente e opticamente ativo, podemos medir simultaneamente W_1 e W_3 . O sistema optico que propomos para isso e o seguinte:

1º Estado de polarização da o.e.m. de entrada dado pelo vetor de polarização

$$\vec{S}_0 = (0, \text{sen } 2\psi, 0) \quad (17)$$

onde $\psi = \omega t$, ou seja: luz linearmente polarizada a 45° de B_t , rotante, com uma frequência ω (dando a resolução temporal do polarímetro).

2º O estado de polarização da o.e.m. de saída do plasma será (usando $B_I \ll B_t$, e a equação (10))

$$\vec{S} = (-W_3 \text{sen } 2\psi, (1 - W_1^2/2) \text{sen } 2\psi, W_1 \text{sen } 2\psi) \quad (18)$$

3º Neste ponto colocamos um divisor de feixes para termos dois feixes acoplados a dois polarizadores, que serão os analisadores do polarímetro, sendo: o primeiro paralelo a B_t ou seja descrito por $\vec{P}_1(1,0,0)$, e o segundo a 45° de B_t , ou seja descrito por $\vec{P}_2(0,1,0)$. A saída neste caso será: $(2I/I_0) \vec{1} + \vec{P} \cdot \vec{S}$

a) Pelo primeiro polarizador:

$$\frac{2I}{I_0} = 1 - W_3 \text{sen } 2\psi \quad (19)$$

dando informação sobre o produto $n(z)B_z(z)$, e, portanto, sobre o campo magnético poloidal, conhecida a densidade; e

b) Pelo segundo analisador:

$$\frac{2I}{I_0} = 1 + (1 - W_1^2/2) \text{sen } 2\psi \quad (20)$$

dando informação sobre a densidade eletrônica, que pode ser utilizada para a determinação de $B_z(z)$.

Esse sistema optico e mostrado na figura 20, e para o caso particular do Tokamak da USP (regime de baixa densidade: $n \sim 10^{12} - 10^{13} \text{ cm}^{-3}$) a medida que se mostra mais interessante e a desse parâmetro, que pode ser realizada pela propagação da o.e.m. ao longo de seu diâmetro (16 cm), utilizando-se a configuração optica do tipo b, e a linha laser IVL de $\lambda = 3030.0 \mu\text{m}$ bombeada pela 10R(34) do laser de CO_2 , obtida neste trabalho. Usando o valor operativo de $B_t = 5.0 \text{ kG}$, teriamos um angulo de rotação equivalente de 8.7° , mostrando, então, a viabilidade dessa medida.

4-b- CONFIGURAÇÃO LINEAR, OU DO TIPO θ -PINCH

Podemos estender a formulação já apresentada, pa

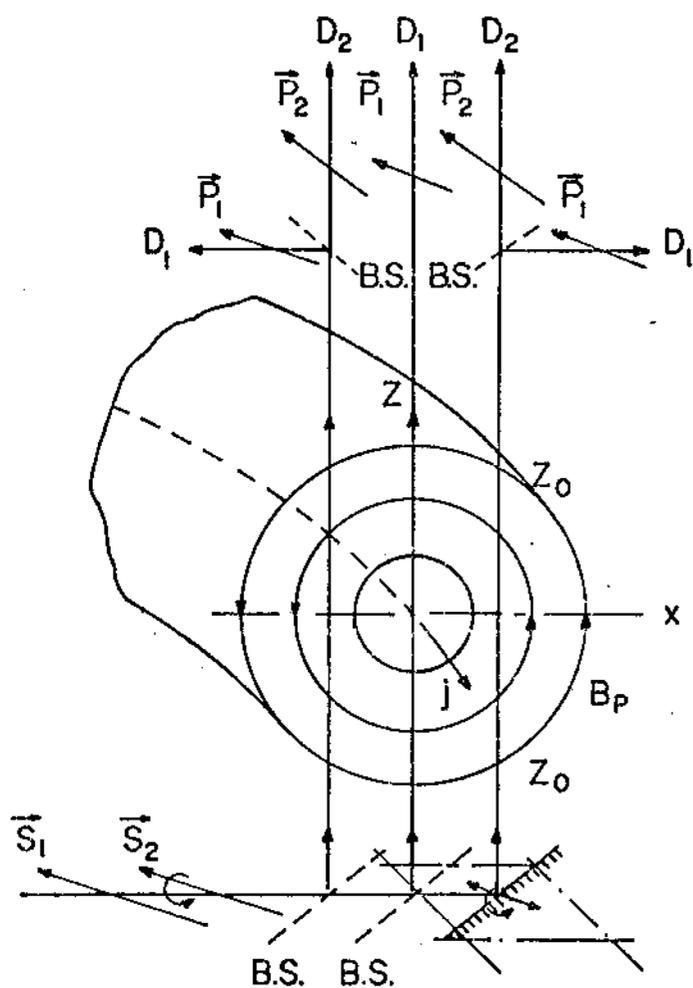


Figura 20- Configuração óptica de um sistema poliarimétrico multicanal, permitindo medidas simultâneas de densidade de eletrônica e campo magnético poloidal em Tokamaks. ($\vec{S} = \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = (0, 1, 0) \cdot (\cos 2\psi, \text{sen} 2\psi, 0) = (0, \text{sen} 2\psi, 0)$).

ra a configuração de um θ -Pinch, tomando o campo magnético na / direção z, ou seja:

$$B = (0, 0, B_z)$$

que pela equação (11), nos dá $\vec{\Omega}(z)$ como

$$\vec{\Omega}(z) = (0, 0, \Omega_3(z)) = \frac{W_3^2}{\omega^2 c} \frac{e}{mc} B_0 \quad (21)$$

$$= 5.27 \times 10^{-17} \lambda^2 n(z) B_0 \quad (\text{c.g.s.})$$

mostrando mais uma vez a dependência com λ^2 .

Pela equação (12) nós temos:

$$\vec{S}(z) = \begin{cases} S_1 = S_{01} - W_3 S_{02} - W_3^2/2 S_{01} \\ S_2 = S_{02} + W_3 S_{01} - W_3^2/2 S_{02} \\ S_3 = S_{03} \end{cases} \quad (22)$$

dando, então o vetor estado de polarização de saída em função do vetor estado de polarização de entrada e dos parâmetros do Plasma.

4-b-1- CONFIGURAÇÃO ÓPTICA E MEDIDAS EM θ -PINCHS

Tomemos luz de entrada linearmente polarizada perpendicular a B_z , ou seja $S_0 = (1, 0, 0)$. Desta forma, o vetor estado de polarização de saída vêm:

$$S(z) = (1 - W_3^2/2, W_3, 0)$$

notando que a luz de saída é ainda linearmente polarizada, ou / seja teremos uma rotação de Faraday pura.

Tomando agora um analisador constituído de um polarizador a 45° de B_z , ou seja descrito por $P(0, 1, 0)$, temos que a intensidade de saída será dada por

$$\frac{2I}{I_0} = (1 + W_3) \quad (23)$$

Esse resultado, é o mesmo obtido por outros autores /70/, sem a aproximação de rotações para pequenos ângulos e o uso da representação de Poincaré, e, que dão explicitamente o ângulo de rotação de Faraday como

$$\Psi = (5.27/2) \times 10^{-17} \lambda^2 \int_0^l n B_0 dl \quad (24)$$

e de

$$I = I_0 \sin^2 \Psi$$

para a intensidade de saída.

A figura 21 mostra o sistema óptico proposto, e a figura 22 a intensidade de saída calculada em função da densidade eletrônica e campos magnéticos típicos do O-Pinch em funcionamento na UNICAMP, utilizando-se linhas laser de $\lambda = 10.6 \mu m$ (laser de CO_2); $\lambda = 75.6 \mu m$ (CH_3OH); e $\lambda = 118.8 \mu m$ (CH_3OH).

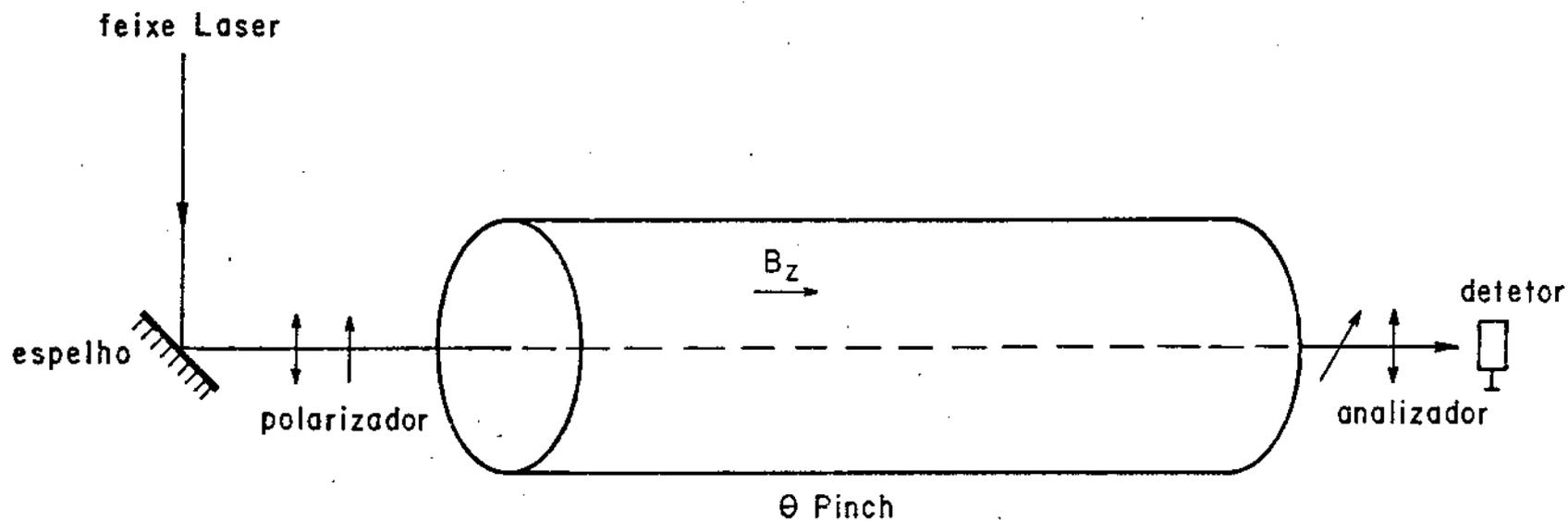


Figura 21-Configuração óptica de um sistema polarimétrico para medidas de densidade eletrônica em θ -Pinchs.

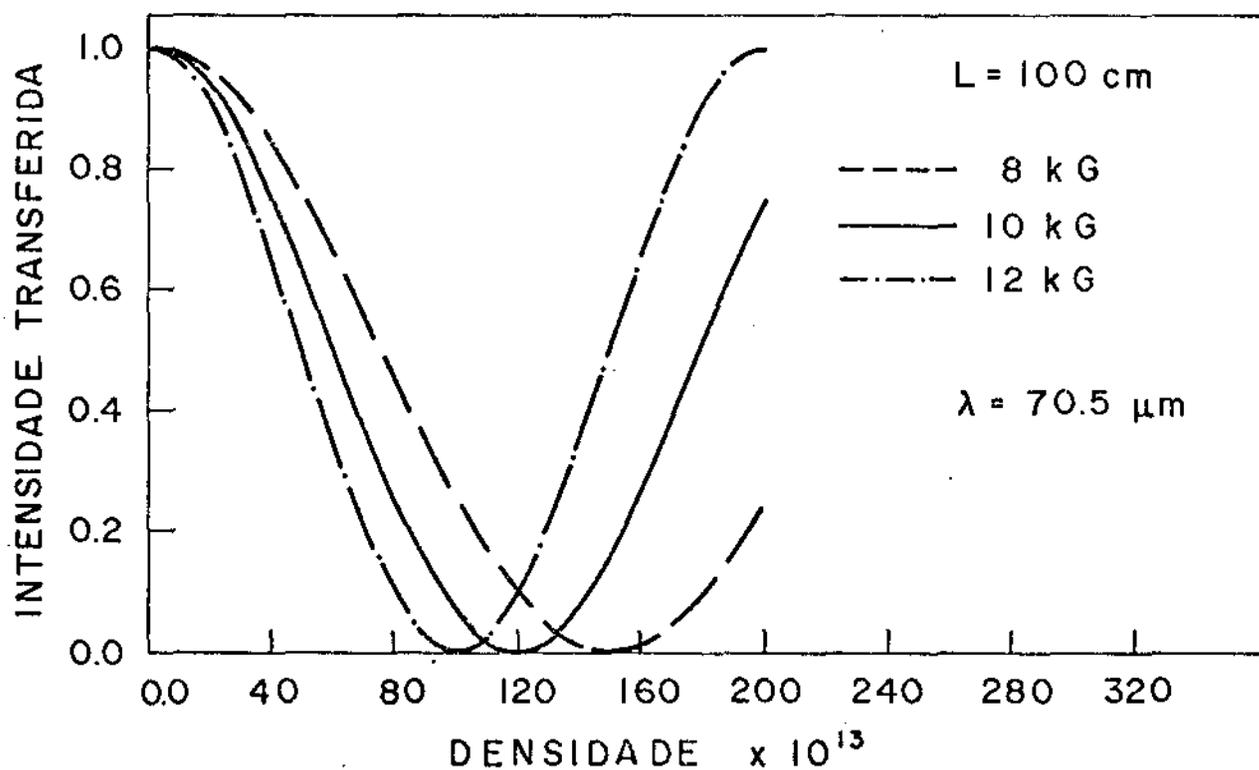
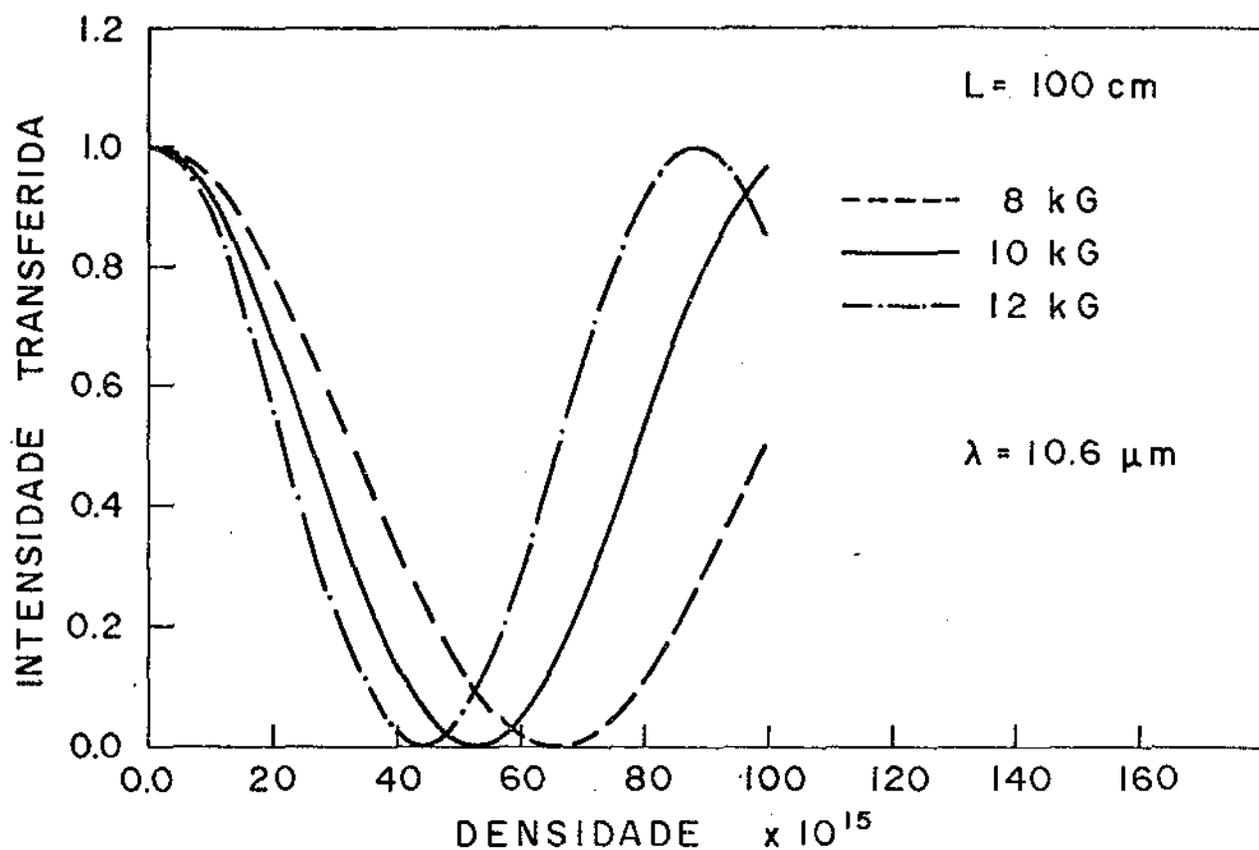


Figura 22- Intensidade de saída calculada em função da densidade eletrônica e campos magnéticos típicos do θ -Pinch da UNICAMP, utilizando-se diferentes λ 's, e o sistema da figura 21.

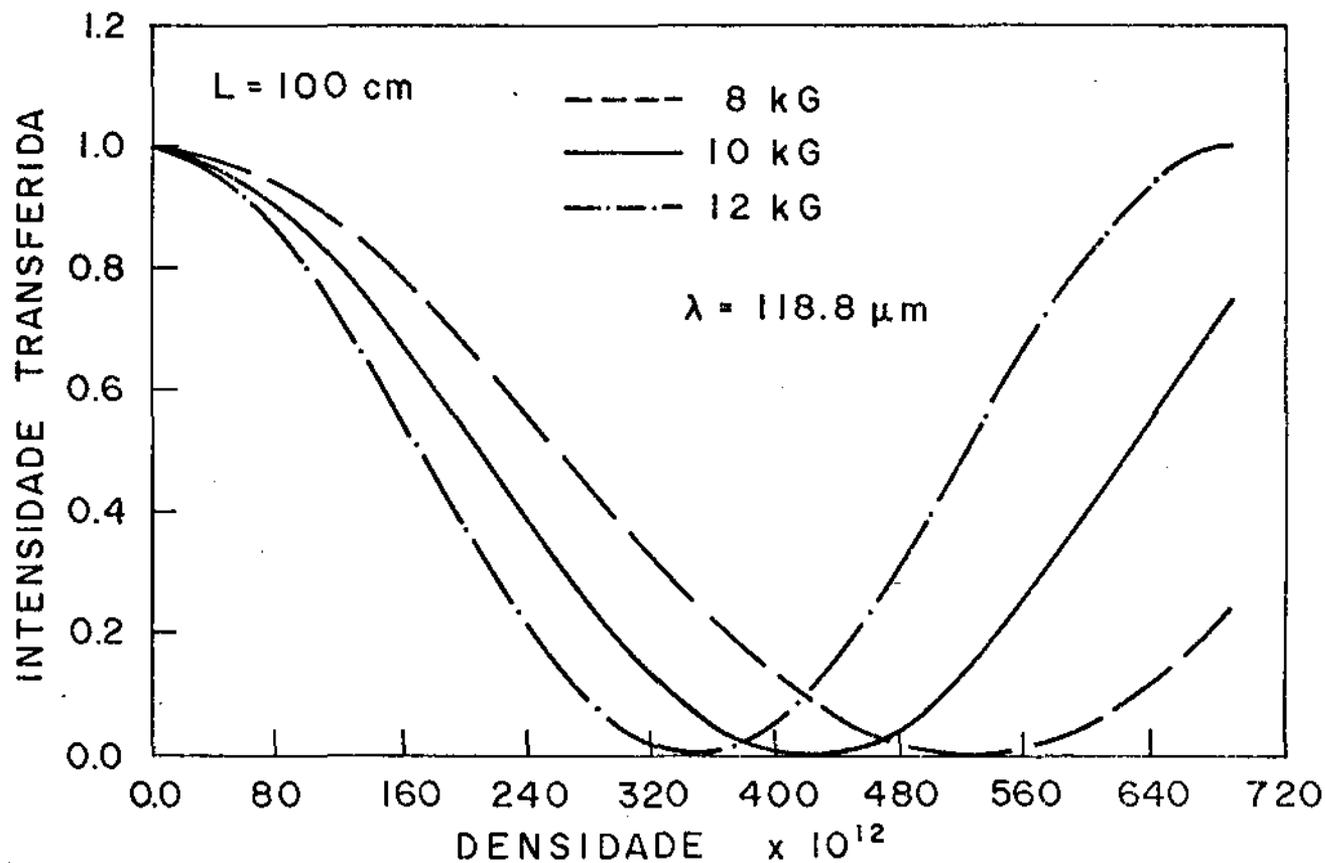


Figura 22- Intensidade de saída calculada em função da densidade eletrônica e campos magnéticos típicos do θ -Pinch da UNICAMP, utilizando-se diferentes λ 's, e o sistema da figura 21.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÃO

Bombeio óptico em moléculas polares têm-se mostrado, ao longo da última década, como uma interessante, versátil e eficiente técnica de geração de radiação eletromagnética coerente na região do Infravermelho Longínquo do espectro. A escassez de fontes desse tipo de radiação nessa região, assim como a existência de inúmeros experimentos que as utilizariam, determinam a importância e necessidade do maior número de linhas laser IVL ser obtido.

Em particular, Metanol e seus isótopos têm-se confirmado como as mais eficientes moléculas na geração de radiação laser IVL quando bombeadas por um laser de CO_2 , sendo responsáveis por um número de ~700 linhas, o que equivale a ~50% do número total de linhas laser IVL obtidas até as referências /5,6/. A possibilidade de se obter novas linhas laser IVL, de sua aplicação em novos experimentos e a necessidade de um maior conhecimento e entendimento de sua estrutura molecular (em particular/ de suas espécies isotopadas) nos determinaram o uso de CH_3OH , $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$, CD_3OH e CD_3OD como meio ativo neste trabalho. A seguir descreveremos, como conclusões, os resultados obtidos por nós neste campo de pesquisa.

CH_3OH

a) Novas Linhas Laser IVL: Para esta molécula, um número de 12 novas linhas foram observadas, significando um aumento percentual de ~4% no número total de linhas laser IVL observadas até hoje.

b) Identificação de Novas Linhas Laser IVL: Apenas 2 das 12 novas linhas tiveram os níveis de energia associados a suas transições completamente identificados. Isto significa um aumento de ~1.5% no número total de linhas identificadas até hoje para a molécula de CH_3OH .

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

a) Novas Linhas Laser IVL: 36 novas linhas foram observadas para essa molécula, correspondendo a um acréscimo /

de ~80% no número de linhas existentes. Essas 36 linhas representam ~47.4% do número total de linhas laser IVL obtidas por bombeio óptico com lasers de CO_2 nessa molécula.

b) Identificação de Novas Linhas Laser IVL: Das 36 linhas observadas pela primeira vez neste trabalho, 9 puderam ser completamente identificadas além de 1 observada previamente, totalizando o número de 10 linhas identificadas. Isto perfaz um acréscimo de ~50% de linhas identificadas, correspondendo a ~33.3% do número total de linhas laser IVL em $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$, identificadas até hoje.

CD_3OH

a) Novas Linhas Laser IVL: A molécula de CD_3OH apresentou um número de 69 novas linhas laser IVL, significando um aumento de ~48.6% no número conhecido anteriormente e totalizando ~32.7% do número de linhas laser IVL já observadas nessa amostra. A elucidação de dúvidas pré-existentes com respeito à maioria das linhas observadas inicialmente, foi conseguida com a observação de ~64% de todas as linhas existentes na literatura. Ênfase especial dá-se à linha de $\lambda = 3030.0 \mu\text{m}$ que é a linha laser de maior comprimento de onda já obtida por bombeio óptico em gases.

b) Identificação de Novas Linhas Laser IVL: Apresentamos uma nova interpretação espectroscópica, baseada na idéia que as moléculas de CD_3OH que participam da maioria das transições laser IVL, são as que populam termicamente o primeiro nível excitado de rotação interna ($n=1$) e não as do nível fundamental ($n=0$). Essa interpretação permitiu-nos a identificação de 43 linhas laser, que, quando adicionadas às 9 linhas identificadas por nós e associadas às transições envolvendo $n=0$, totalizam 52 linhas laser IVL completamente identificadas neste trabalho. Isto corresponde a ~94.6% do número total de linhas laser IVL para as quais se conhecem os números quânticos associados aos níveis de energia participantes dessas transições.

CD_3OD

a) Novas Linhas Laser IVL: CD_3OD é a molécula com o maior número de novas linhas laser IVL observadas neste trabalho: 80. Isto significa um aumento de ~135.6% no número de li

linhas pr eexistentes, correspondendo a ~57.6% do número total de linhas laser IVL já observadas nessa amostra. A segunda linha de maior comprimento de onda   obtida aqui, tendo um $\lambda = 2923.0 \mu m$

b) Identifica o de Linhas Laser IVL: A inexistência de parâmetros moleculares determinados para o modo de estiramento C-O, torna impossível até o momento, qualquer identifica o completa das transi es laser IVL para essa molécula.

Aplica es: Sugerem-se configura es ópticas adequadas que permitem a determina o simultânea da densidade eletrônica (n) e campo magnéticos poloidais (B_p) em plasmas de interesse termonuclear confinados magneticamente em configura es do tipo Tokamak, quando se usa a técnica polarimétrica e linhas laser IVL em diagnóstico de plasmas.

Em particular, linhas de longos comprimentos de onda observadas por nós tais como as de $\lambda = 3030.0 \mu m$ e de $\lambda = 2923.0 \mu m$, viabilizam essas medidas em máquinas operando em regime de baixa densidade ($n \sim 10^{12} - 10^{13} \text{ cm}^{-3}$), como   o caso da Tokamak em opera o no Brasil (USP). Essa aplica o pode ser extendida também a plasmas de configura es lineares ou de tipo θ -Pinch ($n \sim 10^{15} - 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), como   o caso da máquina operando na UNICAMP.

Como consequência deste trabalho, nota-se também, a necessidade de estudos de espectroscopia de absor o Infravermelha com lasers de diodo continuamente sintonizados na região do modo de estiramento C-O, para as moléculas de $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$, CD_3OD , bem como para a série fraca de Woods para o CD_3OH . Essas medidas permitirão um maior conhecimento da estrutura molecular dessas moléculas associados a esse modo de vibra o, além da determina o precisa dos parâmetros moleculares desse modo. Lasers de CO_2 isotopados usados como fonte de bombeio em $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ e CD_3OH , deverão também propiciar a descoberta de inúmeras e intensas novas linhas laser IVL, que possibilitarão um conhecimento ainda maior e mais preciso da estrutura molecular desses gases. Em nosso sistema, a mudança da janela de quartzo de saída do laser IVL por uma de menor espessura e, o aumento do intervalo de varredura do micr metro, deverão permitir a descoberta de novas e mais precisas linhas laser IVL de baixos comprimentos de onda ($\lambda \leq 100.0 \mu m$).

APÊNDICE A

A FUNÇÃO DE ONDA E AUTOVALORES DE ENERGIA PARA A MOLECULA DE METANOL

Neste apêndice descrevemos um método para se derivar a função de onda e autovalores de energia associadas a rotação (externa e interna) de moléculas simétricas ou ligeiramente assimétricas, sua separação em equações independentes descrevendo os dois modos, e a solução da equação, não usual, descrevendo o movimento interno, que no caso do metanol é a rotação do grupo OH em relação ao CH_3 . Seguiremos, para isso, os artigos básicos de Koehler e Dennison /19/, e Burkhard e Dennison /20/.

O ponto de partida para essa análise é escrever a energia de rotação de um rotor simétrico clássico. A energia cinética rotacional desse sistema é

$$T = \frac{I_b}{2} (\omega_b^2 + \omega_c^2) + \frac{I_{a1}}{2} \omega_{a1}^2 + \frac{I_{a2}}{2} \omega_{a2}^2 \quad (1)$$

onde ω_{a1} e ω_{a2} são as frequências de rotação dos grupos hidroxílico e metílico, respectivamente, ao redor do eixo "a". ω_b e ω_c são as frequências de rotação da molécula ao redor dos eixos "b" e "c". Essas frequências podem ser escritas em termos de derivadas dos ângulos de Euler θ , φ , ψ_1 e ψ_2 (θ dá a inclinação do eixo "a" em relação ao eixo fixo no espaço, "z"; φ mede o azimute do rotor ao redor do eixo "z"; e ψ_1 e ψ_2 são os ângulos dos grupos OH e CH_3 ao redor de "a", Ver Goldstein/ 32/). Isso nos dá:

$$T = \frac{I_b}{2} (\dot{\theta}^2 + \dot{\varphi}^2 \sin^2 \theta) + \frac{I_{a1}}{2} (\dot{\varphi} \cos \theta + \dot{\psi}_1)^2 + \frac{I_{a2}}{2} (\dot{\varphi} \cos \theta + \dot{\psi}_2)^2 \quad (2)$$

A energia potencial, que é dada pela equação (6 II), é

$$V(\chi) = \frac{1}{2} V_3 (1 - \cos 3\chi)$$

onde χ é escrito em termos dos ângulos de Euler como $\chi = \psi_1 - \psi_2$.

Convertendo essas expressões para sua forma equivalente, quantum-mecânica através do princípio da correspondência, e inserindo-as na equação de Schrodinger tomada em coordenadas esféricas /1/, temos a expressão:

$$\frac{1}{I_b} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \mu}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{I_b \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \mu}{\partial \varphi^2} + \left(\frac{1}{I_a} + \frac{\cos^2 \theta}{I_b \sin^2 \theta} \right) \frac{\partial^2 \mu}{\partial \psi_1^2} +$$

$$+ \left(\frac{1}{I_{a2}} + \frac{\cos^2 \theta}{I_b \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \mu}{\partial \Psi_2} \right) - \frac{2 \cos \theta}{I_b \sin^2 \theta} \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial \varphi \partial \Psi_1} + \frac{\partial^2 \mu}{\partial \varphi \partial \Psi_2} \right) \quad (124)$$

$$+ \frac{2 \cos \theta}{I_b \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \mu}{\partial \Psi_1 \partial \Psi_2} + \frac{2}{\hbar^2} \left\{ E_{\text{TOTAL}} - \frac{\sqrt{3}}{2} [1 - \cos 3(\Psi_1 - \Psi_2)] \right\} \mu = 0 \quad (4)$$

onde μ é a função de onda descrevendo a rotação total.

Essa equação complexa pode ser separada, tomando-se uma solução do tipo /70/:

$$\mu = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(i K \Psi) \exp(i M \varphi) \Theta(\theta) R(\chi)$$

onde

$$\Psi = \frac{I_{a1} \Psi_1 + I_{a2} \Psi_2}{I_a} \text{ e } \Theta(\theta) \text{ e } R(\chi) \text{ satisfazem as equações}$$

$$\frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \left\{ \frac{1}{\sin^2 \theta} [(M - K \cos \theta)^2] - [J(J+1) + K^2] \right\} \Theta(\theta) = 0 \quad (6)$$

e

$$- \left(\frac{I_{a1} + I_{a2}}{I_{a1} I_{a2}} \right) \frac{\hbar^2}{2} \frac{d^2 R(\chi)}{d\chi^2} - \left[E_{\text{rot int}} - \frac{\sqrt{3}}{2} (1 - \cos 3\chi) \right] R(\chi) = 0 \quad (7)$$

A expressão $\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{iK\Psi} e^{iM\varphi} \Theta(\theta)$

é simplesmente a função de onda para um rotor rígido simétrico, com $\Theta(\theta)$ sendo dada por funções hipergeométricas /1-c/. Nota-se, também que a função de onda total μ , é um produto dessa expressão por $R(\chi)$, que pela equação (7 A), é dependente sō de I_a . Isso na verdade não é correto, visto que a molécula de metanol tem um pequeno produto de inércia I_{ab} , que a faz ser ligeiramente assimétrica. Dessa forma a equação (7-A) vem /19/

$$- \left(\frac{I_a I_b - I_{ab}^2}{I_{a1} I_{a2} I_b - I_{a2} I_{ab}^2} \right) \frac{\hbar^2}{2} \frac{d^2 R(\chi)}{d\chi^2} - \left[E_{\text{rot int.}} - \frac{\sqrt{3}}{2} (1 - \cos 3\chi) \right] R(\chi) = 0 \quad (8)$$

Essa equação descreve, portanto, a rotação interna do grupo hidroxílico em relação ao metílico na molécula de metanol, sob a influência de um potencial de impedimento de forma / cosenoidal, simetria tripla e altura V_3 . Dessa equação podemos /

escrever a Hamiltoniana do sistema associada à rotação interna / como

$$H = F \langle P_{\alpha}^2 \rangle + \frac{1}{2} V_3 \langle (1 - \cos 3\alpha) \rangle \quad (9)$$

onde

$$F = \frac{I_a I_b - I_{ab}^2}{I_a I_a I_b - I_{ab}^2} \quad (10)$$

$$P_{\alpha} = \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \alpha} = \text{momento canônico conjugado} \quad (11)$$

$F \langle P_{\alpha}^2 \rangle$ = valor esperado da energia cinética da rotação / interna,

$\frac{V_3}{2} \langle (1 - \cos 3\alpha) \rangle$ = valor esperado da energia potencial da rotação interna

A equação (8-A) pode ser reescrita como

$$\frac{d^2 R(\alpha)}{d\alpha^2} + (W + 2\alpha \cos 3\alpha) R(\alpha) = 0 \quad (12)$$

$$\text{com } W = (E_{\text{rot in}} / F) - V_3 / 2F \quad (13A)$$

$$2\alpha = V_3 / F \quad (14-A)$$

Essa equação é conhecida como Equação de Mathiew. Dois casos limites nos permitem uma compreensão física do sistema: 1º se a energia de rotação interna $E_{\text{rot in}}$ é muito maior que a altura da barreira V_3 , então $W \gg 2\alpha$ e a equação (12-A) vêm:

$$\frac{d^2 R(\alpha)}{d\alpha^2} + W R(\alpha) = 0 \quad (15)$$

que é a equação de movimento de um rotor livre. O efeito da barreira é pequeno e pode ser tratado como perturbação. 2º no limite oposto de $E_{\text{rot in}} \ll V_3$, o potencial de impedimento pode ser expandido em uma série de Taylor ao redor de um ponto de mínima energia, e então temos:

$$\frac{d^2 R(\alpha)}{d\alpha^2} + (W' - \beta^2 \alpha^2) R(\alpha) = 0 \quad (16)$$

onde $W' = E_{\text{rot in}} / F$, e $\beta = 3/2 (V_3 / F)^{1/2}$, e o movimento é restrito a um pequeno intervalo de α , tal que o sistema nesse limite / comporta-se como um oscilador harmônico simples, com energia

$$E_{\text{rot int}} = \frac{3\hbar^2}{2} \left(\frac{V_3}{F} \right)^{1/2} (u + 1/2) \quad (17)$$

Cada nível de energia é triplamente degenerado, desde que existem

3 posições equivalentes de mínimo de energia ($\chi = 0, 2\pi/3$ e $4\pi/3$).

No entanto, os menores níveis de energia de rotação interna para o metanol não correspondem a nenhum desses dois limites, e solução detalhada é necessária para encontrar as funções de onda e níveis de energia da equação (12-A). Pelo teorema de Floquet [71], sabe-se que a solução geral da equação de Mathieu é da forma

$$R(\chi) = e^{i\sigma\chi} F(\chi) \quad (18)$$

onde $F(\chi)$ é periódica, com período $2\pi/3$ e então pode ser expandida numa série de Fourier

$$F(\chi) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \sum_{m=-\infty}^{\infty} a_m e^{3im\chi} \quad (19)$$

onde m é um índice inteiro.

O sistema físico impõe três condições nessa solução matemática: a primeira é que a função seja sempre finita, ou seja que σ deve ser real na função de onda $R(\chi)$. As outras duas são que $R(\chi)$ deve permanecer imutável por uma rotação completa/ de qualquer dos grupos da molécula, isto é, para

$$\psi_1 = \psi_1 + 2\pi n_1 \quad ; \quad \psi_2 = \psi_2 + 2\pi n_2 \quad (20)$$

onde n_1 e n_2 são inteiros. Essas duas condições dão

$$\chi = \chi + 2\pi(n_1 - n_2) \quad ; \quad \psi = \psi + 2\pi(n_1 I_{a1} + n_2 I_{a2})/I_a \quad (21)$$

Impondo essas condições na função de onda de rotação total (5-A) temos

$$\begin{aligned} e^{ik\psi} e^{iM\varphi} \Theta(\theta) e^{i\sigma\chi} F(\chi) &= \\ = e^{ik\psi} e^{iM\varphi} \Theta(\theta) e^{i\sigma\chi} F(\chi) e^{2\pi i \left[\frac{K(n_1 I_{a1} + n_2 I_{a2})}{I_a} + \sigma(n_1 - n_2) \right]} & \quad (22) \end{aligned}$$

que é válida somente se

$$K(n_1 I_{a1} + n_2 I_{a2})/I_a + \sigma(n_1 - n_2) = n_0 \quad (23)$$

onde n_0 é um inteiro. Lembrando que $I_a = I_{a1} + I_{a2}$, essa expressão/ pode ser reescrita como

$$K n_2 + (n_1 - n_2) \left[\left(\frac{K I_{a1}}{I_a} \right) + \sigma \right] = n_0 \quad (24)$$

Como n_1 e n_2 são quaisquer inteiros, devemos ter K também como um inteiro, o que corrobora a natureza do número quântico de m_0

mento angular para a rotação total dessa variável, e também que

$$k \frac{I_{a1}}{I_a} + \sigma = p \quad (25)$$

com p , também um inteiro. Dessa forma tiramos

$$\sigma = p - k \frac{I_{a1}}{I_a} \quad (26)$$

e que só existem 3 diferentes valores de p , que determinam todos os de σ , já que qualquer inteiro q pode ser escrito como $q = p + 3r$, com r sendo um inteiro. Tomamos $p = 0, 1$ e 2 , e então a equação de onda solução da rotação interna (18-A) vem

$$R(\chi) = e^{i(p+3r - k I_{a1}/I_a)\chi} F(\chi) \quad (27)$$

Podemos incluir o fator $e^{i3r\chi}$ na expansão de Fourier $F(\chi)$, de tal maneira que $F(\chi) e^{i3r\chi} = F(\chi)$

As três soluções associadas aos números $p=0, 1, 2$, são as posições associadas a $\chi = 2\pi/3$ que são os mínimos de potencial. Historicamente, essas três soluções são usualmente designadas pelo número quântico γ , onde γ tem a seguinte relação com p :

p	γ
$0 \leftrightarrow 1$	
$1 \leftrightarrow 3$	
$2 \leftrightarrow 2$	

Para encontrar os autovalores da equação (12-A), combinamos (18-A) e (19-A) para expressar a solução como

$$R(\chi) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \sum_{m=-\infty}^{\infty} a_m e^{i(3m+\sigma)\chi} \quad (28)$$

e a substituímos em (12-A), fazendo as derivadas e usando a forma exponencial para o $\cos 3\chi$, obtendo:

$$\sum_m \left\{ (-3m+\sigma)^2 a_m e^{i(3m+\sigma)\chi} + [W + \alpha (e^{i3\chi} + e^{-i3\chi})] a_m e^{i(3m+\sigma)\chi} \right\} = 0$$

ou

$$\sum_m \left\{ [W - (3m+\sigma)^2] a_m e^{i(3m+\sigma)\chi} + \alpha a_m e^{i(3m+\sigma+3)\chi} + \alpha a_m e^{i(3m+\sigma-3)\chi} \right\} = 0$$

que pode ser reescrita, combinando os termos de mesmo expoente

REFERÊNCIAS

- 1-a- G. Herzberg- Molecular Spectra and Molecular Structure-I-Spectra of Diatomic Molecules, Van Nostrand Reinhold Comp. 1939
- b- G. Herzberg- Molecular Spectra and Molecular Structure- II Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, Van Nostrand Reinhold Comp. 1945.
- c- C.H.Townes and A.L.Schawlow- Microwave Spectroscopy, Dover Publ.,Inc. N.Y. 1955
- 2-a- K.M.Evenson- Faraday Lectures, 71.7 (1981)
- b- C.A.Ferrari and R.J.Saykally_ _Submetido à Revista Brasileira de Física
- 3-T.Y.Chang, T.J.Bridges and E.G.Burkhardt- Appl. Phys. Lett. 17 249(1970)
- 4-M.Inguscio, F.Strumia and J.O.Henningsen- Reviews of Infrared and Millimeter Waves, Plenun Press (1984)
- 5-J.C.Petersen and J.O.Henningsen- Reviews of Infrared and Millimeter Waves, Plenun Press (1984)
- 6-S.Kon, T.Kachi, Y.Tsunawaki and M.Yamanaka_ Reviews of Infrared and Millimeter Waves, Plenun Press (1984)
- 7-T.Kachi and S.Kon- Int. Jour. of Infrared and Millimeter Waves v4,n5,767 (1983)
- 8-S.F.Dyubko, V.A.Svich and L.D.Fesenko- Radiofizika 18,1434 / (1975)
- 9-T.Y.Chang and T.J.Bridges- Opt. Comm. 1,423 (1970)
- 10-D.J.Knight- Nat. Phys. Lab. Rep. NQu 45 ,Middlesex,England (1982)
- 11-E.J. Danielewicz and P.D. Coleman- IEEE J.Quantum Electron, QE-13,485 (1977)
- 12-T.Y.Chang-Optical Pumping in Gases -Springer Series (1976)

- 13-A. Borden and E. F. Barker- J. Chem. Phys. 6, 553 (1938)
- 14-R. M. Lees and A. J. Baker- J. Chem. Phys. 48, 5299 (1968)
- 15-R. M. Lees- J. Chem. Phys. 57, 2249 (1972)
- 16-D. R. Woods- Ph.D. Thesis, Univ. of Michigan, Ann Arbor (1970)
- 17-J. P. Sattler, T. L. Worcheski and W. A. Riessler- Infrared Phys. 18, 521 (1978)
- 18-J. P. Sattler, T. L. Worcheski and W. A. Riessler- Infrared Phys. 19, 217 (1979)
- 19-J. S. Koehler and D. M. Dennison- Phys. Rev. 57, 1006 (1940)
- 20-D. G. Burkhardt and D. M. Dennison- Phys. Rev. 84, 408 (1951)
- 21-E. V. Ivash and D. M. Dennison- Phys. Rev. 89, 895 (1953)
- 22-E. V. Ivash and D. M. Dennison- J. Chem. Phys. 21, 1804 (1953)
- 23-D. G. Burkhardt and D. M. Dennison- J. Mol. Spectrosc. 3, 299 (1959)
- 24-Y. Y. Kwan and D. M. Dennison- J. Mol. Spectrosc. 43, 291 (1972)
- 25-J. O. Henningsen- Infrared and Millimeter Waves, V5, Academic Press (1982)
- 26-C. C. Lin and J. D. Swalen- Rev. Mod. Phys. 31, 841 (1959)
- 27-J. E. Woulrab- Rotational Spectra and Molecular Structure, Academic Press (1967)
- 28-A. Serrallach, R. Meyer and H. H. Gunthard- J. Mol. Spectrosc. 52, 94 (1974)
- 29-J. O. Henningsen- J. Mol. Spectrosc. 85, 282 (1982)
- 30-A. Scalabrin, E. C. C. Vasconcellos, C. H. Brito Cruz and H. L. Fragnito- in Lasers and Applications, Springer Series V26, 222 (1980)

- 31-J.P.Lowe and R.G.Parr- J.Chem.Phys.44, 3001 (1966)
- 32-H.Goldstein- Classical Mechanics, Adison Wesley (1950)
- 33-V.Stein,C.Belorgeot,J.Kachmarsky and K.D.Moeler- J.Mol.Spectrosc. 67,244 (1977)
- 34-V.Stern,N.Goff,J.Kachmarsky and K.D.Moeler- J.Mol.Spectrosc. 79,345 (1980)
- 35-B.Kirtman- J.Chem.Phys. 37,2516 (1962)
- 36-J.O.Henningsen- IEEE J.Quantum Electron. QE13,435 (1977)
- 37-J.O.Henningsen- IEEE J.Quantum Electron. QE14,958 (1978)
- 38-F.R.Petersen,K.M.Evenson,D.A.Jennings,J.S.Wells,K.Goto and J.J.Jimenez- IEEE J.Quantum Electron. QE11,838 (1975)
- 39-F.R.Petersen,K.M.Evenson,D.A.Jennings and A.Scalabrin- IEEE J.Quantum Electron. QE16,319 (1980)
- 40-M.A.Algatti- Tese de Mestrado, Unicamp (1984)
- 41-a-E.C.C.Vasconcellos,J.Tomaseli,D.Pereira,A.Scalabrin,K.M.Evenson,D.A.Jennings and F.R.Petersen-9th International Conference on Infrared and Millimeter Waves, Japan (1984)
b-J.Tomaseli- Tese de Mestrado, Unicamp (1984)
- 42-A.Scalabrin,D.Pereira,J.Tomaseli,E.C.C.Vasconcellos,D.A.Jennings,and K.M.Evenson- A ser submetido à Int. J. of Infrared / and Millimeter Waves
- 43-J.O.Henningsen- Int.J. of Infrared and Millimeter Waves, 4, 707(1983)
- 44-J.O.Henningsen- J.Mol.Spectrosc. 83,70 (1980)
- 45-R.M.Lees,M.A.Walton and J.O.Henningsen- J.Mol:Spectrosc. 88, 90 (1981)

- 46-W.H.Weber and P.D.Maker- J.Mol.Spectrosc. 93,131 (1982)
- 47-J.O.Henningsen and J.C.Petersen-Infrared Phys. 18,475 (1978)
- 48-J.O.Henningsen,J.C.Petersen,F.R.Petersen,D.A.Jennings,and K.M.Evenson- J.Mol.Spectrosc. 77,298 (1979)
- 49-A.J.Barnes abd H.E.Hallan- Trans.Faraday Soc. 66,1920 (1970)
- 50-McC.Gerry,R.M.Lees and G.Winneweiser- J.Mol.Spectrosc. 61,231 (1976)
- 51-R.M.Lees- Astrophys.J. 184, (1973)
- 52-S.F.Dyubko,V.A.Svich,and L.D.Fesenko- Radiofizika 18,1434 / (1975)
- 53-E.J.Danielewicz and C.O.Weiss- IEEE Q& Quantum Electron. QE14 458 (1978)
- 54-H.Sigg,H.J.Bluysen and P Wider- IEEE J.Quantum Electron.QE20 616 (1984)
- 55-R.J.Saykally,K.M.Evenson,D.A.Jennings, A.Scalabrin and F.R.Petersen- Submitted to Optics Letters
- 56-A.Scalabrin and K.M.Evenson- Optics Letters 4,277 (1979)
- 57-W.H.Weber,D.H.Leslieand C.W.Peters- J.Mol.Spectrosc.67,244 / (1977)
- 58-V.Stern,C.Belorgeot,J.Kachmarski and K.D.Moeller- J.Mol.Spectrosc. 67,244 (1977)
- 59-T.Kachi,M.Fukutami and S.Kon- Int.J.Infrared and Millimeter Waves 3, 401 (1982)
- 60-S.Kon,E.Hagiwara T.Yano and H.Hirose- Jap.J.Appl.Phys. 14,731 (1975)

61-E. C. C. Vasconcellos, A. Scalabrin, F. R. Petørsen and K. M. Evenson
Int. J. Infrared and Millimeter Waves 2, 533 (1981)

62 R. M. Lees- J. Chem. Phys. 56, 5887 (1972)

63-a-A. D. Craig- Plasma Phys. 18, 777 (1976)

b-N. J. Peacock- Diagnostics for Fusion Experiments - Wiley /
N. Y. (1978)

64-V. Ascoli-Bartoli, W. Bozzolan, M. Grolli, and L. Pieroni- Internal
Report L. GI/R/71/11/I Laboratorio Gas Ionizzato, Centro di Fras-
cati-Roma Italia

65-F. de Marco and S. Segre- plasma Phys. 14, 245 (1972)

66-D. Pereira, M. Machida and A. Scalabrin- IV Japan-Brazil
Symposium on Science and Technology, V3- Energy-Nuclear Fusion /
São Paulo, Brazil (1984)

67-F. de Marco and S. Segre- Opt. Comm. 23, 125 (1977)

68-J. H. Vuolo e R. M. O. Galvão desenvolveram outra formulação para
o método Polarimétrico, e analisaram o caso de Propagação Hori-
zontal(ao longo do eixo Y) para a determinação da densidade ele-
trônica, usando o efeito Faraday no Tokamak da USP- Rev. Brasile-
ira de Física 12, 912 (1982)

69-J. H. Vuolo e R. M. O. Galvão- Relatório Interno IEAv, 013/82 (1982)

70-H. H. Nielsen- Phys. Rev. 49, 445 (1932)

71-J. Whitaker and G. N. Watson- Modern Analysis- Cambridge Univ. /
Press, N. Y. (1935)

LEGENDA DAS FIGURAS

Figura 1- Diagrama parcial dos níveis de energia/ que participam na ação laser IVL, numa molécula poliatômica tí

fica.

Figura 2- Estrutura molecular de equilíbrio do Me

tanol.

Figura 3- Modos normais de vibração do Metanol.

Figura 4- Superposição do espectro de emissão do laser de CO₂ e frequências do modo de estiramento C-O, de alguns isótopos do Metanol.

Figura 5- Energia de rotação interna do estado vi
bracional fundamental do CH₃OH, em função de n, γ , e K (por Bu
rkhardt e Dennison /20/). Na verdade s̄o valores inteiros de K têm
significado físico.

Figura 6- Possíveis transições de absorção e emis
são, definidas pelas regras de seleção de dipolo elétrico, em /
moléculas do tipo Metanol. As trnsições pontilhadas, são as men os
prováveis.

Figura 7- Linhas laser IVL dominantes (a)- dentro
de um estado (n=0), e (b)- entre diferentes estados de rotação/
interna (n=1 0). Linhas pontilhadas significam transições permi
tidas mas fracas.

Figura 8- Relações de combinação entre linhas de
emissão dentro de um mesmo estado de rotação interna, caracteri
zando uma tríade.

Figura 9- Arranjo experimental do sistema laser /
IVL

Figura 10- registro da linha laser IVL de $\lambda=116.5$
 μm do CD₃OH, bombeada pela 9P(48) do laser de CO₂.

Figura 11- Registro da linha laser IVL de $\lambda=583.3 \mu\text{m}$ do CD_3OH , bombeada pela 9R(22) do laser de CO_2 .

Figura 12- Registro simultâneo de duas linhas laser IVL: $\lambda=237.1 \mu\text{m}$ e $\lambda=287.0 \mu\text{m}$ do CD_3OH , bombeadas pela 10P(24) do laser de CO_2 .

Figura 13- Registro simultâneo de 3 linhas laser IVL: $\lambda=520.3 \mu\text{m}$, $\lambda=699.0 \mu\text{m}$ e $\lambda=988.1 \mu\text{m}$ do CD_3OH , bombeadas pela // 10R(18) do laser de CO_2 .

Figura 14- Superposição do espectro de emissão do laser de CO_2 com o de absorção do modo de estiramento C-O do Metanol (por Henningsen /37/).

Figura 15- Superposição do espectro de emissão do laser de CO_2 com o de absorção do modo de estiramento C-O do $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ (por Henningsen e Petersen /47/).

Figura 16- Espectro de absorção infravermelho do modo de estiramento C-O do CD_3OH (por Woods /16/).

Figura 17- Transições laser IVL e níveis de energia completamente identificados, do CD_3OH , associados à linha / de bombeio 10R(36) do laser de CO_2 , e à série forte de Woods.

Figura 18- Transições laser IVL e níveis de energia completamente identificados do CD_3OH , associados à linha de bombeio 10R(36) do laser de CO_2 , e à série fraca de Woods.

Figura 19- (a)- A elipse de polarização
(b)- A esfera de Poincare, para a representação do estado de polarização.

Figura 20- Configuração óptica de um sistema polarimétrico multicanal, permitindo medidas simultâneas de densidade eletrônica e campo magnético poloidal em Tokamaks. ($S = S_1 \cdot S_2 = (0, 1, 0) \cdot (\cos 2\Psi, \sin 2\Psi, 0) = (0, \sin 2\Psi, 0)$).

Figura 21- Configuração óptica de um sistema polarimétrico para medidas de densidade eletrônica em θ -Pinchs.

Figura 22- Intensidade de saída calculada em função da densidade eletrônica e campos magnéticos típicos do θ -Pinch da UNICAMP, utilizando-se diferentes λ_s , e o sistema da figura 21.

LEGENDA DAS TABELAS

Tabela 1- Frequências dos modos normais de vibração do Metanol.

Tabela 2- Regras de seleção para transições de Dipolo Elétrico para a molécula de Metanol.

Tabela 3- Novas linhas laser em CH_3OH .

Tabela 4- Parâmetros moleculares do CH_3OH , utilizados nos cálculos dos autovalores de energia.

Tabela 5- Autovalores de energia de rotação interna ($n=0,1$) e $\omega(n,\gamma,K)$, para o CH_3OH .

Tabela 6- Identificação de novas linhas laser IVL do CH_3OH .

Tabela 7- Novas linhas laser IVL em $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$.

Tabela 8- Parâmetros moleculares do $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$, utilizados nos cálculos dos autovalores de energia.

Tabela 9- Autovalores de energia de rotação interna ($n=0,1$) e $\omega(n,\gamma,K)$, para o $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$.

Tabela 10- Identificação de novas linhas laser IVL do $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$.

Tabela 11- Linhas laser IVL do CD_3OH (como apresentadas por Dyubko et al /52/).

Tabela 12- Linhas laser IVL do CD_3OH , incluindo as novas obtidas neste trabalho.

Tabela 13- Autovalores de energia e parâmetros moleculares, como apresentados por Woods /16/, para a série forte.

Tabela 14- Autovalores de energia e parâmetros moleculares, como apresentados por Woods /16/, para a série fraca.

Tabela 15- Parâmetros moleculares do CD_3OH , associados à série forte de Woods ($n=0$), e utilizados para os cálculos dos autovalores de energia dessa série.

Tabela 16- Autovalores de energia de rotação interna da série forte ($n=0$) e $w(n, \gamma, K)$.

Tabela 17- Identificação das linhas laser IVL do CD_3OH , associadas a $n=0$.

Tabela 18- Parâmetros moleculares do CD_3OH , associados à série fraca de Woods ($n=1$), e utilizados para os cálculos dos autovalores de energia dessa série.

Tabela 19- Autovalores de energia de rotação interna da série fraca ($n=1$) e $w(n, \gamma, K)$.

Tabela 20- Identificação das linhas laser IVL do CD_3OH , associadas a $n=1$.

Tabela 21- Novas linhas laser IVL em CD_3OD .

Tabela 22- Parâmetros moleculares do CD_3OD , para o estado fundamental de vibração.

Tabela 23- Autovalores de energia de rotação interna ($n=0$) e $w(n, \gamma, K)$ do estado fundamental de vibração.

CONSTANTES FÍSICAS UTILIZADAS

- c = velocidade da Luz = $2.99792458 \times 10^{10}$ cm/s
 e = carga do eletron = 4.8032×10^{-10} statcoulomb
 m_e = massa do eletron = 9.1095×10^{-28} g
 \hbar = constante de Planck = 1.0546×10^{-27} erg-s
 k = constante de Boltzmann = 1.3807×10^{-16} erg/grau(K)
 ω_{pe} = frequência de plasma eletrônico = $5.64 \times 10^4 n_e^{1/2}$ rad/s