

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FÍSICA GLEB WATAGHIN

Bombeamento Óptico de Moléculas Polares por Laser Selado de $^{13}\text{CO}_2$ para Geração de Ondas TeraHertz

Leverson Farias Lamonier Costa

Dissertação apresentada ao Instituto de Física da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Daniel Pereira

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Daniel Pereira (IFGW-UNICAMP)

Prof. Dr. Flávio Caldas da Cruz (IFGW-UNICAMP)

Prof. Dr. José Antônio Roversi (IFGW-UNICAMP)

Prof. Dr. Basílio Baseia (IF-UFG)

Prof. Dr. Marcelo Geraldo Destro (IEAv-CTA)

Campinas, 16 de Agosto de 2007

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

	Costa, Levenson Farias Lamonier
C823b	Bombeamento óptico de moléculas polares por laser selado de $^{13}\text{CO}_2$ para geração de ondas Terahertz / Levenson Farias Lamonier Costa. Campinas, SP : [s.n.], 2007.
	Orientador: Daniel Pereira.
	Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".
1	1. Moléculas polares. 2. Ondas Terahertz. 3. Metanol.
2	4. Bombeamento ótico. 5. Análise espectral. 6. Dispositivos
3	ótico- acústico. 7. Espectroscopia acústica – Ótica. I. Pereira,
4	Daniel. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física
5	"Gleb Wataghin". III. Título.
	6 (vsv/ifgw)

- Título em inglês: Optically pumped of polar molecules for sealed-off $^{13}\text{CO}_2$ laser for generation Terahertz waves
- Palavras-chave em inglês (Keywords):
 1. Polar molecules
 2. Terahertz waves
 3. Methanol
 4. Optical pumped
 5. Spectroscopy
 6. Optoacoustic devices
 7. Photoacoustic spectroscopy
- Área de concentração: Física Atômica e Molecular
- Titulação: Doutor em Ciências
- Banca examinadora:

Prof. Daniel Pereira
Prof. Basílio Baseia
Prof. Flávio Caldas da Cruz
Prof. Marcelo Geraldo Destro
Prof. José Antônio Roversi
- Data da defesa: 10.08.2007
- Programa de Pós-Graduação em: Física



Secretaria de Pós-Graduação - Tel: (19) 3521-5305 - FAX: (19) 3521-4142

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **LEVERSON FARIAS LAMONIER COSTA – RA 007139**, APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN” DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 16/08/2007.

COMISSÃO JULGADORA:

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

Prof. Dr. Basílio Baseia
IF/URG

Prof. Dr. Marcelo Geraldo Destro
CTA/IEA/DF

Prof. Dr. Flávio Caldas da Cruz
DEQ/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. José Antonio Roversi
DEQ/IFGW/UNICAMP

Dedico este trabalho aos meus pais Ozair Lamonier e Cinira Farias Lima
e aos meus irmãos Ricardo, Olga, Helenês, Leonardo e Daniel Felipe.

Agradecimentos

A realização deste trabalho foi possível, devido a participação de algumas pessoas amigas, das quais eu considero especiais na minha formação profissional:

- Ao prof. Daniel Pereira pela oportunidade para realização deste trabalho, onde a amizade, a franqueza, e as discussões e críticas construtivas, foram fundamentais para o meu crescimento acadêmico e científico.

- Ao meu amigo, Ronaldo Viscovini pela enorme ajuda na fase inicial deste trabalho.

- Ao prof. João Carlos (o Joca) pela ajuda nos "assignments".

- Aos professores Flavio Caldas Cruz e Luiz Araújo pela amizade e apoio.

- Aos técnicos de laboratório Joãozinho, Polaquini, Júlio Guedes, José Aparecido, Jacaré e Ailton.

- Aos companheiros de grupo Giovanna, Luciano Cruz, Marcos Moreira, Bruno Roque, Joseph, Augusto e Silvania.

- Aos meus amigos: Ricardo Avelino, Luciano Fonseca, José Abel, Narcizo Marques, Rodrigo Rubo, Rickson Mesquita, Francisco Paulo, Rogério Valentin, Edilson Moura, Wagner Rosa, Manoel Deusdete, Márcio Medeiros, Edgar Amorim, Alex Bernadini, Alexandre Carioca, Lázaro Padilha, George Loula, Dracena, Félix, J. Tedesco e Rogério Fluminense.

- Agradecer ao pessoal da CPG: Maria Ignez, Armando e Cássia.

- Agradecer a CAPES, FAPESP, CEPOF pelo apoio financeiro

“Quero retribuir ao meu país o conhecimento, o entendimento, a sabedoria e o aprendizado adquirido durante a minha caminhada, mesmo que essa contribuição venha a ser infinitesimal, pois estou convicto que, somente com pessoas bem educadas e bem intencionadas, conseguiremos construir um Brasil mais justo, igualitário e desenvolvido para nossas gerações vindouras”.

Leverson Farias Lamonier Costa

Resumo

Neste trabalho realizamos três importantes etapas: **1)** montar e caracterizar um laser selado de $^{13}\text{CO}_2$, **2)** empregar o laser selado de $^{13}\text{CO}_2$ como fonte de bombeamento óptico para a molécula de metanol CH_3OH , e utilizá-lo pela primeira vez, para excitar o isótopo de metanol $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ para geração de ondas na região do TeraHertz (THz) e **3)** Propor "assignments" para as transições THz do CH_3OH e do $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$.

Para excitar as respectivas moléculas de metanol, um tubo comercial selado de $^{13}\text{CO}_2$ foi montado e caracterizado num ressonador laser Fabry-Perot. Dois cabeçotes de alumínio foram conectados por 4 barras de invar, separado em 135cm. Em um dos cabeçotes, temos uma grade de difração (150 linhas/mm) na configuração Littrow para selecionar as linhas de emissão do respectivo laser. O 2º cabeçote suporta um espelho de saída de ZnSe (90% de refletividade com 10m de raio de curvatura) acoplado num PZT para sintonia fina da frequência do laser. No sistema de alimentação, usamos uma fonte de alta tensão comercial (25kV, 8mA) operando em regime DC. Com isso, utilizamos o respectivo laser para excitar as moléculas CH_3OH e $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$, onde fomos pioneiro no uso do mesmo para bombeio óptico da molécula $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$. Decorrente disso, obtemos os espectros de absorção em torno de cada linha de emissão do $^{13}\text{CO}_2$ dos respectivos metanol. Estes dados serviram de referencia para investigação sistemática de novas emissões THz, onde observamos e caracterizamos 12 novas linhas THz do CH_3OH e 19 do $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$. Todas foram caracterizadas em relação ao seu comprimento de onda, offset, pressão de trabalho, polaridade e intensidade relativa. Utilizando os dados de linhas THz observados por nós, e os espectros de absorção a Transformada de Fourier do CH_3OH e do $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$, um programa computacional intitulado "Ritz", identificou "assignments" para 4 transições THz do CH_3OH e 9 emissões THz para $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$, respectivamente.

Abstract

In this work we accomplish three important tasks: to mount and to characterize a laser sealed-off $^{13}\text{CO}_2$ to optically pump first time methanol molecules CH_3OH and $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ for generation of TeraHertz waves; Proposed assignments for transistions THz of the CH_3OH and $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$. For optical pumping we use a commercial sealed-off $^{13}\text{CO}_2$, tube in a homemade Fabry-Perot laser resonator, mounted on two aluminum blocks connected by invar rods and separated by 1.35m. One block holds a grating (150grooves/mm) used in Littrow configuration to select the emission line, while the second block supports a ZnSe output mirror (90% reflectivity and 10m radius of curvature) mounted on a PZT for fine frequency tuning. We use high voltage power supply (25kV, 8mA) to operate the $^{13}\text{CO}_2$ laser in CW regime. A cooling system maintains operation of the laser tube at -10^0C . Output powers of 10W and 110MHz tuning range are typical for lines with higher optical gains. After, molecules CH_3OH and $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$, optoacoustics spectroscopy (OA) signal, obtained around each sealed-off $^{13}\text{CO}_2$ laser line were the starting point to search for THz laser lines. For the more intense OA signal, a systematic investigation was performed to observe and characterize 12 new THz lines of the CH_3OH and 19 THz emissions of $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ that they had been characterized in wavelength, offset, working pressure, relative polarity and relative intensity. The available data has been compared a Ritz analysis of the high-resolution Fourier-Transform absorption spectrum of CH_3OH and $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$, resulting in the assignments for 4 THz transistions of the CH_3OH and 9 THz emissions for $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$, respectively.

Conteúdo

Dedicatória	iii
Agradecimentos	iv
1 Introdução	1
1.1 Organização da Tese	5
2 Lasers de CO₂	7
2.1 Estrutura Rotacional - Vibracional do CO ₂	7
2.1.1 Os modos normais de vibração	8
2.1.2 Distribuição das linhas Rotacionais	10
2.1.3 Transições das Bandas Regulares	11
2.1.4 Largura de Linha	13
2.1.5 As frequências absolutas dos Isótopos de CO ₂	14
2.2 Características dos Lasers Selados de CO ₂	20
2.3 Montagem e Caracterização do Laser de ¹³ CO ₂ Selado	23
2.3.1 Sistema Óptico	23
2.3.2 Sistema de Alimentação Elétrico	25
2.3.3 Sistema de Refrigeração	26
2.3.4 Sistema Mecânico	27

3 Aspectos Teóricos Referentes as Moléculas de Metanol e a Técnica de Bombeamento Óptico	35
3.1 Molécula de Metanol	35
3.2 Modelo Vibro-Roto-Torsional	37
3.3 Regras de Seleção para transições de Dipolo Elétrico	44
3.4 Efeitos de Polarização	47
3.4.1 Análise de dados experimentais para identificação dos níveis envolvidos na ação laser THz	48
3.5 Procedimento de "Assignment" utilizado na investigação de Espectros Contínuos a Transformada de Fourier	49
3.5.1 Programa Computacional fit	51
3.5.2 Método de Rydberg-Ritz	53
3.6 Bombeamento Óptico em Moléculas Polares	54
3.7 Espectroscopia Fotoacústica	56
4 Técnicas e Arranjos Experimentais	65
4.1 O Laser de Bombeamento	65
4.2 Lasers THz de Moléculas Polares	66
4.2.1 Características das linhas THz	67
4.3 Montagem Experimental para Investigação das Linhas THz	70
4.4 Geração e Caracterização do Laser THz	73
5 Resultados Experimentais e Análises Teóricas	75
5.1 Análises das Novas linhas laser THz do CH ₃ OH	76
5.2 Análises das novas linhas laser THz do ¹³ CH ₃ OH	85
5.3 Espectroscopia do CH ₃ OH por Ação Laser THz	93
5.4 Espectroscopia do ¹³ CH ₃ OH por Ação Laser THz	97

6	Conclusão	100
	Apêndice	112
A	"ATLAS" das Linhas de Emissão Laser THz e dos Espectros Fotoacústicos do Metanol CH ₃ OH, BANDA 9P	113
B	"ATLAS" das Linhas de Emissão Laser THz e dos Espectros Fotoacústicos do Metanol CH ₃ OH, BANDA 9R	123
C	"ATLAS" das Linhas de Emissão Laser THz e dos Espectros Fotoacústicos do Metanol CH ₃ OH, BANDA 10P	131
D	"ATLAS" das Linhas de Emissão Laser THz e dos Espectros Fotoacústicos do Metanol CH ₃ OH, BANDA 10R	140
E	"ATLAS" das Linhas de Emissão Laser THz e dos Espectros Fotoacústicos do Metanol ¹³ CH ₃ OH, BANDA 9P	150
F	"ATLAS" das Linhas de Emissão Laser THz e dos Espectros Fotoacústicos do Metanol ¹³ CH ₃ OH, BANDA 9R	159
G	"ATLAS" das Linhas de Emissão Laser THz e dos Espectros Fotoacústicos do Metanol ¹³ CH ₃ OH, BANDA 10P	166
H	"ATLAS" das Linhas de Emissão Laser THz e dos Espectros Fotoacústicos do Metanol ¹³ CH ₃ OH, BANDA 10R	175
I	CH ₃ OH OPTICALLY PUMPED BY A ¹³ CO ₂ : NEW LASER LINES AND ASSIGNMENTS	185

J INFRARED AND FAR-INFRARED SPECTROSCOPY OF $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$: TERAHERTZ LASER LINES AND ASSIGNMENTS	190
--	-----

Lista de Figuras

2.1	Movimentos vibracionais da molécula de CO_2	8
2.2	Modos vibracionais de menores níveis de energia da molécula de CO_2	10
2.3	Estrutura dos níveis rotacionais da molécula de CO_2	11
2.4	Transições das Bandas Regulares do laser de CO_2	12
2.5	Níveis vibracionais de duas moléculas isotopicamente diferentes. O lado esquerdo representa a moléculas com massa menor, e o esquerdo a molécula com massa maior	16
2.6	Níveis rotacionais de duas moléculas isotopicamente diferentes. O lado esquerdo representa a moléculas com massa menor, e o esquerdo a molécula com massa maior.	17
2.7	Esquema do efeito dos isótopos nos níveis rotacional dentro de uma banda de rotação-vibração. Espectro superior ilustra a molécula mais leve, e o inferior a molécula mais pesada.	18
2.8	Espectro de Emissão das Bandas Regulares das molécula de CO_2 , $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ e $^{14}\text{C}^{16}\text{O}_2$	19
2.9	Tubo de descarga selado com janelas em ângulos de Brewster. . . .	24

2.10	Potência de saída da linha 10P(32) do laser selado de $^{13}\text{CO}_2$ em função da tensão aplicada no PZT. Sintonização em frequência (110MHz) correspondente ao FSR do ressonador.	25
2.11	Eletrodos.	26
2.12	Vista frontal do desenho técnico do cabeçote posterior.	28
2.13	Vista lateral do desenho técnico do cabeçote Posterior.	29
2.14	Vista traseira do cabeçote Posterior.	30
2.15	Desenho técnico do cabeçote anterior.	30
2.16	Vista lateral do desenho técnico do cabeçote anterior.	31
2.17	Vista frontal do cabeçote anterior.	31
2.18	Vista lateral do laser de $^{13}\text{CO}_2$ selado. 1) Barras de estabilização, 2) bases fixas que regulam a altura do laser em relação a mesa óptica, 3) cabeçotes e 4) Suportes do Tubo de Descarga.	33
2.19	Temos o perfil do feixe laser da linha de emissão 10P(16) do laser selado $^{13}\text{CO}_2$	34
3.1	Estrutura Molecular de equilíbrio do Metanol.	36
3.2	Barreira de Potencial de Impedimento, de altura V_3	37
3.3	Transições permitidas de absorção e de emissão para molécula de metanol.	44
3.4	Possíveis transições de absorção e emissão, definidas pelas regras de seleção de dipolo elétrico em moléculas de metanol. As tracejadas, são as menos prováveis.	59
3.5	Linhas THz dominantes. (A) dentro de um estado ($n=0$), e (B) entre diferentes estados de rotação interna ($n=0, 1$). Linhas pontilhadas indica transições permitias, porém fracas.	60

3.6	Relações de combinação entre linhas de emissão dentro de um mesmo estado de rotação interna, caracterizando uma tríade. $R_9(10)$, $R_9(14)$ e $P_9(36)$ são as linhas de emissão $9R(10)$, $9R(14)$ e $9P(36)$ do laser de CO_2 . a, b, c, a' são as frequências (cm^{-1}) das transições.	60
3.7	Esquema de uma tríade.	61
3.8	"Loops" de transições permitidas. As linhas a pertencem ao ramo $Q(\Delta J = 0)$, $K \rightarrow K+1$; b e c ao ramo $R((\Delta J = 0), K \rightarrow K)$; d ao ramo $R, K \rightarrow K+1$; e ao ramo $P(\Delta J = -1), K \rightarrow K+1$.	61
3.9	Ajuste teórico (linha contínua) de uma linha experimental(•) com três funções "sinc" (linhas pontilhadas).	62
3.10	Bandas de absorção do estiramento CO do metanol CH_3OH (superior) e do isótopo $^{13}CD_3OH$ (inferior) em correspondência com as linhas de emissão dos respectivos laser de CO_2 . Notamos o deslocamento relativo dos espectros provocado pelas isotopagem ^{12}C - ^{13}C e do H-D.	63
3.11	Espectro de absorção (curva inferior) do CH_3OH (medido a 200mTorr) para linha $9P26$.	64
4.1	Determinação do offset da transição de absorção pela técnica LDT. a) Curva de ganho do laser selado $^{13}CO_2$ sintonizado na $9P(18)$; b) Emissão IVL e LDT de $394.9\mu m$ em -5MHz.	68
4.2	Montagem Experimental para geração de ondas THz de moléculas polares	70
4.3	Cavidade Fabry-Perot para geração de ondas THz	71
4.4	Emissões laser THz de c) 149.3, d) 218.3, e) $460.4\mu m$ na linha $9P(30)$, respectivamente	74

5.1	Emissões Laser THz do CH ₃ OH para linha 9P(16): A) 354.2 μ m, B) 200.9 μ m, C) 148.0 μ m, D) 119.7 μ m e E) 624.6 μ m, respectivamente. Todas com -30MHz de offset.	84
5.2	Emissões Laser THz do CH ₃ OH para linha 9P(22): A) 331.7 μ m e B) 385.4 μ m, respectivamente. Todas com offset maior que +55MHz.	85
5.3	Esquema de "Assignment" de linhas THz	95
5.4	Esquema de "Assignment" de linhas THz	99
A.1	Linhas THz com seus respectivos Off-sets: (A) 77.8 μ m; +35MHz (B) 97.3 μ m; +35MHz (C) 419.3 μ m; +35MHz.	115
A.2	Linhas THz com seus respectivos Off-sets: A) 354.2 μ m, B) 200.9 μ m, 148.0 μ m, 119.7 μ m e 624.6 μ m todas com offset de -30MHz.	116
A.3	Linhas THz com seus respectivos Off-sets: A) 51.9 μ m, B) 60.3 μ m e C) 394.9 μ m todas com offset de -5MHz.	117
A.4	Linhas THz com seus respectivos Off-sets: A) 351.1 μ m; -55MHz B) 50.0 μ m; -55MHz.	117
A.5	Linhas THz com seus respectivos Off-sets: A) 331.7 μ m; +55MHz B) 385.4 μ m; +55MHz.	118
B.1	Linhas THz com seus respectivos Off-sets: A) 124.7 μ m; +5MHz B) 145.0 μ m; +5MHz.	125
B.2	Linhas THz com seus respectivos Off-sets: A) 85.9 μ m; +20MHz B) 57.9 μ m; +30MHz.	126
B.3	Linhas THz com seus respectivos Off-sets: A) 448.3 μ m; +20MHz B) 313.1 μ m; +30MHz C) 126.6 μ m; +20MHz D) 212.2 μ m; +20MHz E) 177.0 μ m; +20MHz	127
B.4	Linhas THz com seus respectivos Off-sets: 674.8 μ m; +11MHz. . .	128

B.5	Linhas THz com seus respectivos Off-sets: (A) $69.8\mu\text{m}$; -37MHz (B) $75.2\mu\text{m}$; -20MHz	128
B.6	Linhas THz com seus respectivos Off-sets: A) $52.4\mu\text{m}$, B) $56.2\mu\text{m}$, C) $58.1\mu\text{m}$ e D) $75.0\mu\text{m}$. Todas apresentaram offset de $+13\text{MHz}$. .	129
C.1	Linhas THz com seus respectivos Off-sets: (A) $129.1\mu\text{m}$; $+32\text{MHz}$. .	137
D.1	Linhas THz com seus respectivos Off-sets: (A) $297.9\mu\text{m}$; -27MHz (B) $133.5\mu\text{m}$; -27MHz	146
E.1	Linhas THz com seus respectivos Off-sets: (A) $48.2\mu\text{m}$; 0MHz (B) $717.7\mu\text{m}$; 0MHz	153
E.2	Linha THz com seu respectivo Off-set: (A) $42.3\mu\text{m}$; $+10\text{MHz}$. . .	154
E.3	Linha THz com seu respectivo Off-set: (A) $111.7\mu\text{m}$; $+55\text{MHz}$. .	154
E.4	Linhas THz com seus respectivos Off-sets: (A) $113.9\mu\text{m}$; -55MHz (B) $148.2\mu\text{m}$; -55MHz	155
E.5	Linhas THz com seus respectivos Off-sets: (A) $149.3\mu\text{m}$; -12MHz (B) $218.3\mu\text{m}$; -12MHz (C) $460.4\mu\text{m}$; -12MHz	156
E.6	Linhas THz com seus respectivos Off-sets: (A) $171.6\mu\text{m}$; -20MHz (B) $299.5\mu\text{m}$; -20MHz (C) $401.9\mu\text{m}$; -20MHz	157
F.1	Linhas THz com seus respectivos Off-sets: (A) $62.1\mu\text{m}$; $+10\text{MHz}$ (B) $49.1\mu\text{m}$; $+10\text{MHz}$	160
F.2	Linhas THz com seus respectivos Off-sets: (A) $87.1\mu\text{m}$; 0MHz (B) $713.2\mu\text{m}$; 0MHz	162
F.3	Linhas THz com seus respectivos Off-sets: (A) $53.0\mu\text{m}$; $+15\text{MHz}$ (B) $49.7\mu\text{m}$; $+10\text{MHz}$	163
F.4	Linha THz com seu respectivo Off-set: $47.7\mu\text{m}$; -15MHz	164

Capítulo 1

Introdução

Os lasers tem-se consolidado, desde o seu desenvolvimento nos anos 60, como uma das ferramentas mais importantes para aplicação em investigações científicas, industriais, e recentemente, em cirurgias e imagens médicas. Entre os vários lasers desenvolvidos, podemos destacar o laser de CO_2 e os lasers TeraHertz (THz).

O laser de CO_2 descoberto nos anos 1970 por Patel, apresentava na oportunidade como meio ativo somente a molécula de CO_2 , alcançando poucos milliwatts de potência [1]. Com intuito de melhorar ganho e potência do mesmo, incluíram na composição do meio ativo, o nitrogênio (N_2) e Hélio (He), melhorando significativamente a potência de saída (alcançando atualmente kilowatts de potência) e o ganho do laser. Isso fez do laser de Dióxido de Carbono uma das fontes de radiação coerente mais eficientes ($\cong 25\%$), sendo empregada hoje na indústria para cortes de chapas de aço, cortes de madeiras, soldagem de navios, corte cirúrgicos e etc. Na ciência, devido a sua alta intensidade e potência, tem sido utilizado, para aprisionar átomos por Força de Dipolo e fazer rede óptica [2, 3].

Uma das mais importantes contribuições científicas do laser de CO_2 , tem sido sua utilização como fonte de bombeamento óptico em moléculas polares, onde na década

de 70, Chang e Brigdes foram os pioneiros na utilização do mesmo em moléculas polares. Na oportunidade, observaram que a radiação do laser de CO₂ era fortemente absorvida por moléculas de Fluoreto de Metil (CH₃F) [4]. Desde então, dezenas de moléculas polares (CH₃OH, ¹³CH₃OH, CD₃OH, DCOOD, HCOOH, CHD₂OH...) tem sido bombeadas por laser de CO₂, em especial, as moléculas de metanol CH₃OH e seus isótopos. As mesmas são responsáveis por mais de 50% da geração de todas as radiação na região TeraHertz [5–9]. A razão desse sucesso, decorre da excelente superposição entre a frequência de emissão dos lasers de CO₂ e as frequências de absorção das respectivas moléculas.

A região TeraHertz compreendida entre 30μm(10 THz) à 3mm(0.1THz) do espectro eletromagnético, tem recebido da comunidade científica diversas nomeclaturas, como: ondas milimétricas, ondas submilimétricas, Infravermelho Longínquo (Far-Infrared), e atualmente de ondas TeraHertz ou Raios T [10]. Decorrente do reduzido números de fontes de radiação coerente, essa região é ainda muito pouco explorada cientificamente, com pouco mais de 2000 transições lasers compreendidas entre 30μm à 3mm. Além disso, sua baixa potência (estima-se em dezenas de mW), robustez do aparato experimental, fazem destas radiações, inadequadas para algumas aplicações científicas e, para o desenvolvimento tecnológico nessa região do espectro eletromagnético.

No entanto, as radiações THz tem contribuído enormemente para o entendimento em física básica, como por exemplo, **medidas Stark** [11, 12] onde podemos obter informações determinantes para o *assignment* (identificação dos números quânticos envolvidos numa transição), dos níveis envolvidos na ação laser THz; **Astrofísica**, onde as ondas THz tem sido utilizadas como oscilador local para detecção heteródina de espécies atômicas e moleculares no espaço interestelar [13, 14]. Somado a isso, o advento dos laser moleculares contribuíram também para o surgimento de novas técnicas

de espectroscopia molecular à alta resolução, como: **Espectroscopia à Transformada de Fourier, Espectroscopia Fotoacústica e Espectroscopia Stark.**

Dados à alta resolução, mediante modelos teóricos adequados, tem possibilitado um melhor conhecimento dos processos físicos inerentes ao ciclo completo do laser THz. Consequentemente, estas técnicas tem propositado aos profissionais de espectroscopia, um melhor entendimento das estruturas roto-vibracional das moléculas polares, em particular o metanol. Por tudo isso, a região TeraHertz tem-se mostrado atualmente rica em oportunidades científicas e tecnológicas, despertando interesses de indústrias bélicas e dos profissionais da área.

Quanto a suas aplicações tecnológicas, podemos salientar o emprego das mesmas em sistemas de imagens de segurança, onde sua utilidade estará voltada para câmeras de alta resolução localizadas preferencialmente em aeroportos (segurança anti-terrorismo); Aplicabilidade para geração de imagens médicas, pois por serem radiação de baixa energia, não prejudica os tecidos biológicos, como acontece com o Raio-X, por exemplo [15–23].

Portanto, a importância dessas fontes THz ressaltada acima, nos motivaram a investigar sistematicamente (mediante bombeamento óptico) o metanol CH_3OH e o seu isótopo $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$, pois estas emissões decorrentes de moléculas polares, tem-se mostrado até este momento, a fonte mais eficiente para geração de radiação na região do TeraHertz. Desta forma, os objetivos traçados para realização deste trabalho foram: montar e caracterizar um Laser selado de $^{13}\text{CO}_2$; Bombeamento óptico das moléculas CH_3OH e $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ para geração de transições THz; Propor *assignment* para as transições de absorção Infravermelho(IV) e de emissão THz; Fazer levatamento das transições de absorção das respectivas moléculas de metanol, utilizando espectroscopia fotoacústica.

Com o laser selado de $^{13}\text{CO}_2$ caracterizado em relação a sua óptica (grade de

difração com 150linhas/mm e espelho de saída com 90% de refletividade e raio de curvatura de 10m), corrente de operação (8mA), energia de alimentação (25kV), curva de ganho de 110MHz e potencia de 10W para as linhas de emissão com ganhos ópticos mais elevados, o utilizamos para excitar as moléculas de CH_3OH e $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$. Escolhemos a molécula CH_3OH para calibrar nosso sistema experimental, pois até este momento só existiam dois artigos publicados com a mesma [24, 25], possibilitando a descoberta de novas emissões THz com a respectiva molécula. Quanto a molécula $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$, essa será a primeira vez que a mesma estará sendo excitada por laser de $^{13}\text{CO}_2$, onde nossa pesquisa estará contribuindo para as primeiras emissão THz desta molécula.

Desta forma, fomos capazes de observar 12 novas linhas laser THz para o molécula CH_3OH e 19 novas linhas laser THz para a molécula de $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$. Todas as transições de emissão THz foram caracterizadas quanto ao seu: comprimento de onda, Off-Set (dessintonia entre a frequência central das linhas de bombeio do laser selado de $^{13}\text{CO}_2$) da transição de absorção mediante a técnica de Lamb-Dip Transferido, pressão ótima, polaridade relativa e intensidade relativa; Quanto aos dados de Espectroscopia Fotoacústica, fizemos os espectros de absorção das respectivas moléculas para todas as linhas de emissão (**9R, 9P, 10R e 10P**) da fonte de bombeio, onde estes serviram de balizador para investigação de novas ondas THz. Todos estes resultados, estão apresentado em forma de "Atlas" nos apêndices A, B, C, D, E, F, G e H.

Finalmente, estes resultados nos permitiram identificar os *assignments* (números quânticos de algumas transições de absorção IV e emissão THz). Para tal, utilizando dos dados de espectroscopia de absorção à Transformada de Fourier e, os resultados das transições THz, utilizamos um programa computacional chamado "Ritz" que foi capaz de identificar os números quânticos associados as absorções IV e emissão THz. Com isso, obtivemos sistematicamente, *assignments* para 4 linhas THz do CH_3OH

e 3 linhas de absorção IV (9P16, 9P22, 9R18), e 9 linhas THz do $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ e 3 linhas de absorção IV (9P26, 9P30, 9P32) associadas a transições de emissões THz. Apresentamos nos apêndices I e J, os artigos publicados oriundos destes trabalhos.

1.1 Organização da Tese

Este trabalho foi dividido em seis capítulos, nos quais a pesquisa feita estará sendo abordada nos próximos 5 capítulos. No final apresentamos 10 apêndices, onde 8 primeiros são relacionados aos espectros fotoacústicos das moléculas CH_3OH e $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$, e os últimos 2, são os trabalhos publicados decorrentes dessa investigação.

Capítulo 2: Laser de CO_2 - Fazemos uma introdução do funcionamento dos lasers de CO_2 , abordando as diferenças de frequências entre as moléculas de CO_2 e seus isótopos, e finalmente, relatamos a montagem e caracterização do laser selado de $^{13}\text{CO}_2$.

Capítulo 3: Aspectos Teóricos Referentes as Moléculas de Metanol e a Técnica de Bombeamento Óptico - Apresentamos informações necessárias para o entendimento do trabalho. Descrevemos sobre as características das moléculas de metanol; Abordamos o modelo vibro-roto-torcional, que são base de cálculos dos níveis de energia da molécula; as regras de seleção de momento de dipolo elétrico e efeitos de polarização que definem as possíveis transições na ação laser THz; Discorreremos sobre a técnica de bombeamento óptico, a técnica de espectroscopia fotoacústica, e finalizando com o procedimento e o programa computacional Ritz, utilizado para identificação dos "assignments" das transições de absorção IV e de emissão THz.

Capítulo 4: Técnicas e Arranjos Experimentais - veremos as principais características dos laser THz de Moléculas Polares, a montagem experimental para investigação de dados a alta resolução, e os principais parâmetros para geração e

caracterização dos lasers THz.

Capítulo 5: Resultados Experimentais e Análise Teórico - é dedicado a apresentação dos resultados obtidos e análises realizadas. Discorremos sobre a análise realizada nos espectros fotoacústicos decorrentes das linhas de absorção dos isótopos de metanol quando bombeados pelo laser $^{13}\text{CO}_2$. Por conseguinte, reportamos sobre as linhas de emissão THz, oriundas do bombeamento óptico das moléculas de metanol CH_3OH e $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$. Os resultados estão ilustrados em tabelas, e finalmente, apresentamos as propostas de ”‘assignments” das transições de emissão THz e de absorção IV, envolvidas na ação laser THz.

Capítulo 6: Conclusão - Reportamos os mais expressivos resultados obtidos com a realização deste trabalho, e por conseguinte, fazemos algumas projeções para trabalhos futuros.

Apêndices - Reportamos entre os apêndices A até H, os resultados da espectroscopia fotoacústica e das emissões THz, decorrentes do bombeamento óptico das linhas de emissão do laser selado de $^{13}\text{CO}_2$. Nos apêndices I e J temos cópias dos artigos publicados associados a esta tese.

Capítulo 2

Lasers de CO₂

O laser CO₂ é um dos mais espetaculares, mais eficientes, mais bem sucedidos lasers inventado pelo homem. Com eficiência maior que 15%, os lasers de CO₂ podem produzir de dezenas de watts até centenas de killiowatts em regime CW, contribuindo assim, para uma série de aplicações nas áreas científicas, tecnológicas e industrial [26].

Estes lasers apresentam mais de 100 transições roto-vibracional numa faixa de comprimento de onda compreendida entre 9 μ m à 11 μ m, onde podemos atribuir muito desse sucesso, à natureza da molécula de CO₂ [27].

Discorreremos neste capítulo, aspectos relativos à molécula de Dióxido de Carbono (CO₂), sobre os mecanismos de funcionamento dos lasers de CO₂, características de um laser selado de CO₂, e finalmente, descreveremos sobre o laser selado de ¹³CO₂ montado e caracterizado por nós, para empregá-lo como fonte de bombeamento óptico em moléculas de metanol para geração de ondas TeraHertz.

2.1 Estrutura Rotacional - Vibracional do CO₂

À ação laser em moléculas de CO₂ ocorre entre os seus níveis roto-vibracionais de seu estado eletrônico fundamental. O conhecimento dessas estruturas e os níveis de

energia correspondentes, são essenciais para o entendimento do processo laser. Neste sentido, estudaremos nas subseções seguintes, cada um desses processos.

2.1.1 Os modos normais de vibração

O CO₂ é uma molécula triatômica linear com um eixo de simetria ao longo dos núcleos e, simetria plana perpendicular a este eixo. Assim, podemos calcular os números de modos normais (N) da molécula da seguinte forma:

$$N = 3n - 5 = 4 \quad (2.1)$$

onde, n é o número de átomos(3), 3 é grau de liberdade tridimensional, 5 é a soma dos 3 graus de liberdade translacional, mais 2 graus de liberdade rotacional da molécula [27, 28].

Dos 4 modos vibracionais, 2 são degenerados, resultando em apenas 3 modos distintos, como estão mostrado na figura 2.1 [27].

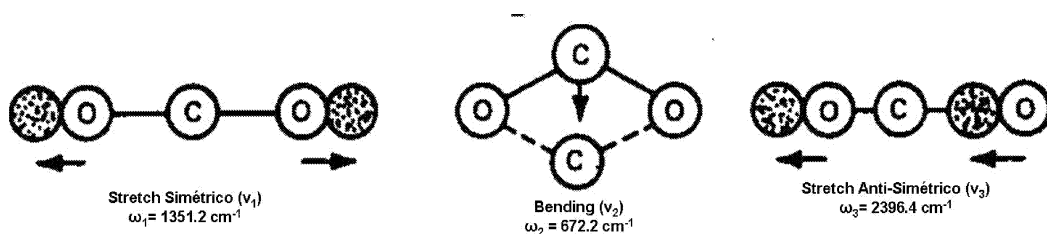


Figura 2.1: Movimentos vibracionais da molécula de CO₂.

O primeiro modo, chamado de estiramento simétrico, com frequência ν_1 , tem os dois átomos de oxigênio se movendo em direções opostas, enquanto que o átomo de carbono permanece estacionário.

O segundo modo, chamado de flexão com frequência ν_2 , tem todos os seus átomos se movendo em plano perpendicular ao eixo de simetria, com átomo de carbono se movimentando em direções opostas aos átomos de oxigênio. Este modo é duplamente

degenerado, onde esta degenerescência é quebrada quando os átomos estão acima do primeiro estado excitado do modo de flexão ($\nu_2 \geq 1$).

O último modo, chamado anti-simétrico com frequência ν_3 , apresenta todos os seus átomos se movimentando ao longo do eixo de simetria, com átomo de carbono executando movimentos em direções opostas aos dois átomos de oxigênio.

A molécula pode então vibrar em um ou mais modos normais simultaneamente, onde cada modo pode vibrar com um ou mais *quanta* de energia vibracional. Com isso, podemos representar um nível vibracional por (n_1, n_2, n_3) , onde n_1, n_2, n_3 são os números de quanta das frequências ν_1, ν_2, ν_3 respectivamente. Ou seja, o estado 10^0 tem 1 *quantum* no modo de estiramento simétrico, o estado 02^0 tem 2 quanta no modo de flexão, e assim por diante. O índice $l = n_2, n_2-2, \dots$ no número quântico n_2 , é a diferença entre os ν_2 dos planos de vibração [29]. A figura 2.2 ilustra os modos vibracionais do CO₂.

Além de apresentar a dupla degenerescência no modo de flexão, a molécula de CO₂ demonstra outra particularidade: a de que, os estados 10^0 e 02^0 estão sob ressonância de Fermi devido seus níveis de energia estarem pouco espaçados entre si.

A ressonância de Fermi ocasiona uma perturbação (perturbação é produzida pelas forças anarmônicas entre as duas vibrações) nestes níveis, provocando assim, um deslocamento de um nível para cima e outro para baixo, de modo que a separação entre os 2 estados seja maior do que o esperado [30]. Neste caso, não teremos designações independentes para os estados, 10^0 e 02^0 , mas sim, uma mistura de funções de onda de 10^0 e 02^0 . Ou seja, estes estados serão representados por $(10^0, 02^0)_I$ e $(10^0$ e $02^0)_{II}$, e com suas respectivas energias: $E_I = 1388.3\text{cm}^{-1}$, $E_{II} = 1285.5\text{cm}^{-1}$.

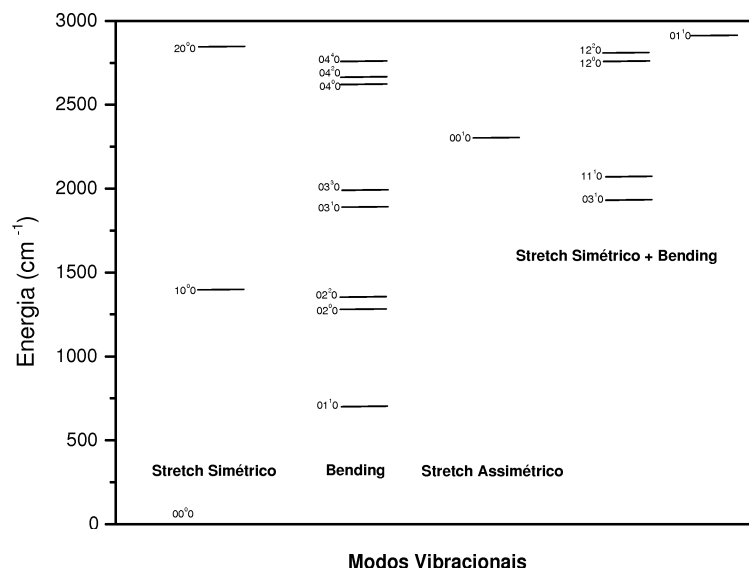


Figura 2.2: Modos vibracionais de menores níveis de energia da molécula de CO₂.

2.1.2 Distribuição das linhas Rotacionais

Além dos movimentos vibracionais de seus átomos, a molécula de CO₂ pode ainda executar movimentos rotacionais. Estas rotações significam a existência de momentos rotacionais J , e de, energias rotacionais. Os níveis de energia dos modos rotacionais são dados pela expressão:

$$E_J = B_v J(J + 1), \quad (2.2)$$

onde, J é o número quântico rotacional, B_v é a constante rotacional, cujo valor é 0.387 cm⁻¹ à temperatura de 400K [31].

A população N_J , de um nível rotacional descrito por J , com respeito à população total N , pode ser descrita pela distribuição de Boltzmann. A figura 2.3 mostra o

diagrama dos níveis rotacionais de energia do CO₂.

$$N = N(2J + 1) \frac{hcB}{KT} \exp \left[-\frac{E}{KT} \right] \quad (2.3)$$

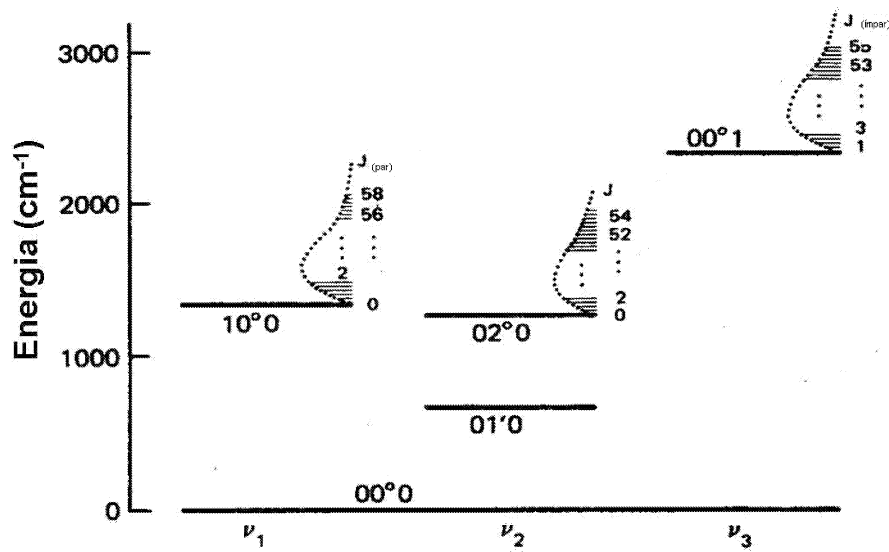


Figura 2.3: Estrutura dos níveis rotacionais da molécula de CO₂

O nível rotacional mais populado é dado por:

$$J_m = \frac{KT}{hcB} - \frac{1}{2} \quad (2.4)$$

2.1.3 Transições das Bandas Regulares

Os lasers de CO₂, inventados em 1964 [1], apresentam centenas de linhas de emissão (9 - 11 μm) na região do infravermelho médio do espectro eletromagnético [32]. Devido os movimentos rotacionais e vibracionais ocorrerem simultaneamente, o acoplamento destes, dão origem à estrutura hiperfina na banda do infravermelho.

As oscilações laser em CO₂ ocorrem entre seus níveis roto-vibracionais do estado eletrônico fundamental, onde que as transições de (00⁰1) para (10⁰0, 02⁰0)_I e, (00⁰1) para (10⁰0, 02⁰0)_{II}, nas regiões 9.4μm e 10.4μm, são as mais intensas [31]. A figura 2.4 mostra um esquema detalhado das oscilações lasers.

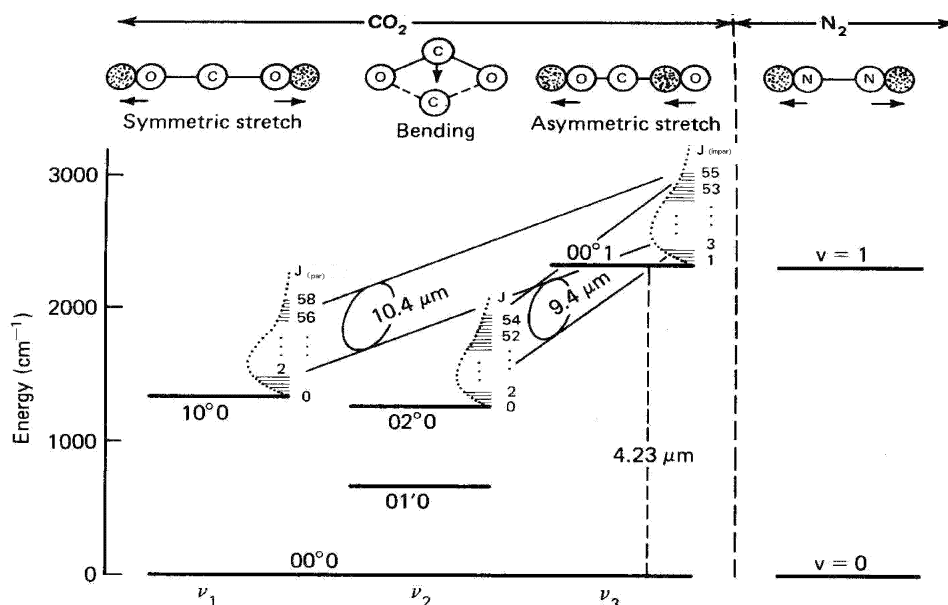


Figura 2.4: **Transições das Bandas Regulares do laser de CO₂.**

Notamos no diagrama acima, o envolvimento de três gases: CO₂, N₂ e o He. Cada um deles terá função relevante no mecanismo de excitação, na eficiência, na melhoria de ganho do laser de CO₂. São dois, os principais mecanismos de população do nível superior (00⁰1) do CO₂: colisões eletrônicas, na qual a molécula de dióxido de carbono colide inelasticamente com os elétrons de baixa energia da descarga, e por transferência ressonante de energia, onde o primeiro nível de energia vibracional do N₂, está quase em ressonância com o nível laser (00⁰1) do CO₂. A diferença de energia entre eles é de $\Delta E = -18.6 \text{ cm}^{-1}$. Portanto, por colisões inelásticas o N₂ transfere com grande eficiência, energia ao CO₂ [33].

O gás Hélio, tem a função de "retirar energia", depopular colisionalmente níveis

(10⁰0, 01¹0, 02⁰0) mais baixos da molécula de CO₂, implicando assim, no aumento da inversão de população, e por conseguinte, melhorando o ganho e a eficiência do laser. Todos esses mecanismos, ocorrem simultaneamente, embora a interação ressoante do N₂ com o CO₂, seja o processo dominante.

Neste caso, devido à simetria molecular, as bandas regulares só apresentam transições de níveis rotacionais (J) ímpares do (00⁰1) para os níveis rotacionais pares do (02⁰0) ou do (10⁰0). Estas transições roto-vibracionais devem obedecer à regra de seleção de radiação de dipolo elétrico, dando origem a 2 ramos para cada banda ¹ [27].

$$\mathbf{J} = -1, \text{ Ramo(P)}; \mathbf{J} = 0, \text{ Ramo(Q)}; \mathbf{J} = 1, \text{ Ramo(R)} \quad (2.5)$$

A figura 2.8 apresenta os espectros de emissão dos 4 ramos, 9P, 9R, 10P, 10R das bandas regulares dos lasers de CO₂, ¹³CO₂ e ¹⁴CO₂.

2.1.4 Largura de Linha

Muitos efeitos contribuem para as larguras das linhas espectroscópicas. Alguns deles podem ser modificados pela alteração das condições da amostra, e para se ter resolução elevada devemos saber como tornar mínimas as suas consequências. Outros efeitos, porém não podem ser alterados e estabelecem limites intrínsecos à resolução.

Neste sentido, cada linha de emissão do laser CO₂ apresenta uma certa largura espectral em torno da sua frequência central (ν_0). A largura de linha de uma transição é resultante de inúmeros fatores [36], tais como:

1 - *Tempo de vida natural*: devido ao princípio da incerteza, o tempo finito de

¹Os lasers de CO₂ apresentam duas bandas de emissão dependentes da temperatura. As Sequenciais 9S (00⁰2 - 02⁰2) e, 10S (00⁰2 - 10⁰2). As Hot 9H (01¹1 - 03¹0) e, 10H (01¹1 - 11⁰0). Tanto a banda HOT como a Sequencial, apresentam emissões relativamente fracas, onde esse resultado é devido a baixa população dos altos níveis (não fundamentais) vibracional para temperatura ambiente [34,35].

vida para transição, resulta numa incerteza na energia.

2 - *Efeito Doppler*: decorre dos deslocamento da frequência de radiação causada pelas velocidades das moléculas. O alargamento Doppler aumenta com a elevação de temperatura, pois as moléculas mais energéticas, têm maior variação de velocidade. Para temperatura de 300K, o alargamento Doppler é na ordem de dezenas de MHz. Para o $\lambda = 11.106\mu\text{m}$ (linha de emissão 10P(16) do laser ¹³CO₂), a largura Doppler é da ordem de 50MHz.

3 - *Efeito Colisional*: devido as deformações na moléculas causadas pela colisão com outras moléculas do meio. Este efeito depende do caminho médio das moléculas, que depende fortemente da pressão do gás. À temperatura ambiente, o alargamento colisional também chamado de alargamento por pressão é da ordem 5.3MHz/Torr.

4 - *Alargamento por Potência*: decorre das interações entre a radiação circulante e a matéria que compõe o laser.

2.1.5 As frequências absolutas dos Isótopos de CO₂

Um dos fatores limitantes na utilização do laser de CO₂ para espectroscopia e para bombeamento óptico, é que cada uma dessas suas transições só podem ser sintonizada na região espectral próxima a essas emissões. Considerando que estas transições se distanciam entre si em dezenas de GHz, a emissão dos lasers de CO₂ apresentam muitos espaços espectrais vazios. Uma das maneiras de minimizar este problema é utilizar lasers de isótopos de CO₂, pois os mesmos tem diferentes bandas (frequências diferentes devido a massa da molecula), diferentes constantes rotacionais, como também, transições ímpares nos ramos P e R, resultando assim, na ampliação da região espectral do infravermelho, em especial, as bandas regulares. Aboraderemos nesta seção, o parâmetros fundamentais que diferem as frequências roto-vibracional de uma molécula comum para uma isotópica [28].

1 - **Vibração:** As moléculas isotópicas diferem das não isotópicas somente pela massa, resultando assim, em frequências vibracionais diferentes. Se tomarmos as vibrações do ponto de vista clássico, a frequência vibracional ν_{osc} é dada por:

$$\nu_{osc} = 1/2\sqrt{k/\mu}, \quad (2.6)$$

onde a constante da força k , é determinada somente pelos movimentos eletrônicos, e que é exatamente o mesmo para diferentes moléculas isotópicas, porém, a massa reduzida μ é diferente [28]. Portanto, se tomarmos (i) para distinguir uma molécula isotópica de uma comum teremos

$$\nu_{osc}^i/\nu_{osc} = \sqrt{\mu/\mu^i} = \rho \quad (2.7)$$

As moléculas isotópicas por serem mais pesadas, apresenta frequência vibracional menor. Se o índice (i) refere-se a massa do isótopo, a constante ρ será menor que 1. As equações abaixo mostra as energias vibracionais entre duas moléculas com pesos moleculares diferentes

$$G = \omega(\mathbf{n} + 1/2) \quad (2.8)$$

$$G^i = \omega^i(\mathbf{n} + 1/2) = \rho\omega(\mathbf{n} + 1/2). \quad (2.9)$$

A figura 2.5 ilustra as posições relativas dos níveis vibracionais de duas moléculas com massas diferentes. Vemos que a separação dos níveis correspondentes aumenta com o aumento de n , além disso, os níveis de energia da molécula mais leve é mais alto que a da mais pesada.

2 - **Rotacional:** O parâmetro molecular fundamental de que precisamos é o momento de inércia, I , da molécula. Defini-se este momento como o produto entre a

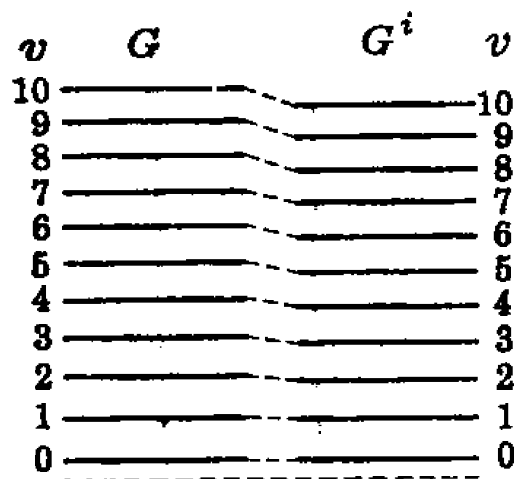


Figura 2.5: Níveis vibracionais de duas moléculas isotopicamente diferentes. O lado esquerdo representa a moléculas com massa menor, e o esquerdo a molécula com massa maior

massa de cada átomo da molécula pela distância ao eixo de rotação que passa pelo centro de massa da molécula

$$I = \sum_i m_i r_i^2, \quad (2.10)$$

onde r_i é a distancia perpendicular entre o átomo i e o eixo de rotação. O momento de inércia, é evidente, depende das massas dos átomos presente e da geometria molecular, de modo que se pode esperar que a espectroscopia de rotação proporcione informações sobre comprimentos e ângulos de ligações. Nas moléculas lineares (por ex: CO₂), o momento de inércia em relação ao eixo internuclear é nulo. As distâncias internucleares em moléculas diatômicas, poliatômicas são inteiramente determinada pelas estruturas eletrônicas e pelas constante da força.

A massa reduzida μ , e portanto, a constante rotacional $B = h/8\pi^2 c \mu r^2$ é diferente, e logo, os termos rotacionais para duas moléculas isotópicas são também diferentes. Com $B^i = h/8\pi^2 c \mu^i r^2$ e ρ proveniente da equação 2.7 teremos

$$F = BJ(J+1) \quad (2.11)$$

$$F^i = B^i J(J+1) = \rho^2 BJ(J+1) \quad (2.12)$$

Os níveis rotacionais entre duas moléculas isotópicamente diferentes são mostrado na figura 2.6.

Para movimentos simultâneos de vibração e rotação, a molécula isotópica não tem exatamente a mesma separação das linhas de uma banda correspondente para uma molécula "normal". Ou seja, o deslocamento entre linhas correspondentes das duas bandas não é independente de J mas varia ligeiramente. A figura 2.7 mostra esse deslocamento. O *Shift* rotacional dos isotópos, em geral, é menor quando comparado com o vibracional. Isso decorre do fato que o primeiro depende de ρ^2 e o segundo de ρ [28].

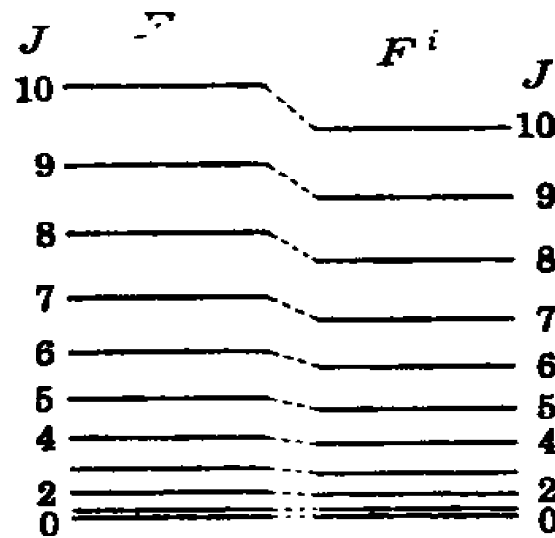


Figura 2.6: Níveis rotacionais de duas moléculas isotopicamente diferentes. O lado esquerdo representa a moléculas com massa menor, e o esquerdo a molécula com massa maior.

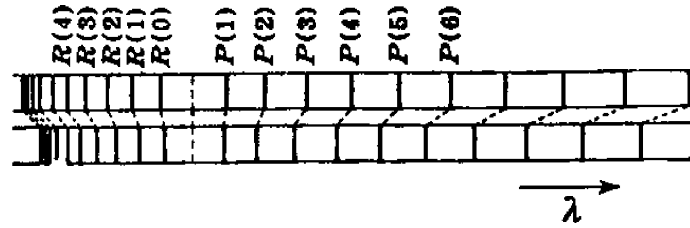


Figura 2.7: Esquema do efeito dos isótopos nos níveis rotacional dentro de uma banda de rotação-vibração. Espectro superior ilustra a molécula mais leve, e o inferior a molécula mais pesada.

Em 1970, Silver, Hartwick e Posakony demonstraram teoricamente e experimentalmente que o coeficiente de ganho (α_0), a intensidade de saturação (I_s) das transições dos isótopos de CO₂ podem ser significativamente diferentes que as das linhas do ¹²CO₂ [37–39]. Efeitos devido a ressonância de Fermi tem função determinante nas variações de ganho das bandas I e II de vários isótopos de CO₂.

A tabela 2.1 sumariza os resultados dos coeficientes de ganho do C¹⁸O₂, CO₂ e ¹³CO₂ para as bandas I e II da transição $P(20)$.

Tabela 2.1: Resultados de Silver, Hartwick, e Posakony [38].

$10^0 0 - I / 10^0 0 - II$	CO ₂	C ¹⁸ O ₂	¹³ CO ₂
Coeficiente de Ganho ($\alpha_0(\%cm^{-1})$)	1.3	0.4	2.5

Alguns dos resultados associados com as transições da $P(20)$ estão listadas na tabela 2.2, onde a mesma apresenta os dados de (α_0), (I_s) em excelente concordância com valores de Silver, Hartwick, e Posakony.

A figura 2.8 nos mostra que quanto maior o peso molecular, menor será sua frequência de vibração natural, logo a mesma apresentará comprimentos de ondas maiores, resultando assim, deslocamentos no espectro de frequência de suas respecti-

Tabela 2.2: Comparação do sinal de coeficiente de ganho e do parâmetro de saturação da transição $P(20)$ de 5 espécies isotópicas de CO₂ [38].

Banda	Parâmetro	CO ₂	C ¹⁸ O ₂	¹³ CO ₂	¹³ C ¹⁸ O ₂	¹⁴ CO ₂
I	α_0 (%cm ⁻¹)	1.07	0.3	0.64	0.42	0.55
	I_s (cm ⁻²)	47	30	38	39	56
II	α_0 (%cm ⁻¹)	0.9	0.73	0.26	0.42	0.099
	I_s (cm ⁻²)	25	39	9	32	-3
Medido	$\alpha_0 - I/\alpha_0 - II$	1.2	0.4	2.5	1.0	5.6
Calculado	$K - I/K - II$	1.4	0.5	3.2	1.0	7.1

vas bandas de emissão.

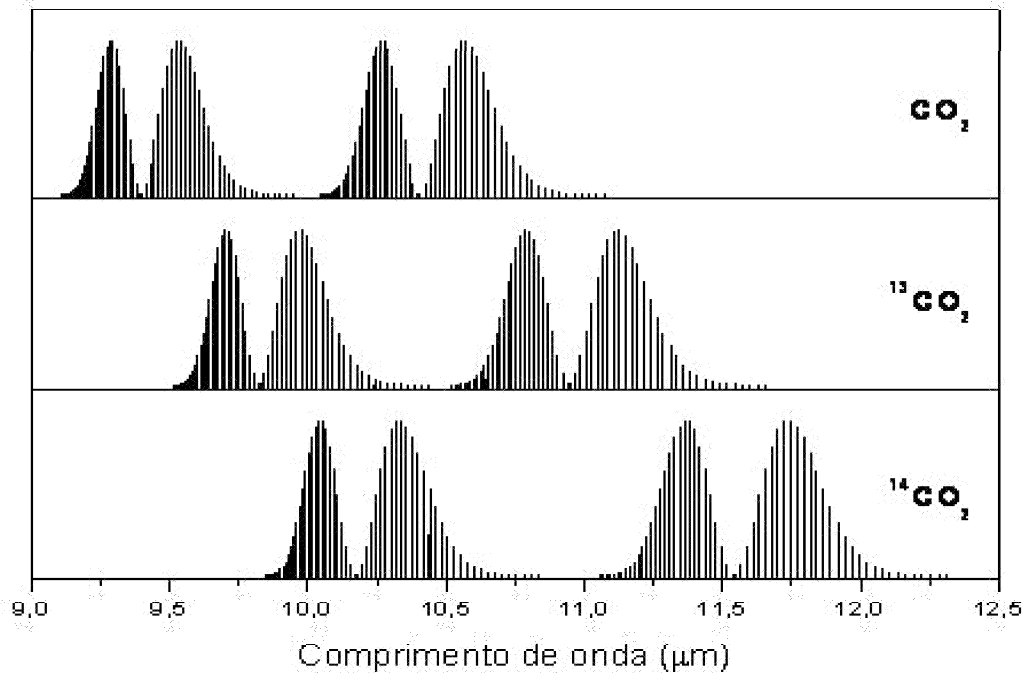


Figura 2.8: Espectro de Emissão das Bandas Regulares das molécula de CO₂, ¹³C¹⁶O₂ e ¹⁴C¹⁶O₂.

Todavia, em particular os laser selados, valores das correntes de excitação, temperatura das paredes do tubo de descarga, diâmetro do tubo, dissociação do CO₂, a taxa de recombinação dos gases que constituem a mistura do meio ativo, os convertidores catalíticos são outros fatores determinantes para melhoria dos parâmetros mencionados.

2.2 Características dos Lasers Selados de CO₂

Duas grandes façanhas facilitaram o uso das moléculas isotópicas de CO₂. A primeira foi a invenção em 1964 do laser de CO₂ por Patel. Este laser funcionava com fluxo contínuo de gas CO₂.

A segunda foi em 1965, quando Witteman [38] demonstrou algumas técnicas necessárias para operar os lasers selados de CO₂, resultando assim, no desenvolvimento de vários outros lasers de CO₂.

Em 1966 Wieder e McCurdy, realizaram a primeira ação laser em moléculas de ¹²C¹⁸O₂. Em 1967, foi a vez de Jacobs e Bowers, utilizando a molécula ¹³C¹⁶O₂, seguido por Sidoway's em 1968, com a molécula de ¹⁴C¹⁶O₂ [40–44].

Desde então, vários estudos tem sido realizados na direção de otimizar a composição química do meio ativo, dos materiais para construção dos eletrodos, e do tubo laser, para que venha prolongar o tempo de vida destes lasers.

A composição química do meio ativo é dado pelos gases: dióxido de carbono (CO₂), nitrogênio (N₂), Hélio (He) e Xenônio (Xe). As funções dos 3 primeiros gases são facilmente entendidos, como relatamos na subseção (2.1.3).

O papel do Xe na mistura gasosa dos lasers selados de CO₂ é de grande relevância, tendo resultados significantes. O máximo de potência, e máxima eficiência são melhorado entre 15 e 25%, respectivamente [45]. A influência do Xe está voltada princi-

palmente nas condições da voltagem de descarga elétrica, diminuído-a de 20 a 25%. Isto é, o Xe muda a distribuição das energias dos elétrons; o número de elétrons com energia menor que 4eV aumenta e os de energia maiores diminuem. Esta mudança tem efeito favorável sobre as moléculas de CO₂, retardando a dissociação da mesma pelos elétrons [46].

O Xe tem um potencial de ionização de 12.1eV que é menor em 2 à 3eV que os outros gases da mistura, significando uma relaxação eficiente dos níveis lasers mais baixo. Esta baixa ionização facilita a produção de novos elétrons para manutenção da descarga, contribuindo decisivamente para redução da voltagem de operação, aumento da eficiência e para o aumento do tempo de vida dos tubos selados.

Outro mecanismo importante é o da molécula de CO₂, que é dissociada em CO e O por colisão com elétrons da descarga elétrica, onde o tempo de vida médio da molécula de CO₂ é de aproximadamente 0.5 - 3s [47]. Isso é suficiente para ocorrência da ação laser no sistema selado, onde a recomposição da mesma ocorre a taxa similar a da dissociação. Os processos homogêneos na mistura do gás, os processos catalíticos nos eletrodos, as superfícies do tubo de laser, contribuem para a reformação, recombinação dos produtos da dissociação. O processo catalítico (Processos Catalíticos: aumentam a velocidade de uma reação, embora, poder tanto acelerar quanto desacelerar a formação de uma espécie de produto em particular. Além disso, não afeta o equilíbrio porque acelera tanto a reação direta como também a reação reversa) pode promover, formar vapores de água², radicais hidroxilicos (OH), onde esses dois elementos serão responsáveis pelo aumento por um fator 2, da potência de saída, e pelo tempo de vida do sistema laser [47–50].

²A produção de CO depende da concentração de hidrogênio e de vapor de água na mistura dos gases. Ou seja, o aumento de CO é resultado da diminuição da taxa de concentração de hidrogênio e vapor de água na mistura gasosa [48].

Para que os lasers selados de CO₂ tenham um longo tempo de vida, a composição, a constituição dos materiais utilizados são fundamentais. Ou seja, a vida útil destes lasers dependem das moléculas que são produzidas na descarga elétrica, dos materiais usados na construção do tubo laser, e dos metais utilizados como eletrodos.

O Pyrex (Borosílica), por exemplo, não é um material adequado para construção de tubo laser, pois o mesmo é constituído de outros materiais (B₂O₃, SiO₂), fazendo com que um ou outro componente da mistura do gás seja absorvido, ou impurezas sejam liberadas pela parede do tubo durante a descarga elétrica.

Neste caso, o material mais adequado para a construção do tubo de descarga, é o quartzo. A vantagem de utiliza-lo, é devido a ausência de impurezas que são liberadas na descarga elétrica, e de absorver menos água em comparação a outros vidros [27].

Quanto aos eletrodos, é preferível utilizar materiais quimicamente inertes (ouro ou prata), com baixa taxa de "sputter" (ação de atirar) na presença de uma mistura gasosa particular, evitando oxidação pelos mesmos, consequentemente, prolongando a vida útil do tubo.

A vantagem de operar um laser selado de CO₂ está na estabilidade do espectro de emissão, na potência de saída e, além disso, o sistema é mais compacto não precisando adquerir periodicamente os gases da mistura, reduzindo assim o custos das operações [27].

Com isso, ressaltamos a importância do sistema trabalhar em baixa corrente (7mA à 10mA) [49] para que o tempo de vida destes lasers, sejam prolongados por mais de 1500h.

2.3 Montagem e Caracterização do Laser de $^{13}\text{CO}_2$ Selado

A construção do laser de $^{13}\text{CO}_2$ selado tem como objetivo, ampliar a região espectral no infravermelho disponível para espectroscopia de alta resolução e, utilizá-lo para estudar o metanol e seus isótopos, identificando linhas de absorção (por espectroscopia fotoacústica e de saturação) e de emissão (para geração de lasers THz).

Portanto, o laser desenvolvido por nós pode ser visto operacionalmente como sendo constituído por quatro sistemas: o sistema óptico, sistema de alimentação elétrico, sistema mecânico, e o sistema de refrigeração.

2.3.1 Sistema Óptico

A cavidade óptica (grade-tubo-espelho) tem como função: amplificar a radiação, mediante os elementos de *feedback*, confinar o plasma da descarga através do tubo de descarga, e através da rede de difração, sintonizar as várias linhas de emissão do laser de $^{13}\text{CO}_2$. O sistema consiste dos seguintes componentes:

1 - *Tubo de Descarga*: é um tubo de vidro (quartzo) selado comercial da empresa Lasertech (LTG - Modelo LT250636; ver fig. 2.9) com 125 cm de comprimento e 1 cm de diâmetro interno. Conectado ao tubo, temos dois eletrodos (catodo (-) e o anodo (+)), onde os mesmos estão separados 100 cm entre si, formando o comprimento da região ativa. Além disso, o tubo apresenta em suas extremidades, duas janelas de ZnSe em ângulos de Brewster. Internamente ao tubo, têm-se os gases $^{13}\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-Xe-He}$ que compõe o meio ativo do laser, onde estimamos³ para esta configuração, pressões parciais na ordem 3Torr($^{13}\text{CO}_2$):5Torr(N_2):1Torr(Xe):14Torr (He), respectivamente

³Por se tratar de segredo industrial, estimamos as pressões parciais levando em consideração as respectivas características: tensão de alimentação, tamanho do tubo, corrente de operação.

[45].

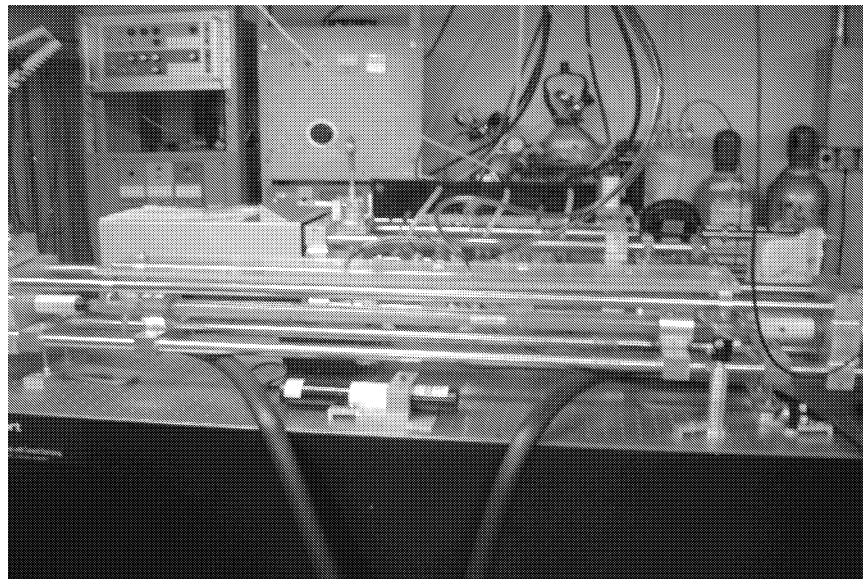


Figura 2.9: **Tubo de descarga selado com janelas em ângulos de Brewster.**

2 - *Rede de Difração*: com substrato de ouro de 150 linhas/mm e com 98% de reflexão na ordem 1, a grade está contida num dos box fixados em um dos cabeçotes do laser. Isso possibilita, girá-la independentemente de um alinhamento com o tubo de descarga, permitindo assim, selecionarmos individualmente, cada linhas de emissão do respectivo laser.

3 - *Espelho de Saída*: feito de seleneto de zinco (ZnSe), o espelho com 90% de refletividade e 10m de raio de curvatura é o responsável pela saída de radiação.

A constituição da cavidade óptica (grade-tubo-espelho), onde ocorre a amplificação laser, tem um comprimento aproximado de 135cm, significando um faixa espectral livre (*FSR*) de aproximadamente 110MHz.

O espelho de ZnSe está acoplado a uma cerâmica piezoelétrica (PZT) fixo no bloco oposto ao da rede de difração. A sintonia em frequências do laser, dentro da *FSR*, é obtido mediante aplicação de tensões de até 1200V no PZT. A figura 2.10 mostra um registro típico da potência de saída em função da tensão aplicada no PZT. A ligeira

assimetria da curva de ganho deve-se a uma resposta não completamente linear da distensão do PZT com a tensão aplicada.

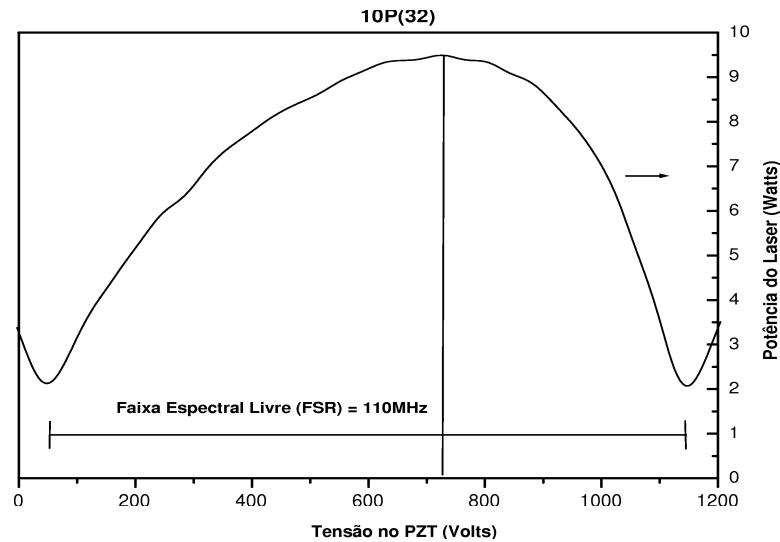
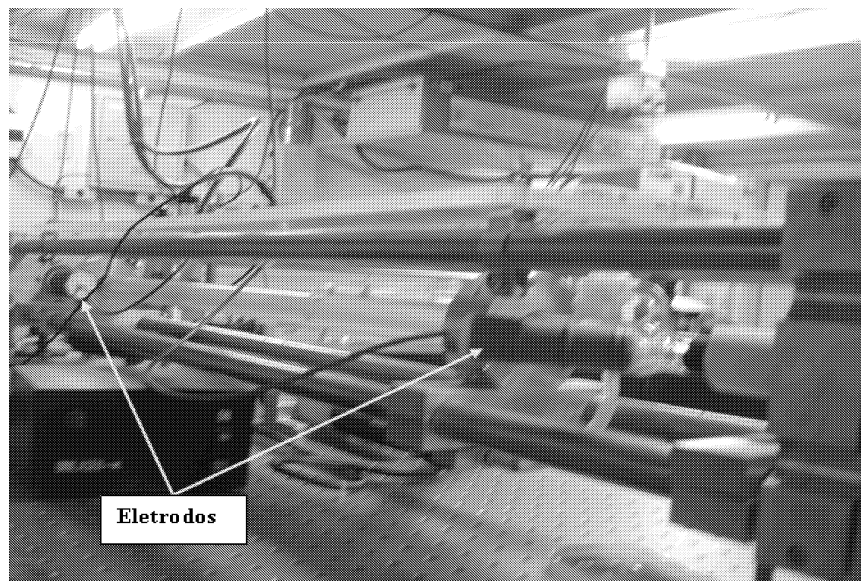


Figura 2.10: Potência de saída da linha 10P(32) do laser selado de $^{13}\text{CO}_2$ em função da tensão aplicada no PZT. Sintonização em frequência (110MHz) correspondente ao FSR do ressonador.

2.3.2 Sistema de Alimentação Elétrico

O sistema de alimentação elétrica é o responsável pelo fornecimento de energia ao laser, onde que, a descarga elétrica na mistura gasosa, ocorre através de 2 eletrodos de aço-inox, como podemos ver na figura 2.11.

Uma fonte de alta tensão adquirida comercialmente da Lasertech (LTG - Modelo LT3010), opera em regime contínuo (DC), onde a operação é possível sobre uma escala larga da tensão, dando ao operador muita flexibilidade. A tensão é ajustável num intervalo de 0 à 30kV (tensão de trabalho, 25kV), enquanto a corrente pode variar

Figura 2.11: **Eletrodos.**

entre 2 à 10mA (corrente de trabalho, 8mA). Neste regime, sem a rede de difração (substituímos por um espelho plano com reflexão total), podemos extrair do laser, potência de aproximadamente 22W. Com a grade de difração, a linha de emissão 10P(20) do laser de $^{13}\text{CO}_2$, que apresenta maior ganho, pode alcançar potência na ordem 10W.

2.3.3 Sistema de Refrigeração

O sistema de refrigeração é responsável por refrigerar e, manter o laser de $^{13}\text{CO}_2$ numa temperatura adequada para que o mesmo não perca, sua eficiência (queda de potência) no decorrer de seu funcionamento. Neste sentido, desenvolvemos um sistema refrigerador para que o laser pudesse operar numa longa escala de tempo, sem perder sua eficácia.

Um circuito fechado, composto por um compressor de 1HP, um recipiente térmico com uma mistura de etanol/etilenoglicol, impulsionado por bombas mecânicas são os responsáveis pela refrigeração do laser. Regulado para operar entre temperaturas de

-10°C e -12°C, o sistema abaixa a temperatura do reservatório a -12°C, desligando em seguida. Quando a temperatura retorna a -10°C, o sistema é acionado automaticamente, retomando a temperatura anterior. O fluxo dessa mistura é assegurada por uma "camisa" de vidro colocada adequadamente na superfície externa do tubo de descarga.

Com tudo isso, o sistema é capaz de dissipar em torno de 300W de potência numa temperatura de -12°C, e de, manter a eficiência do laser durante todo o seu regime de trabalho.

2.3.4 Sistema Mecânico

Os componentes mecânicos que são responsáveis pela estabilidade mecânica do laser, foram projetados e construídos pelo grupo de Laser e Aplicações. Os mesmos apresentam as seguintes funções:

I - Sustentar o sistema óptico, possibilitando o alinhamento do ressonador, e a sintonização da rede de difração.

II - Apoiar o circuito fechado do sistema de refrigeração do tubo de descarga.

O sistema mecânico é constituído dos seguintes componentes:

1 - *Barras de Estabilização*: 4 barras de invar presas em 2 cabecotes tem a função de garantir a estabilidade mecânica do sistema (grade-tubo-espelho). As duas barras inferiores, estão apoiadas em duas bases fixas na mesa óptica, distanciadas 120cm entre si, cuja altura podem ser reguladas.

2 - *Cabecotes*: em número de 2, os mesmos são constituídos de alumínio naval. Um bloco-guia de alumínio fixo, localizado no extremo posterior, tem acoplado externamente, um cabecote móvel, que executa movimento na vertical, mediante ajuste fino de um parafuso micrométrico (passo de $0.25\mu\text{m}$) localizado na parte inferior do cabecote de um cilindro com a rede de difração e, um micrômetro localizado na parte

superior do cabeçote móvel, cuja a função é, selecionar as linhas de emissão do laser de $^{13}\text{CO}_2$. A seleção ocorre através do giro horizontal do cilindro da rede, ocasionando mudança no ângulo formado pelo plano da rede e o eixo óptico. As figuras 2.12, 2.13 e 2.14 ilustram este cabeçote.

O outro cabeçote fixo (ver figuras: 2.15, 2.16 e 2.17) localizado no extremo anterior, apoia o suporte móvel PZT-Espelho de saída. O suporte apresenta 2 parafusos micrométricos (passo de $0.25\mu\text{m}$), com a função de alinhar o sistema óptico, grade-tubo-espelho.

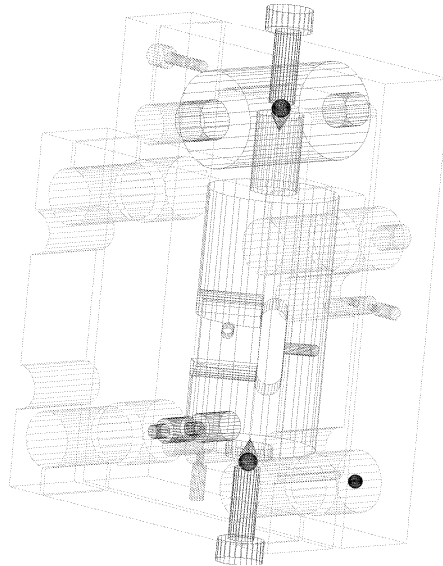


Figura 2.12: Vista frontal do desenho técnico do cabeçote posterior.

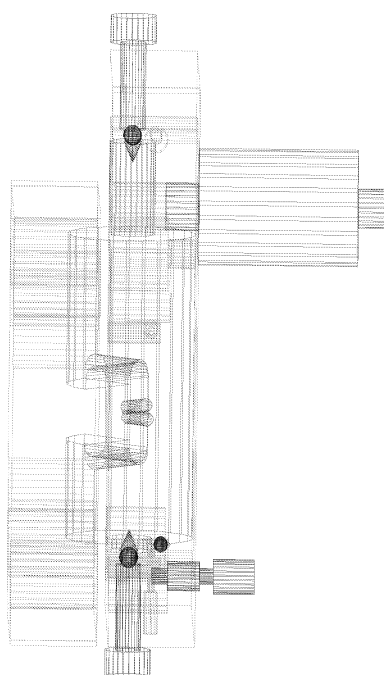


Figura 2.13: Vista lateral do desenho técnico do cabeçote Posterior.

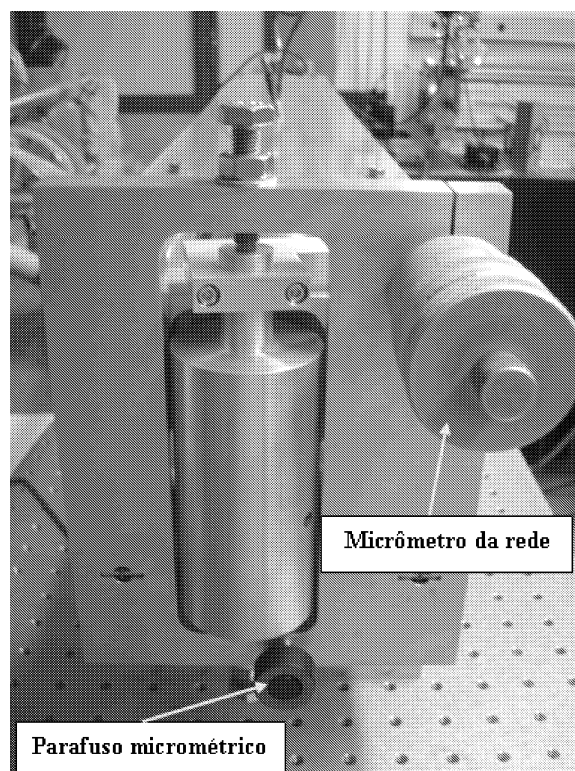


Figura 2.14: Vista traseira do cabeçote Posterior.

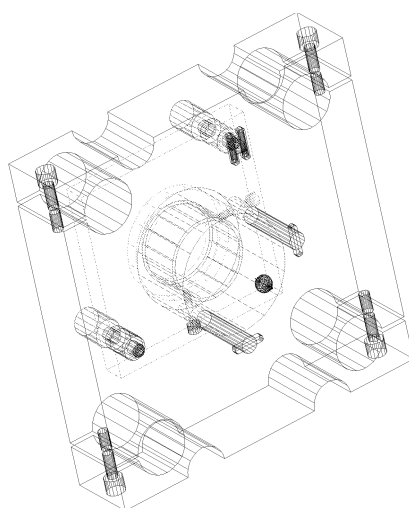


Figura 2.15: Desenho técnico do cabeçote anterior.

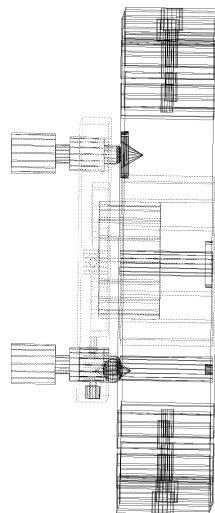


Figura 2.16: Vista lateral do desenho técnico do cabeçote anterior.

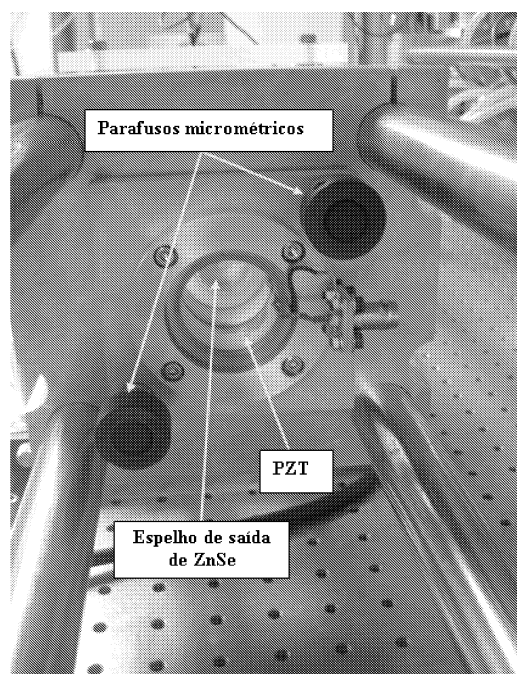


Figura 2.17: Vista frontal do cabeçote anterior.

3 - *Suportes do Tubo de Descarga*: em número de 2, os suportes são feitos de alumínio em formato de anel. Estão apoiados em duas bases fixas (apoiadas nas barras inferiores) distanciadas 90cm, entre si. Um dos suportes foi construído de maneira à apoiar, proteger o anodo(-). A figura 2.18 ilustra o sistema mecânico.

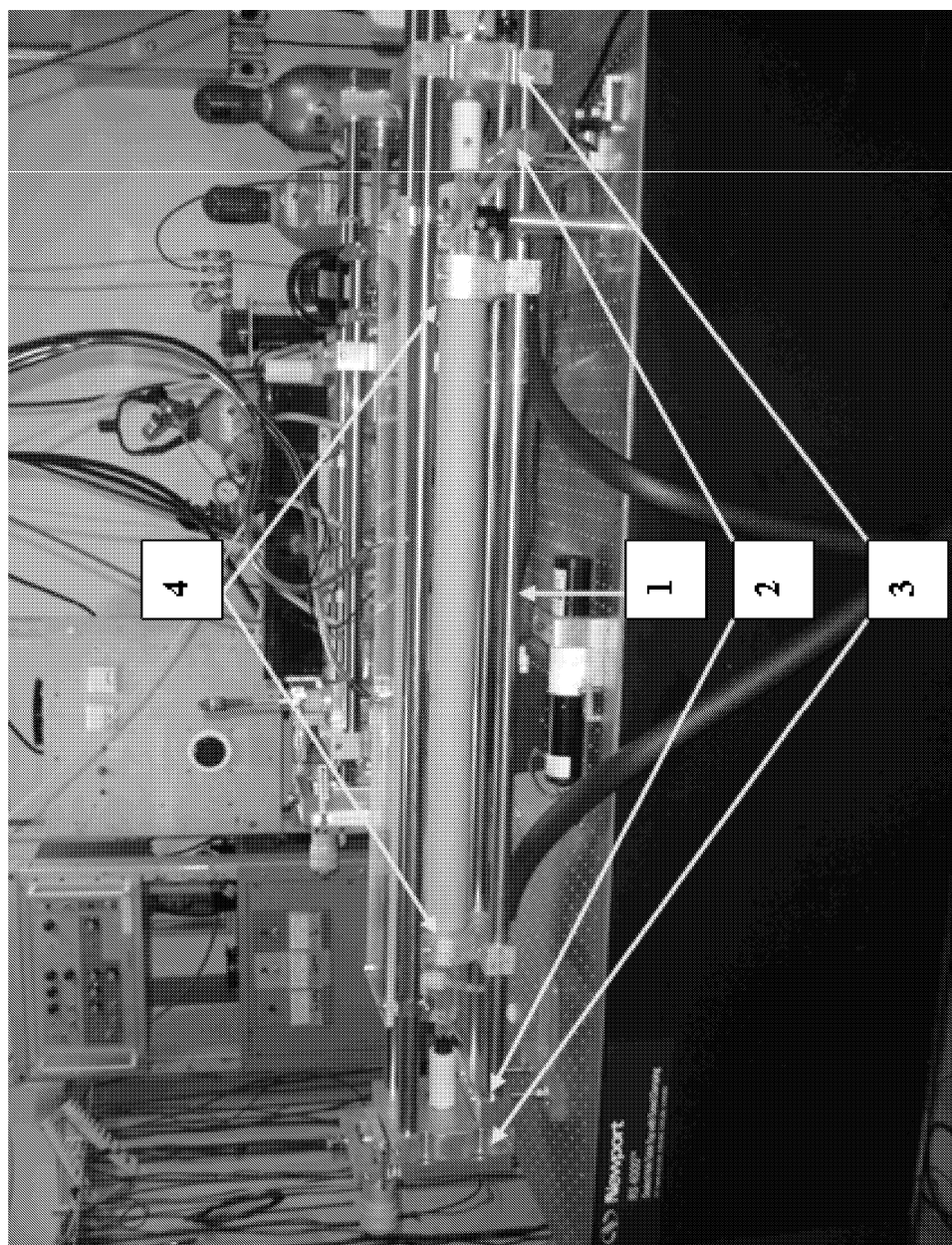


Figura 2.18: Vista lateral do laser de $^{13}\text{CO}_2$ selado. 1) Barras de estabilização, 2) bases fixas que regulam a altura do laser em relação a mesa óptica, 3) cabeçotes e 4) Suportes do Tubo de Descarga.

A figura 2.19 ilustra o perfil gaussiano da linha de emissão 10P(16) do laser selado $^{13}\text{CO}_2$. O mesmo é constituído de uma rede de difração de montagem Littrow para sintonia de frequência e um espelho semi-transparente para saída do feixe. Portanto, medimos com uma câmera da Spiricon Laser Beam Diagnostic, o perfil gaussiano do modo fundamental TEM_{00} desta linha de emissão. O feixe apresenta 0.5mm de diâmetro, 9.5W de potência de pico, e 7W de potência no final do modo.

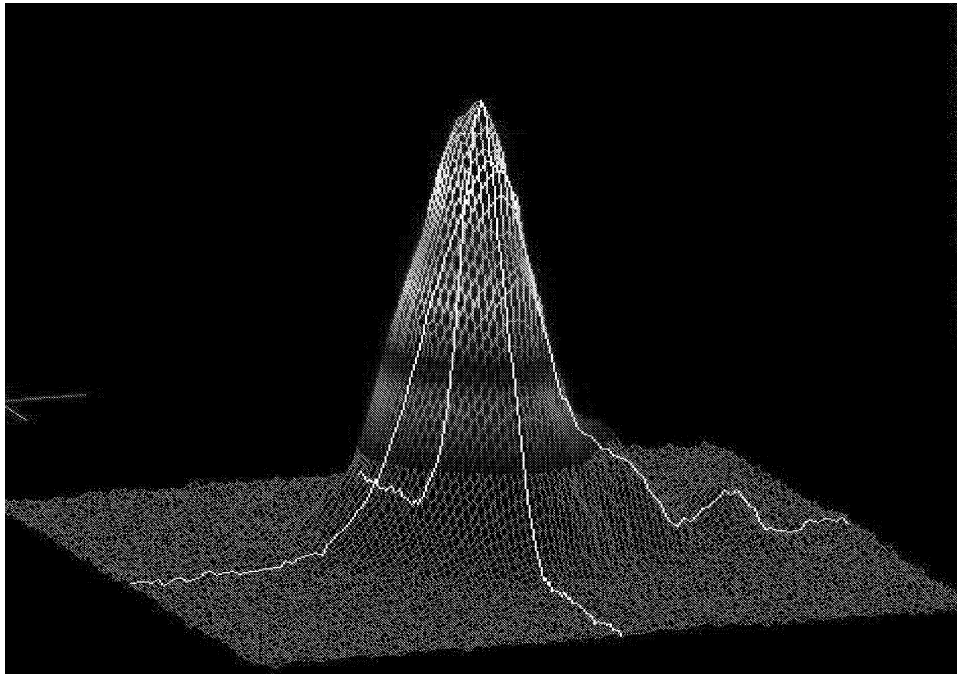


Figura 2.19: Temos o perfil do feixe laser da linha de emissão 10P(16) do laser selado $^{13}\text{CO}_2$.

Capítulo 3

Aspectos Teóricos Referentes as Moléculas de Metanol e a Técnica de Bombeamento Óptico

Neste capítulo, apresentaremos informações relevantes sobre as moléculas do tipo metanol, retratando o modelo molecular **Torso-Roto-Vibracional**, para compreensão do **Bombeamento Óptico** e para propormos ”**Assignments**” para algumas emissões lasers das moléculas CH_3OH e $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$.

3.1 Molécula de Metanol

A molécula de metanol(CH_3OH) é ligeiramente assimétrica como podemos ver na figura 3.1. Composta por 6 átomos, esta pode ser dividida em duas partes: o grupo metílico (CH_3) e o hidroxílico (OH). Os raios atômicos e as distâncias moleculares são respectivamente: $\text{CH} = 1.09\text{\AA}$, $\text{CO} = 1.43\text{\AA}$ e $\text{OH} = 0.93\text{\AA}$ [51].

Estas moléculas pertencem ao grupo de simetria C_s , uma vez que possui apenas

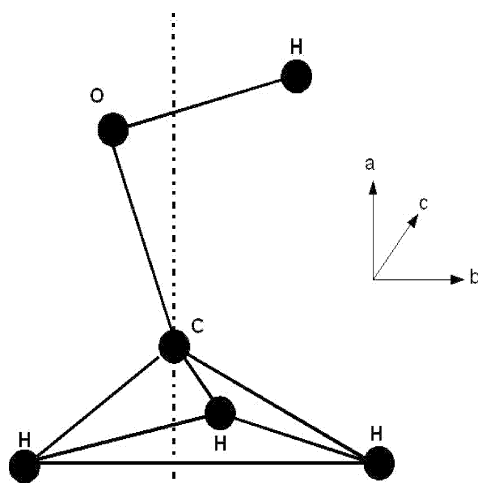


Figura 3.1: Estrutura Molecular de equilíbrio do Metanol.

um plano de simetria (reflexão) que contém as ligações C-O-H. Além disso, possui 12 modos vibracionais (todos esses modos são infravermelhos ativos estando assim na faixa de 200 à 4000 cm^{-1}), dos quais dois são de maior interesse para nossos experimentos: 1 - *modo de estiramento CO*; 2 - *modo de torção OH*. O primeiro, decorre da excelente superposição com a banda de emissão do CO_2 , e o segundo, por estar associado a maioria das transições THz. Este último está associado ao grau de liberdade interno [52, 53]. O grupo Hidroxílico (OH) apresenta 3 posições de igual energia, em relação ao grupo metílico (CH_3). O grupo OH pode rotacionar em torno do eixo de quase simetria da metanol, cujo movimento de rotação estará sujeito a uma barreira de potencial (ver figura 3.2), triplamente degenerada, com altura aproximada de 380 cm^{-1} , no estado fundamental. Tal potencial é decorrente da interação entre os átomos¹ de hidrogênio do grupo CH_3 e o hidrogênio do grupo OH, onde que dependendo da separação entre os átomos, e que por sua vez, depende do nível vibracional, pode ocorrer mudança na altura da barreira [51–55]. Tudo isso faz com que a molécula de metanol apresente um rico e complexo espectro rotacional.

¹A ligação é covalente entre os átomos da molécula de metanol.

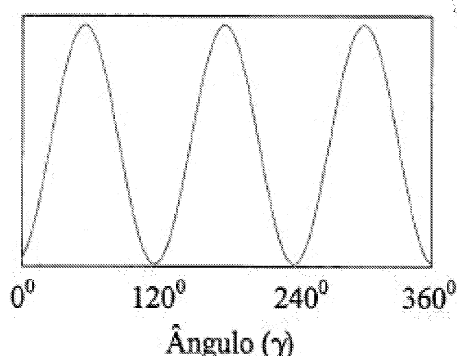


Figura 3.2: **Barreira de Potencial de Impedimento, de altura V_3 .**

O CH_3OH também apresenta consideráveis componentes de dipólo elétrico permanente, tanto paralelamente ($\mu_{\parallel} = 0.9$ Debye) como ortogonalmente ($\mu_{\perp} = 1.4$ Debye), em relação ao seu eixo de quase simetria. O resultado é a existência do grau de liberdade interno e das componentes de dipólo elétrico, regras de seleção menos restritivas, quando comparadas, por exemplo, a moléculas tipo "pião simétrico".

3.2 Modelo Vibro-Roto-Torsional

Para a identificação completa dos números quânticos associados aos níveis de energia das transições de absorção IV e de emissão THz na ação laser THz, pode-se utilizar um espectro calculado através do modelo vibro-roto-torcional existente para moléculas do tipo metanol. Este modelo é o mais completo existente para o cálculo da estrutura de níveis dessas moléculas e, foi desenvolvido durante vários anos, com importantes contribuições dado por Dennison [54,55] e Lees [56] e *et al.* Nele a molécula é considerada como um rotor rígido simétrico constituído de duas partes, um representando o grupo metílico e a outra o Hidroxílico, onde um pode girar em relação ao outro.

A Hamiltoniana de ordem zero é escrita como a soma de 3 Hamiltoniana, $H_{RS}^0 + H_T^0 + H_{vibr}^0$, que descrevem as contribuições de 3 diferentes tipos de movimento

molecular: rotação da molécula por inteiro; rotação interna impedida ou torção e, vibração pura. Efeitos devido a leve assimetria da molécula e de distorção centrífuga associada a rotação interna serão considerados e tratados posteriormente como perturbação, usando as funções de onda de ordem zero como base para sua determinação.

Para se escrever a Hamiltoniana um sistema conveniente de eixos deve ser escolhido. O referencial mais adequado é aquele onde eixo **a** coincide com o eixo de simetria do grupo metílico; o **b** no plano COH e um terceiro **c** perpendicular a este plano como podemos ver figura 3.1.

Os autovalores de energia da Hamiltoniana total, $H_T = H_{vibr}^0 + H_{RS}^0 + H_T^0 + H'_{pert}$ são dados por

$$\mathbf{E}(\mathbf{n}\tau\mathbf{K},\mathbf{J})^\nu = \mathbf{E}_{vib}^0 + \mathbf{E}_{rot}^0 + \mathbf{E}_T^0 + \mathbf{E}'_{pert} \quad (3.1)$$

onde,

1 - Energia Vibracional ($\mathbf{E}_{vib}^0$): é a energia relacionada a vibração dos núcleos dos átomos da molécula em torno da distância de equilíbrio, cujo movimento é quantizado. Portanto,

$$\mathbf{E}_{vib}^0 = \mathbf{hc}(\nu + 1/2)\omega. \quad (3.2)$$

Na equação 3.2, ν é o número quântico vibracional, e ω é a frequência de vibração natural da molécula.

Os modos normais de vibração das moléculas podem ser observados em experiências de espectroscopia, para determinação das moléculas numa solução ou numa reação química. Parâmetros como massa atômica, momento de inércia, constantes de forças interatômicas e fatores geométricos podem ser utilizados para calcular as energias vibracionais destes modos, além de prevêr as frequências de oscilações dos mesmos.

2 - Energia Rotacional (E_{vJK}^{rot}): é a energia de um rotor simétrico rígido em torno de seu centro de massa. Temos a Hamiltoniana e sua função de onda rotacional.

$$\mathbf{H}_{rot} = \mathbf{P}_a^2/2\mathbf{I}_a + \mathbf{P}_b^2/2\mathbf{I}_b + \mathbf{P}_c^2/2\mathbf{I}_c, \quad (3.3)$$

$$\psi_{rot} = 1/2\pi \Theta_{JKM}(\theta) e^{iM\phi} e^{iK\psi},$$

onde, P_a, P_b, P_c são os momentos angulares em torno dos eixos **a**, **b**, **c** da figura 3.1. I_a, I_b e I_c são os momentos de inércia. ψ, ϕ e θ são os ângulos modificado de Euler; Θ são os harmônicos esféricos, **J** é o número quântico do momento angular total, e **K** é o número quântico da projeção do momento angular total ao longo do eixo de simetria e **M** é o momento quântico magnético. Os autovalores da energia rotacional são,

$$\begin{aligned} E_{RS}^0/hc = & 1/2(B+C)J(J+1) + (A-B+C/2)K^2 - \\ & D_{JJ}J^2(J+1)^2 - D_{JK}J(J+1)K^2 - D_{KK}K^4, \end{aligned} \quad (3.4)$$

onde A, B e C são constantes efetivas de rotação e são funções dos momentos e produtos de inércia da molécula [55]. Os coeficientes D_{JJ}, D_{JK} e D_{KK} representam a distorção centrífuga² [57].

$$\mathbf{A} = 1\hbar/4\pi\mathbf{c}[(\mathbf{I}_a + \mathbf{I}_c/\mathbf{I}_a\mathbf{I}_b - \mathbf{I}_{ab}^2) - (\mathbf{I}_b/\mathbf{I}_a^2 + \mathbf{I}_b^2)] \quad (3.5)$$

²As forças centrífugas tendem a deformar a geometria da molécula e alterar os respectivos momentos e inércia. O efeito de deformação centrífuga sobre uma molécula é o de alongar a ligação e, portanto, aumentar o momento de inércia. A deformação, assim diminui as constantes de rotação e provoca ligeira aproximação dos níveis de energia. Apesar disso, as constantes de distorção centrífuga resultam em pequenas contribuições para a energia roto-vibracional.

$$\mathbf{B} = 1\hbar/4\pi\mathbf{c}(\mathbf{I}_b/\mathbf{I}_b^2 + \mathbf{I}_{ab}^2) \quad (3.6)$$

$$\mathbf{C} = 1\hbar/4\pi\mathbf{c}(1/\mathbf{I}_c) \quad (3.7)$$

O momento de inércia em torno do eixo $\mathbf{a}$ é dividido em duas partes: grupo hidroxílico OD ($\mathbf{I}_{a1}$) e o grupo metil CH_3 ($\mathbf{I}_{a2}$) onde temos:

$$\mathbf{I}_a = \mathbf{I}_{a1} + \mathbf{I}_{a2}. \quad (3.8)$$

3- Energia Torcional ($\mathbf{E}_{n\tau K}^T$): é a energia relacionada a torção, ou seja, rotação interna do grupo hidroxílico em relação ao metílico. Este movimento está submetido a um potencial de impedimento, $V(\gamma)$ triplamente degenerado como mostra a figura 3.2.

Para uma altura infinita ($E \leq V_0$) da barreira de potencial os estados estacionários serão níveis de rotação interno do tipo oscilador harmônico, tendo relacionado ao mesmo, o número quântico $n = 0, 1, \dots$ que são triplamente degenerado como citado acima. Vale ressaltar, que estas degenerescências estão associadas a três posições equivalentes do grupo OH em relação ao CH_3 . À altura finita da barreira ($E \geq V_0$) associa-se a uma probabilidade finita de tunelamento do grupo OH pelas 3 posições equivalentes, quebrando assim a degenerescência. O número quântico $\tau = 1, 2$ e 3 descreve, os níveis de energia relacionados a estes movimentos.

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

$$V(\gamma) = \frac{1}{2} \sum_i V_{3i} [1 - \cos(3n\gamma)] \quad (3.9)$$

onde que γ é o ângulo de rotação interno do grupo OH em relação ao CH_3 .

Os termos de maior ordem($V_6/V_3 \approx 10^{-3}$) desta expansão é menor que ($i=1$), fazendo com que esta aproximação seja razoável para este potencial.

Associando o potencial $V(\gamma)$ com a sua energia cinética canonicamente conjugada $[FP_\gamma^2]$ teremos a Hamiltoniana não perturbada de torção (H_{Tor}):

$$H_{Tor} = FP_\gamma^2 + \frac{1}{2}V_3[1 - \cos(3\gamma)], \quad (3.10)$$

onde

$$F = \frac{\hbar}{4\pi c} \frac{I_a I_b - I_{ab}^2}{I_{a1} I_{a2} I_b - I_{a2} I_{ab}^2} \quad (3.11)$$

e

$$P_\gamma = 1/i(\partial/\partial\gamma), \quad (3.12)$$

onde as soluções da Hamiltoniana são auto-funções de Mathiew ($\mathbf{R}^{Tor}_{n\tau K}$), com os autovalores ($(\mathbf{E}^{Tor}_{n\tau K})$):

$$\mathbf{R}^{Tor}_{n\tau K}(\gamma) = 1/\sqrt{2\pi} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \mathbf{a}_m e^{i(3m+\gamma)}, \quad (3.13)$$

$$\mathbf{E}^{Tor}_{n\tau K} = \mathbf{F}\langle \mathbf{P}_\gamma^2 \rangle + 1/2 V_3 \langle 1 - \cos(3\gamma) \rangle \quad (3.14)$$

onde $\langle \rangle$ representa o valor esperado.

Os autovalores da energia torcional dependem de 3 números quânticos:

1 - n mede a torção do OH.

2 - τ é decorrente da probabilidade de tunelamento e da tripla simetria da barreira de potencial que pode assumir onde o mesmo pode apresentar três valores 1, 2 e 3.

3 - K é a componente do momento angular rotacional projetado no eixo de simetria (eixo **a**).

4 - $F\langle P_\gamma^2 \rangle$ é o valor médio da energia cinética, com F sendo a constante rotacional axial reduzida.

5 - $1/2 V_3\langle 1 - \cos(3\gamma) \rangle$ é o valor médio da energia potencial de rotação interna.

Alternativamente podemos usar a notação A, E₁, E₂ do grupo de simetria C₃ para representar os três valores (1, 2 e 3) de τ :

$$\begin{aligned}\tau + \mathbf{k} &= \mathbf{3N} \longrightarrow \mathbf{E}_1 \\ \tau + \mathbf{k} &= \mathbf{3N} + \mathbf{1} \longrightarrow \mathbf{A} \\ \tau + \mathbf{k} &= \mathbf{3N} + \mathbf{2} \longrightarrow \mathbf{E}_2\end{aligned}$$

N é um inteiro qualquer. Esta notação não altera a simetria torcional tanto na emissão como na absorção de radiação eletromagnética. Tem sua característica principal, explicitada na seção em que trataremos de regra de seleção.

4 - Energia de Perturbação ($E_{\nu JK n \tau}$): é a energia relacionada aos efeitos de perturbação (assimetria da molécula) e temos termos usuais de distorção centrífuga e constantes semi-empíricas de Kirtman

$$\begin{aligned}E'_{\nu JK n \tau} &= 1/2V_6\langle 1 - \cos 6\gamma \rangle + G_\nu J(J+1)\langle P_\gamma^2 \rangle + \\ &L_\nu J(J+1)K\langle P_\gamma \rangle + k_1 K^3\langle P_\gamma \rangle + k_2 K^2\langle P_\gamma^3 \rangle + k_4\langle P_\gamma^4 \rangle + k_5 K^2\langle 1 - \cos 3\gamma \rangle + \\ &k_6 K\langle P_\gamma(1 - \cos 3\gamma) \rangle + k_7\langle P_\gamma^2(1 - \cos 3\gamma) \rangle + \\ &F_\nu J(J+1)\langle 1 - \cos 3\gamma \rangle + \Delta E\end{aligned}\tag{3.15}$$

k₁ a k₇ são as constantes de Kirtman [58]. G_ν, L_ν e F_ν são as constantes de interação rotacional - vibracional. O primeiro termo expressa o desvio do potencial de impedimento de sua forma senoidal. O último termo está relacionado à assimetria da molécula. ΔE mede o "splitting" que ocorre devido à assimetria da molécula. Essa

assimetria causa quebra na dupla degenerescência dos estados com simetria torcional A ($K \neq 0$), desdobrando em A^+ e A^- [56]. Este desdobramento aumenta com J, mas decresce rapidamente com K de acordo com:

$$\Delta E = \frac{(J+K)!}{(J-K)!} [S(K) + J(J+1)T(K)] \quad (3.16)$$

Esse desdobramento é significativo para $K \leq 6$. S_K e T_K caem rapidamente com aumento de K [56].

Concluído, podemos expressar a energia total da molécula como a soma da energia não perturbada ($E^0_{\nu JK n\tau}$) com a energia de perturbação ($E'_{\nu JK n\tau}$).

$$E(n\tau K, J)^\nu = E_{vib}^\nu + W^\nu(n\tau K) + B^\nu(n\tau K)J(J+1) - D^\nu(n\tau K)J^2(J+1)^2 + \Delta E(K, J) \quad (3.17)$$

Apesar desse modelo ser o mais completo existente, e de ser o responsável pela identificação de um número de transições para isótopos de metanol, as frequências fornecidas pela equação 3.17 se ajustam razoavelmente bem para as frequências experimentais para $J \leq 10$ que estão envolvidos nas transições. A disparidade se acentua com o aumento de J e, isto se deve ao fato de as constantes moleculares disponíveis terem sido avaliadas à partir dos dados experimentais na faixa do microondas, onde as transições envolvem somente valores baixo de J.

Henningsen introduziu um termo de 3a ordem em $J(J+1)$, $W(n\tau K)$ na equação 3.17 para alcançar uma melhor representação no níveis de energia para altos valores de J, que são comumente encontrados em emissões laser no THz. Enfim, este modelo explora o bom ajuste do espectro calculado, para J baixos, fornecido pela equação 3.17, como ponto de partida para outros procedimentos de análise roto-vibracional.

3.3 Regras de Seleção para transições de Dipolo Elétrico

A regra de seleção para observação de um espectro de rotação puro de moléculas, é ter um momento de dipolo elétrico permanente. O dipolo permanente parece se comportar como um "agitador" que provoca a oscilação no campo eletromagnético, onde os mesmos são importantes para análise de transições e polarização. Contudo, podemos separar as regras de seleção em dois grupos: 1) **Absorção** de radiação Infravermelho (IR); 2) **Emissão** de radiação Infravermelho Longínquo (FIR) ou TeraHertz. A figura 3.3 apresenta as transições de absorção e emissão para moléculas polares,

1 - **Absorção**: vamos considerar as transições do modo vibracional fundamental (ν_0) para o primeiro modo excitado (ν_{co}) do estiramento CO. Como o momento de dipolo para o modo de vibração CO é dirigido essencialmente ao longo do eixo de quase-simetria da molécula [59],

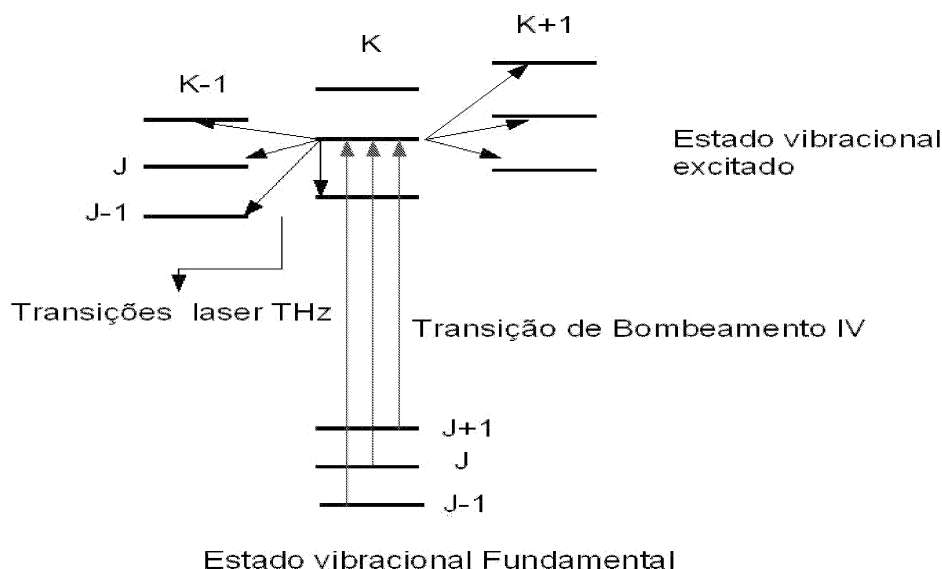


Figura 3.3: Transições permitidas de absorção e de emissão para molécula de metanol.

o mesmo não estará submetido a torques, de forma que não ocorrerá mudança na componente K. Esta regra é a mesma que existe para a banda paralela do pião simétrico. Mantendo a simetria torcional, o valor de τ não muda, logo teremos a regra:

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

2 - **Emissão:** devido ao fato do metanol apresentar componente de dipolo elétrico ao longo dos eixos **a** e **b**, associados ao modo de rotação interna, as regras de seleção para transição rotacionais dentro de um dado estado vibracional, são menos restritivas que para moléculas simétricas, existindo assim dois tipos básicos de transições rotacionais permitidas no processo de emissão FIR.

TRANSIÇÃO TIPO - a - ($\mu_{//}$, é o mesmo da absorção)

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

TRANSIÇÃO TIPO - b

Esta transição envolve a banda perpendicular, no qual o momento de dipolo elétrico sofre mudança na direção ortogonal ao eixo de simetria da molécula, trazendo como consequência mudança em K.

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

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

$$\Delta K = +1; \Delta\tau = 1 \longrightarrow 3, 3 \longrightarrow 2, 2 \longrightarrow 1$$

$$\Delta K = -1; \Delta\tau = 1 \longrightarrow 2, 2 \longrightarrow 3, 3 \longrightarrow 1$$

para Δn par.

Como já retratamos anteriormente para moléculas simétricas, todos os estados são duplamente degenerados em K , porém para a molécula de metanol que é levemente assimétrica, há um "splitting" nos estados de simetria A ($K \neq 0$) desdobrando em A^+ e A^- [56]. Estes desdobramentos aumenta com J , mas decresce rapidamente com K . Quanto aos estados E_1 , E_2 , estes permanecerão degenerados. Os estados desdobrados A , obedecem as regras:

$$\pm \longrightarrow \pm \text{para } |\Delta J| = 1 \quad (3.18)$$

$$\pm \longrightarrow \mp \text{para } |\Delta J| = 0 \quad (3.19)$$

sendo o contrário para Δn ímpar.

A tabela 3.1 dá um sumário das regras de seleção para transições de dipolo elétrico para ação laser THz no metanol, e a figura 3.4 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 3.1: Parâmetros das regras de seleção para transição de dipolo elétrico para ação laser THz

Transição	Tipo	$\Delta \nu$	ΔJ	ΔK	Δn	$\Delta \tau$
Absorção	a	1	$0, \pm 1$	0	0	0
emissão	b	0	± 1	+1	qualquer	1-3, 3-2, 2-1
	a	0	± 1	0	0	0
	b	0	± 1	-1	qualquer	1 -2, 2-3, 3-1

3.4 Efeitos de Polarização

A radiação de bombeio (Laser selado de $^{13}\text{CO}_2$) é linearmente polarizada e, as ondas THz emitidas também o serão, paralelas ou perpendiculares à radiação de bombeamento³ [4]. Neste sentido, consideraremos a interação entre o campo de bombeio e um ensemble de moléculas com momento de dipolo μ e momento angular distribuído isotropicamente. Se o momento angular é orientado ao longo do campo elétrico de bombeio (E_{pump}), o campo verá o dipolo oscilando com frequência vibracional pura (ν_{vib}) e induzirá transições do tipo **Q**, no qual o momento angular permanecerá inalterado ($\Delta J = 0$) [60]. Entretanto, se o momento angular é perpendicular a E_{pump} , o campo verá um dipolo oscilando numa frequência

$$\nu_{vib} \pm \nu_{rot}, \quad (3.20)$$

e o campo induzirá, preferencialmente transições do tipo **P** e **R**, onde a magnitude do momento angular ($\Delta J = -1, +1$). Como mencionamos anteriormente, as emissões geradas pelos dipolos induzidos da molécula serão linearmente polarizadas, decorrente das propriedades de simetria da mesma. Através de observações empíricas, uma regra simples relaciona a polarização da radiação de bombeio com a orientação da molécula [61]:

$$\Delta J_{absorcao} + \Delta J_{emissao} = par \longrightarrow \parallel \quad (3.21)$$

$$\Delta J_{absorcao} + \Delta J_{emissao} = impar \longrightarrow \perp$$

³A interação entre a radiação de bombeio e as moléculas no ressonador é não isotrópico, e o estudo da polarização fornece informações em torno das transições envolvidas na ação laser THz

3.4.1 Análise de dados experimentais para identificação dos níveis envolvidos na ação laser THz

Analisaremos alguns passos, baseado nas regras de seleção e polarização dadas nas seções 3.3 e 3.4, que facilitam e permitem a identificação dos níveis de energia envolvidos na ação laser THz por bombeio óptico.

Um primeiro passo é explorar as consistências internas dos modelos teóricos 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 combinações de frequências medidas e outras que podem ser calculadas para compor um conjunto consistente de níveis.

Quando moléculas de um nível (n, τ, K, J) do estado fundamental é bombeada para o primeiro estado excitado do modo de estiramento CO, as transições permitidas serão para níveis que satisfazem as regras de seleção para absorção como vemos na Tabela 3.1, ou seja, para níveis $(n, \tau, K, J \rightarrow J')$ com $J' - J = -1, 0, 1$ que são associados aos ramos P_a , Q_a e R_a onde o subíndice **a** dá o tipo de transição associadas ao momento de dipolo $//$. As possíveis linhas de emissão dadas pela tabela 3.1 são mostradas na figura 3.4. Entretanto, a figura 3.5 mostra as linhas de emissão dominantes que são obtidas por consideração de intensidade de linhas de inversões de população necessárias para ação laser THz [62], onde o subíndice **b** dá o tipo de transição associada ao momento de dipolo $\perp$.

Conforme a figura 3.6, 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 , tendo desta forma:

$$E_c = E_a + E_b,$$

e exemplos dessas transições são dados na figura 3.7.

Outra medida consiste na análise dos dados fazendo uso dos efeitos de polarização sumarizados pela equação 3.21. Pela regra da equação 3.21, segue que as linhas **a** e **c**, ambas com $\Delta J = -1$, terão a mesma polarização, como vemos nas figuras 3.6 e 3.7.

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 número inteiro adequado deve levar a um razoável valor para a constante de rotação efetiva $B(n, \tau, K)$. Isso-se deve ao fato que podemos fazer a aproximação $E_b \cong 2BJ$, e isso levando-nos então à determinação do número quântico J da absorção.

Além disso a linha **b** terá sempre polarização diferente das outras duas e podendo ser usada junto com a eq. 3.21 para determinação do ramo da linha de bombeio: se a polarização for $//$ a absorção será do tipo Q(J) e se a polarização for $\perp$ será do tipo P(J) ou R(J).

Para a determinação dos números quânticos n , τ e K é normalmente necessário recorrer-se a comparações das energias de absorção e emissão medidas, com as calculadas teoricamente e dados pela equação 3.17.

3.5 Procedimento de "Assignment" utilizado na investigação de Espectros Contínuos a Transformada de Fourier

O "assignment" de linhas de absorção Infravermelho (IV) mediante comparação entre as frequências experimentais com as calculadas (adquirida) através da equação 3.17, é difícil e muitas vezes impossível de serem obtido, particularmente para transições envolvendo números quânticos rotacionais altos ($J \geq 10$), números quânticos torsionais $n \geq 2$, excitações simultâneas de vibração e torsão. Isto resulta da falta, pelo menos

até o momento, de um programa computacional capaz de diagonalizar completamente a Hamiltoniana do metanol. Portanto, de acordo com modelo demonstrado na seção 3.2, os estados vibracionais diferentes são tratados separadamente diagonalizando primeiro a Hamiltoniana de rotação interna, considerando a molécula como um rotor simétrico e usando parâmetros moleculares dependentes do estado vibracional. Por conseguinte, introduzimos a energia de rotação total e trataremos os efeitos de assimetria e de distorção centrífuga por métodos de perturbação. Logo, interações entre níveis pertencentes a diferentes estados vibracionais, tais como ressonância de Fermi e de Coriolis [63,64] não são levadas em consideração.

Entretanto, a precisão computacional do modelo vibro-roto-torsional é extremamente boa para números quânticos baixos. Esta boa precisão pode ser explorada para o desenvolvimento de conjuntos de níveis de energia que compartilham os mesmos números quânticos (ν , n , K e Symm), com exceção do J , em série de Taylor de $[J(J+1)]$, proposto independentemente por Henningsen [65] e Picket [66], como

$$E(q, J) = \sum_{m=0} a_m(q) [J(J+1)]^m \pm \frac{(J+K)!}{2(J-K)!} [S(K) + J(J+1)T(K)], \quad (3.22)$$

onde $\mathbf{q}$ contem todos os números quânticos comuns (ν , n , K e Symm). Os termos $S(K)$ e $T(K)$ descrevem o "splitting" devido à assimetria, que está presente somente em níveis pertencentes a simetria A .

Nesse procedimento, a idéia é a de identificar separadamente grupos de linhas com níveis superiores, compartilhando os mesmo números quânticos (ν' , n' , K') e níveis inferiores compartilhando os mesmos números quânticos (ν'' , n'' , K''). Para iniciar o trabalho de "assignment" de espectros de absorção, a Transformada de Fourier (FT) de uma molécula tipo metanol, utiliza-se linhas identificadas, envolvendo baixos valores de J . Essas linhas foram obtidas por simples comparação entre espectro calculado e experimental. O espectro calculado é gerado através do modelo vibro-roto-torsional,

apresentado no capítulo anterior, uma vez que ele se ajusta bem para baixos valores de J . Um programa computacional, chamado aqui por "fit", faz então a primeira estimativa dos coeficientes a_m (bem como $S(K)$ e $T(K)$, quando necessário). Nesta avaliação, o programa através do método do mínimo quadrado para os níveis inferiores e superiores procura os melhores valores dos coeficientes que levam a um melhor ajuste com espectro experimental. Quando disponível a frequência de transições identificadas na região microondas também são inseridas no programa para primeira avaliação dos coeficientes de Taylor. A partir dos valores dos coeficientes avaliados, o programa extrapola novas frequências de transições com valores de J imediatamente maiores, as quais são procuradas no espectro experimental. Quando as linhas extrapoladas são encontradas, suas frequências são então introduzidas no programa juntamente com aquelas previamente usadas, para que seja aumentada a precisão dos coeficientes da expansão. O procedimento, então, se repete iterativamente. O ajuste é realizado simultaneamente com transições dos ramos P, Q e R ($\Delta J = -1, 0, 1$, respectivamente), formando automaticamente "loops" fechados de transições, assegurando um "assignment" de alta confiabilidade. Como exemplo de formação de "loops", na figura 3.8, mostramos todas as transições permitidas entre níveis rotacionais de dois níveis torsionais (n e $n+1$) diferentes. Vários "loops" são formados e as frequências das transições envolvidas em cada "loops" satisfazem uma combinação de energia (no "loop" $a''c'd'$, $c' = d' - a''$). Note que cada nível rotacional participa de várias transições, levando desta forma, a uma melhor determinação de sua energia e, como consequência, a um melhor "assignment" das transições envolvidas.

3.5.1 Programa Computacional fit

O programa computacional foi escrito em linguagem C, com algumas funções em linguagem Assembler 386/387, e pode ser usado em um computador compatível IBM-

MAT, operando no sistema DOS. O programa foi desenvolvido pelo Prof. Giovani Moruzzi, do grupo "Spettroscopia Laser" do Dipartimento di Fisica dell'Università di Pisa, que tem, nos últimos anos, realizado várias modificações no mesmo, com intuito de agilizar o trabalho sistemático de investigação de "assignment".

Intitulado "fit" ajusta, simultaneamente, os coeficientes de Taylor de até 60 grupos de níveis usando até 30000 linhas experimentais identificadas. Uma das modificações importantes realizadas no mesmo foi a introdução de uma rotina que ajusta a linha de absorção experimental com a soma de duas ou mais funções "sinc" ou Lorentziana ou Gaussiana, de largura, posição e amplitude variáveis. Quando uma linha extrapolada pelo programa coincide com linhas experimentais superpostas, não resolvidas pelo espectrômetro, a rotina permite a determinação das frequências das linhas superpostas. Desta forma, a frequência experimental introduzida no programa para ajuste dos coeficientes de Taylor é bem mais próximas daquela extrapolada pelo programa. Como exemplo, a figura 3.9 mostra linhas experimentais superpostas (●), as quais não foram resolvidas experimentalmente devido ao limite de resolução do espectrômetro. Consequentemente, o "peak-finder" define como sendo uma só linha e fornece somente a frequência da linha de maior intensidade (da esquerda). Uma linha extrapolada pelo programa tem frequência mais próxima à linha experimental da direita, e a frequência experimental disponível (da linha esquerda) está muito longe da verdadeira. Neste caso, com a rotina foi feito um ajuste teórico destas linhas experimental superposta, com 3 funções "sinc" (curvas pontilhadas), cuja soma está representada pela curva contínua, a qual se ajusta perfeitamente à curva experimental. Ressalta-se que a curva experimental também é contínua, mas foi aqui representada por pontos discretos somente para distingui-la das demais. Após o ajuste, a rotina fornece a frequência dos máximos das três funções. Desta forma, esta rotina coloca as linhas superpostas à disposição para análise, com praticamente a mesma precisão das linhas isoladas

(resolvidas pelo espectrômetro).

3.5.2 Método de Rydberg-Ritz

No procedimento acima, a avaliação dos coeficientes de Taylor (bem como de S e T, quando necessário) é feita através de um ajuste por mínimo quadrado das linhas já identificadas. Estes coeficientes então são usados para determinar as energias de outros níveis com J sucessivos. Isto permite prever as frequências correspondentes a novas transições entre os níveis avaliados ou extrapolados. Este procedimento tem funcionado bem, quando uma série de transições (compartilhando os mesmos números quânticos, exceto J) ocorre entre grupos de níveis não perturbados. A maioria das sequências de níveis "perturbados" (por ressonância de Fermi e/ou por interação de Coriolis) não se comportam bem na expansão $[J(J+1)]$. Isto muitas vezes impossibilita seguir a sequência de linhas até valores altos de J. Estas dificuldades levaram ao desenvolvimento de um novo programa computacional de "assignment" [67], intitulado por "RITZ", onde as energias dos níveis conectados pelas transições identificadas não são aproximadas pela expansão de Taylor, mas sim diretamente pelo princípio de combinação de Rydberg-Ritz⁴ as energias dos níveis envolvidos nas transições já identificadas, pelo método anterior, são calculadas encontrando o conjunto E_i que minimiza a expressão

$$\chi^2 = \sum_{i \geq j} \frac{(E_i - E_j - \nu_{ij})^2}{\epsilon_{ij}^2}, \quad (3.23)$$

onde E_i e E_j são as energias dos i-ésimo e j-ésimo níveis da molécula, respectivamente; ν_{ij} é o número de onda experimental; ϵ_{ij} é a expressão experimental para

⁴O programa "Ritz" foi desenvolvido pelo Professor Moruzzi, com contribuição do professor João Carlos Silos Moraes da UNESP/Ilha Solteira. Este trabalho viabilizou este tipo de análise aqui no Brasil [81, 82, 84]

a transição $|j\rangle \rightarrow |i\rangle$. Este novo procedimento fornece valores muito mais precisos para as energias dos níveis (precisão 10^{-4} cm^{-1}) e, assim, permite uma imediata identificação de novas transições ocorrendo entre grupo de níveis já identificadas. As frequências extrapoladas ainda são geradas pela expansão de Taylor, ou extrapolação parabólica, somente para prever transições, conectando um novo nível, até então não envolvido em qualquer transição já identificada. Uma das grandes vantagens deste novo programa "RITZ" sobre o "fit" é que, com ele, é relativamente fácil seguir uma série de transições envolvendo grupo de níveis perturbados, cuja série não tem comportamento usual de uma expansão $[J(J+1)]$.

3.6 Bombeamento Óptico em Moléculas Polares

Introduzida pela primeira vez por Chang e Bridges [4], a técnica de bombeamento óptico em moléculas polares para geração de radiação coerente no infravermelho Longínquo (FIR), consiste em excitar transições roto-vibracionais entre os níveis da mesma mediante radiação eletromagnética ressonante com a diferença de energia entre tais níveis. Contudo, Chang e Bridges observaram que o laser de CO_2 empregado como fonte de bombeio, era fortemente absorvido por moléculas de Fluoreto de Metil CH_3 , e utilizando uma cavidade ressonante adequada, conseguiram medir emissão estimulada em transições puramente rotacionais, e operar o primeiro laser THz por meio de bombeamento óptico.

Neste processo, o gás molecular usado como meio ativo é excitado de um nível rotacional do estado vibracional fundamental para o nível rotacional do estado vibracional superior, como é ilustrado na figura 3.3. A transição THz acontece entre os níveis rotacionais do estado vibracional excitado.

Esta técnica é altamente seletiva, onde a mesma permite popular individualmente

um determinado nível rotacional do estado vibracional excitado. A inversão de população é possível devido a energia de bombeamento ser maior que KT (aproximadamente $5KT$ quando o laser de CO_2 é empregado como fonte de bombeio) e, portanto, a população térmica do estado vibracional superior torna-se desprezível. Assim, o meio ativo pode apresentar inversão de população suficiente para iniciar a transição THz. Nesta técnica, para que a mesma tenha eficiência, é fundamental que os espectros de frequência da fonte de bombeio esteja em superposição com os de absorção da molécula do meio ativo. Uma vantagem no bombeamento óptico é que as moléculas não são facilmente dissociadas pela radiação de bombeamento. Portanto, estes lasers podem ficar em funcionamento por um longo período de tempo sem prejuízo no desempenho.

Para o metanol CH_3OH , o bombeamento óptico é bastante interessante uma vez que, a molécula apresenta grande momento de dipolo, tanto paralelo quanto perpendicular ao eixo de quase simetria da molécula. Isto a torna um eficiente meio ativo, visto que a probabilidade de transição de dipolo elétrico para os níveis rotacionais é proporcional a μ^2_0 [60].

Alguns modos vibracionais do metanol apresentam frequências na faixa de 1000 cm^{-1} , possibilitando o uso do laser de CO_2 como fonte adequada para bombeamento óptico. Vale ressaltar que uma das limitações desta técnica, é a sintonizabilidade em frequência do laser de CO_2 e a coincidência acidental entre a frequência de absorção da molécula e de emissão da fonte de bombeio, minimizando com o passar dos tempos, pela construção de diferentes tipos de laser de CO_2 (em especial os isotópicos). A figura 3.10 reporta a superposição do espectro de absorção do estiramento CO do metanol CH_3OH e de seu isótopo CH_3OD com as bandas de emissão dos lasers CO_2 , $^{13}\text{CO}_2$, C^{18}O_2 e $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$, respectivamente.

Os laser de dióxido de carbono podem emitir em centenas de linhas (bandas regulares, Sequências e Hot) aumentando a possibilidade de superposição com linhas de

absorção com as moléculas de metanol e seu isotópos. Com uso do laser de $^{13}\text{CO}_2$ com sintonia de 110MHz, permitiu-se uma maior abrangência de frequências para bombeamento das moléculas polares.

Além do próprio metanol (CH_3OH), existem outras moléculas que são excelentes geradoras de radiação THz, como: isotópos de metanol CH_3OD , $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$, $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$, $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$, CHD_2OH , e os ácidos fórmicos, HCOOH , H^{13}COOH , DCOOD , DCOOH entre outras [68–71].

A troca do hidrogênio (**H**) pelo deutério (**D**), do carbono (^{12}C) pelo carbono (^{13}C), e do oxigênio (^{16}O) pelo oxigênio (^{18}O), não provocará mudanças substanciais na estrutura molecular, nos momentos de dipolo e nas energias dos modos vibracionais. A figura 3.10 exemplifica esta troca de átomos.

O grande interesse pelas espécies isotópicas de metanol, deve-se a sua grande eficiência em gerar ondas na região do TeraHertz, contribuindo para aumento de radiações coerentes nesta faixa do espectro eletromagnético. Tudo isso, faz da técnica bombeamento óptico em moléculas polares um mecanismo de investigação de grande valor em ciências básicas e aplicadas.

3.7 Espectroscopia Fotoacústica

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

Contudo, mediante bombeamento óptico, aumentamos a população de alguns

níveis vibracionais excitados. Estas populações tendem a decair para os níveis menos excitados por processo de emissão espontânea ou estimulada, e principalmente, por processo não radiativo ocasionando assim aumento da energia térmica do meio. Esta alteração térmica causada pelo bombeamento de radiação óptica é chamada efeito Fototérmico⁵.

Na pesquisa de novas linhas THz os espectros fotoacústicos servirão de orientação para localização das transições de absorção que, bombeadas opticamente, podem gerar emissões laser no THz. Embora, a espectroscopia fotoacústica seja limitada a sintonização do laser de CO₂, em torno de cada linha de emissão, este espectro apresenta uma maior resolução e uma razão sinal/ruído (S/N) melhor e maior que os espectros à Transformada de Fourier (T.F) [72,73]. A baixa razão S/N dos espectrômetros à T.F dificultam a observação das transições de baixa intensidade. Além disso, linhas de absorção muito próxima não são observadas devido ao alargamento Doppler da molécula e as condições limitadas de resolução do espectrômetro. Os espectros fotoacústicos tem largura Doppler da ordem de 60MHz, uma precisão de 10MHz e o laser de CO₂ possui resolução da ordem de MHz. Isto nos possibilita utilizar o espectro fotoacústico como guia para localização das transições de absorção que, bombeados opticamente, podem gerar laser THz.

O sinal fotoacústico possui uma dependência com o inverso do volume. Isto poderia acarretar um problema devido ao volume do ressonador Fabry-Perot (F.P) ser relativamente grande ($V = 2.10^4 \text{cm}^3$) [74]. Em nosso caso a utilização da cavidade F.P como cela fotoacústica, faz com que tenhamos uma cavidade de múltiplas passagens para radiação de bombeio e com isso, tem-se melhoria na razão S/N. Isto permite, com auxílio de um LOCK-IN, termos resultados melhores que os obtidos

⁵O Efeito Fototérmico ocorre sempre que a luz é absorvida e surge um pequeno aquecimento no material.

em células menores. Na figura 3.11 temos um exemplo de um espectro fotoacústico (curva inferior) do CH_3OH em fluxo, sob pressão de 200mTorr, utilizando como fonte de bombeamento a linha 9P26 do laser selado de $^{13}\text{CO}_2$, com faixa espectral livre (FSR) de 110MHz.

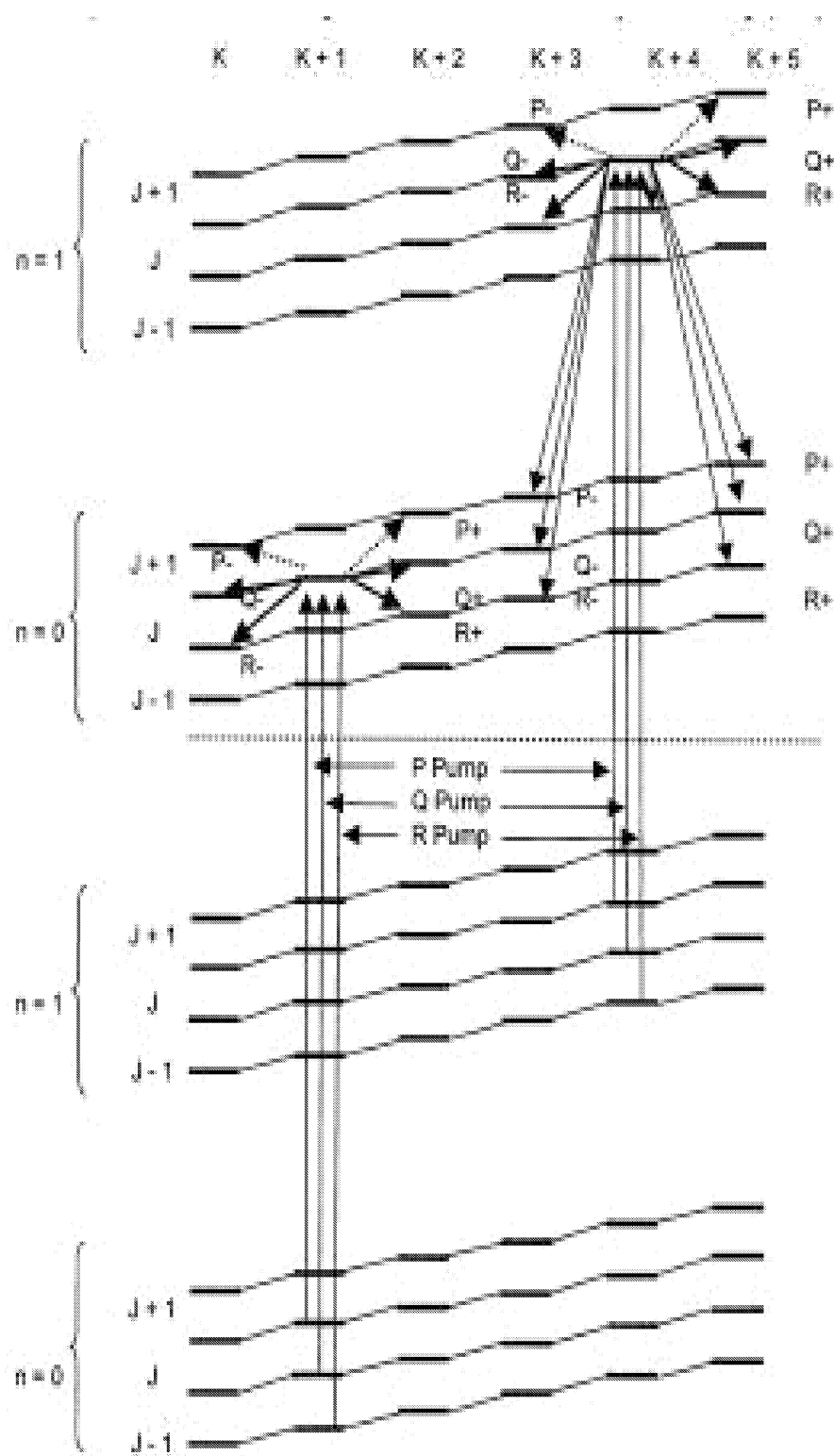


Figura 3.4: Possíveis transições de absorção e emissão, definidas pelas regras de seleção de dipolo elétrico em moléculas de metanol. As tracejadas, são as menos prováveis.

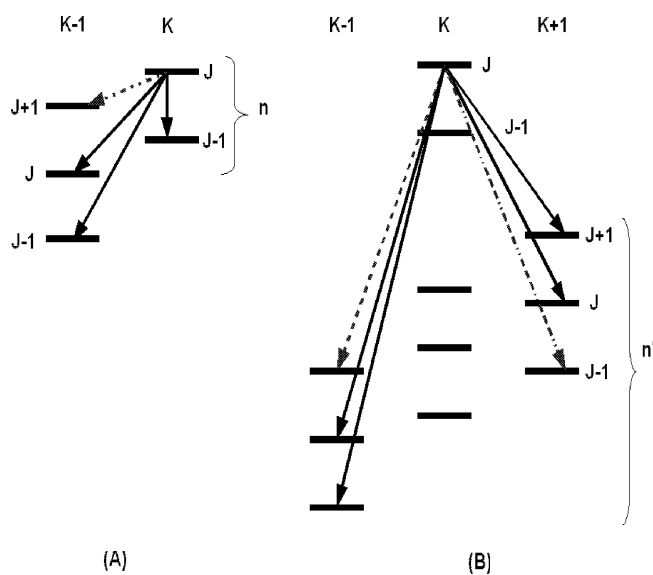


Figura 3.5: Linhas THz dominantes. (A) dentro de um estado ($n=0$), e (B) entre diferentes estados de rotação interna ($n=0, 1$). Linhas pontilhadas indica transições permitidas, porém fracas.

	$R_9(14)$	$R_9(10)$	$P_9(36)$
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 3.6: Relações de combinação entre linhas de emissão dentro de um mesmo estado de rotação interna, caracterizando uma tríade. $R_9(10)$, $R_9(14)$ e $P_9(36)$ são as linhas de emissão $9R(10)$, $9R(14)$ e $9P(36)$ do laser de CO_2 . a, b, c, a' são as frequências (cm^{-1}) das transições.

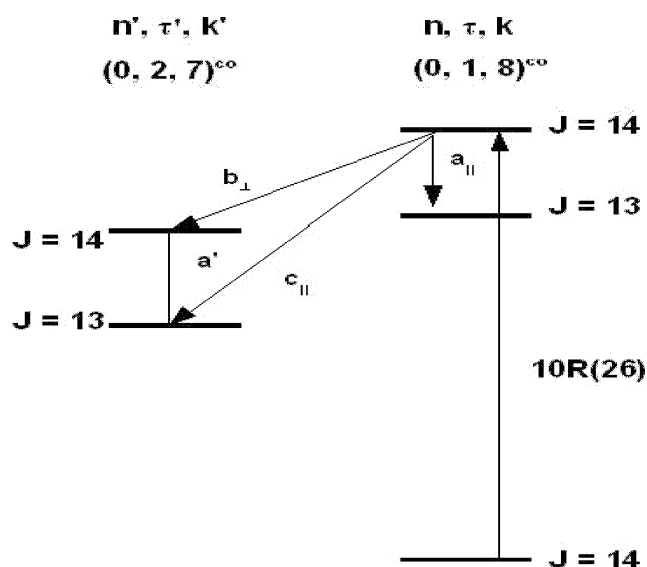


Figura 3.7: Esquema de uma tríade.

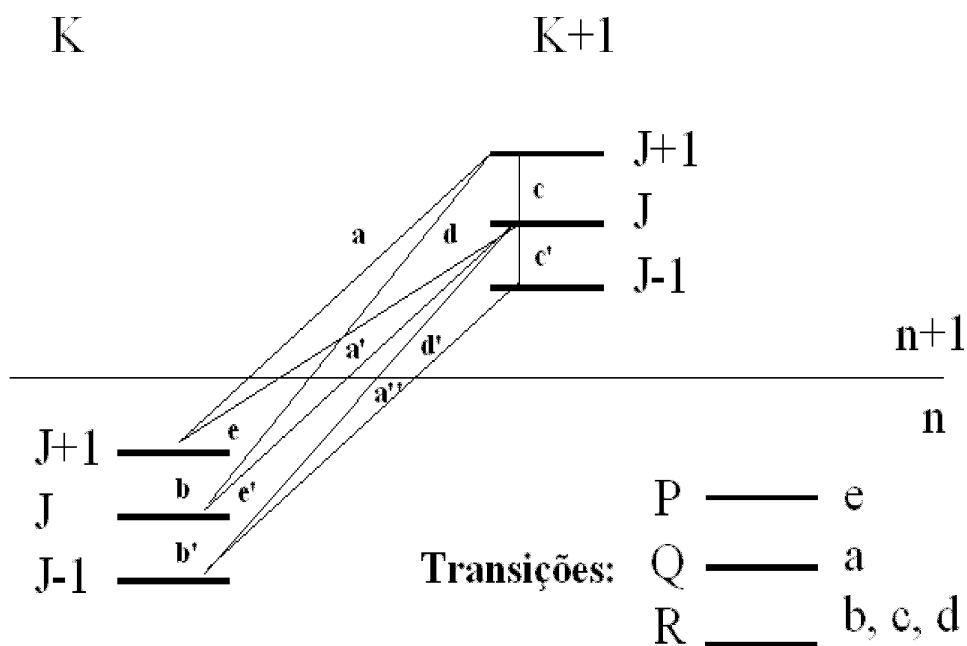


Figura 3.8: "Loops" de transições permitidas. As linhas a pertencem ao ramo Q($\Delta J = 0$), $K \rightarrow K+1$; b e c ao ramo R($(\Delta J = 0)$, $K \rightarrow K$; d ao ramo R, $K \rightarrow K+1$; e ao ramo P($\Delta J = -1$), $K \rightarrow K+1$.

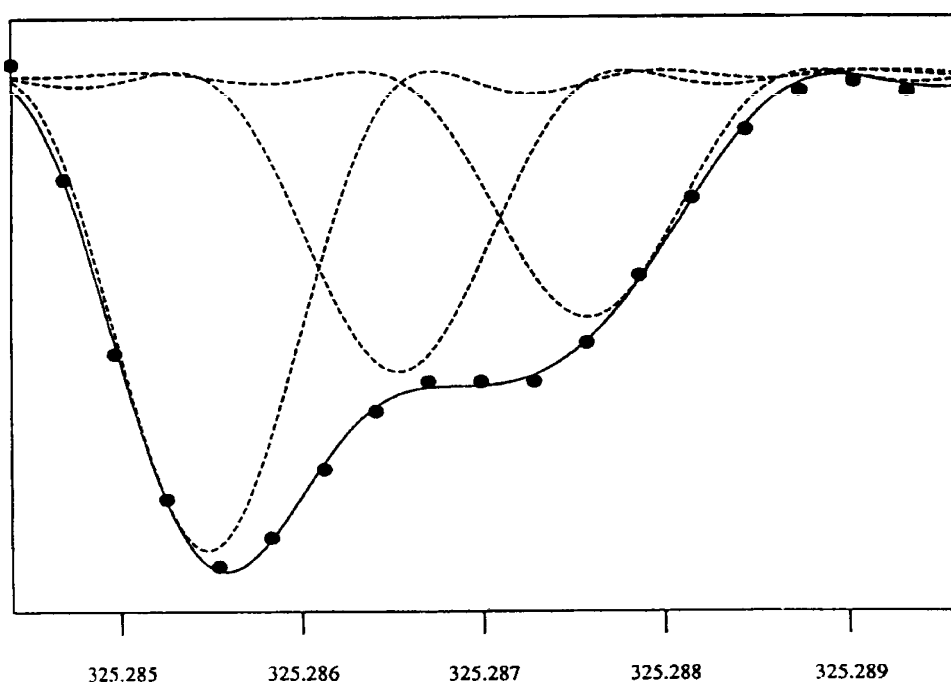


Figura 3.9: Ajuste teórico (linha contínua) de uma linha experimental(•) com três funções "sinc" (linhas pontilhadas).

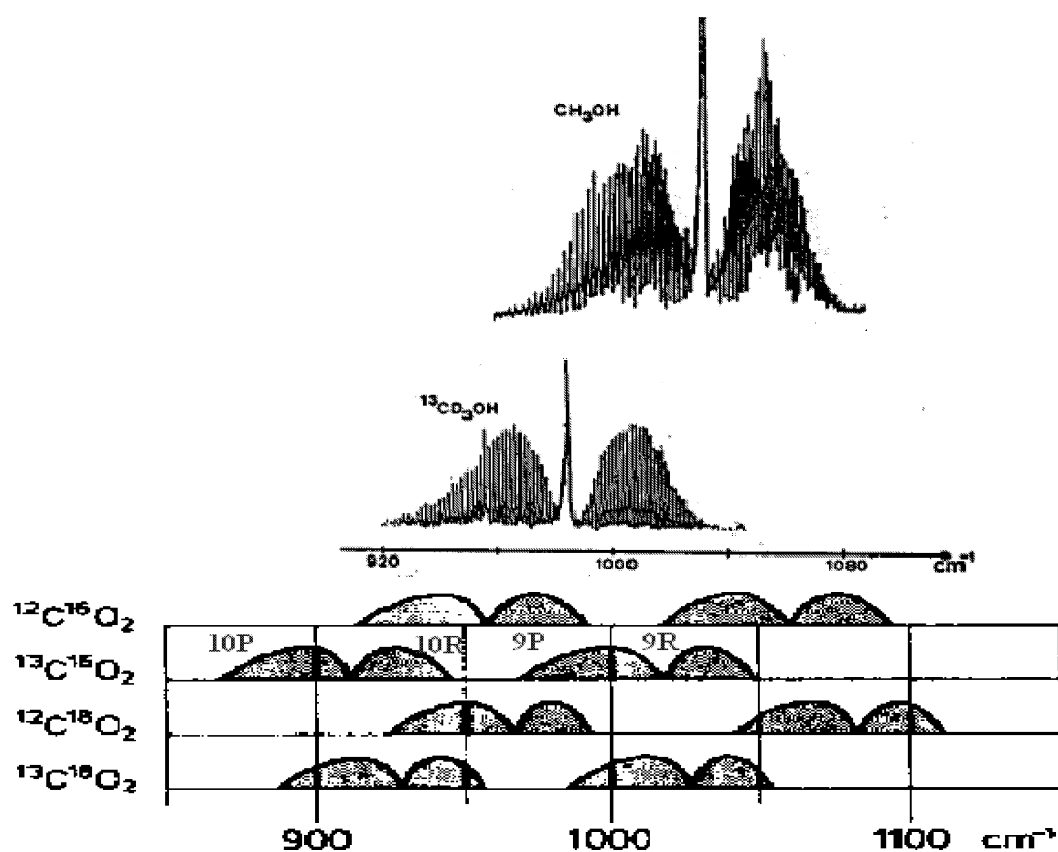


Figura 3.10: Bandas de absorção do estiramento CO do metanol CH_3OH (superior) e do isótopo $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ (inferior) em correspondência com as linhas de emissão dos respectivos laser de CO_2 . Notamos o deslocamento relativo dos espectros provocado pelas isotopagem ^{12}C - ^{13}C e do H-D.

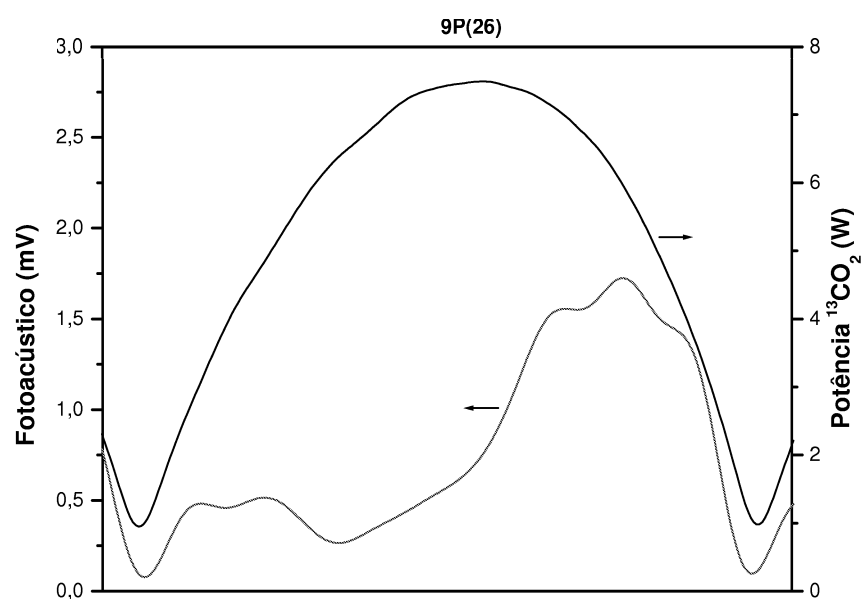


Figura 3.11: Espectro de absorção (curva inferior) do CH_3OH (medido a 200mTorr) para linha 9P26.

Capítulo 4

Técnicas e Arranjos Experimentais

Como nos demais capítulos, discorreremos neste capítulo, sobre o arranjo experimental para o bombeamento óptico de moléculas polares, tipo metanol para geração de ondas na região TeraHertz (THz). Faremos uma breve descrição da fonte de bombeio, depois retrataremos as principais características destas radiações THz, os parâmetros envolvidos para sua otimização, e finalmente, os equipamentos utilizados para sua detecção e registro dos dados experimentais.

4.1 O Laser de Bombeamento

O laser de CO_2 têm-se firmado como a principal fonte de bombeamento óptico para moléculas polares exibirem oscilação laser na região do THz. Tal característica se deve ao fato, primeiramente, de um grande número de moléculas com forte banda de frequência de absorção, estarem em ressonância com a região de emissão desse laser (9 - 11 μm) [32]. O segundo, decorre da sua grande capacidade em converter energia elétrica em radiação laser, para as suas centenas de linhas de emissão, apresentando assim, potência suficiente para excitar os diversos tipos de moléculas polares.

A principal limitação na utilização do laser de CO_2 , está na capacidade de sin-

tonização destas linhas, que costumam ser inferiores a 100MHz. Como a distância entre elas excede a 1cm^{-1} ($1\text{cm}^{-1} = 30\text{GHz}$), temos portanto, grandes lacunas no espectro de frequências cobertos por estes lasers.

Uma das maneiras de minimizarmos este problema é utilizar lasers isotópicos de CO_2 , isto é, lasers de $^{13}\text{CO}_2$ e de $^{14}\text{CO}_2$, como mostrado através da figura 2.8. Neste sentido, usamos um laser selado de $^{13}\text{CO}_2$ (Lasertech modelo LT250 636), como fonte de bombeamento óptico nas moléculas de metanol, $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ e CH_3OH .

4.2 Lasers THz de Moléculas Polares

O primeiro sucesso na geração laser no THz por bombeamento óptico em moléculas polares, foi dado por Chang e Bridges em 1970 [4]. No bombeamento óptico de moléculas polares, as transições, as inversões de populações ocorrem entre os níveis roto-vibacionais, como vimos no capítulo 2. Esta faixa do espectro eletromagnético é muito escassa em fontes de radiação, uma vez que as oscilações eletrônicas não alcançam frequências tão altas, e fontes térmicas precisam estar em temperaturas criogênicas para ter seu máximo de emissão nesta faixa de frequência¹.

Com a falta de radiação coerente nesta faixa do espectro, os laser moleculares na região do THz têm encontrado uma gama de de aplicações em várias áreas da física e afins. Um dos exemplos são em espectroscopia atômica e molecular; astrofísica, onde as ondas IVL tem sido usada como oscilador local para detecção heteródina de átomo e molécula em espécie interestelar; metrologia, onde as radiações IVL na faixa do THz têm sido empregada em síntese de frequência conectando a região do microondas ao visível [13, 14]; medidas Stark onde possibilitam obter informações

¹Os lasers THz bombeados opticamente, são sistema de 3 níveis acoplados, e dentro do perfil Doppler de transição de absorção somente uma fração de moléculas correspondendo a largura de linha do laser de bombeio são excitadas para o nível superior

importantes, algumas vezes fundamentais para *assignments* dos níveis envolvidos na ação laser THz; imagens em ciências médicas, melhorando a resolução espacial das mesmas; aplicação anti-terrorismo, diagnósticos de plasma e estudos moleculares em astrofísica [15–23].

Além disso tudo, os estudos das emissões laser no THz proveniente do bombeamento óptico de moléculas polares tem tido um papel muito importante em espectroscopia, conhecimento do próprio meio ativo deste laser THz, em particular os estados vibracionais. A aplicabilidade dos mesmos é possível, devido a sua excelente reprodutibilidade e estabilidade em frequência decorrente do processo de bombeamento óptico² [75].

A descoberta destes lasers moleculares tem desencadeado milhares de novas frequências nesta região, permitindo assim, o uso individual de cada uma destas radiações em vários estudos de física básica e em física aplicada.

4.2.1 Características das linhas THz

As radiações THz, apresentam perfil de linha com alargamento inhomogêneo, devido o efeito Doppler. Com largura Doppler na faixa de 1-10MHz, o alargamento de linha depende sobre tudo, da frequência, do peso molecular e da temperatura das moléculas [75].

Outra característica importante dos lasers THz é a observação de efeitos quânticos não lineares no próprio meio ativo, como o efeito de saturação, LAMB-DIP, previsto pela mecânica quântica [76]. O DIP no centro da transição de absorção do meio ativo, é consequência da interação simultânea do meio ativo laser com os feixes propagante e contra-propagante da radiação de bombeio dentro da cavidade. Como as intensi-

²Reprodutabilidade é determinada com exatidão dentro da curva de ganho, na ordem de 2 partes em 10^7 .

dades das linhas THz depende do número de moléculas excitadas, um DIP é esperado também na sua intensidade de emissão denominado LAMB-DIP TRANSFERIDO (LDT), pois sua origem é na absorção do meio ativo e se transfere a emissão [76]. A figura 4.1 mostra o LDT e a maneira de determinar o *offset* correspondente a transição. Na subseção seguinte, discutiremos sobre o processo de medida do *offset*.

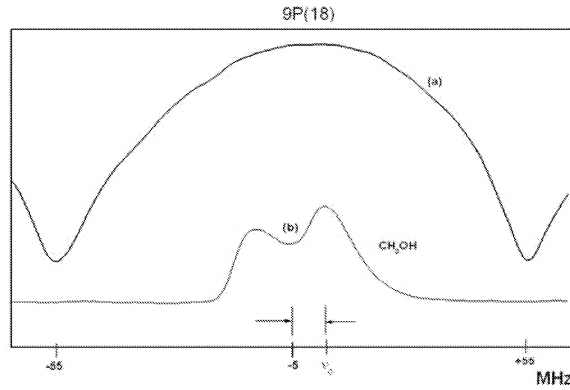


Figura 4.1: **Determinação do offset da transição de absorção pela técnica LDT.**
a) Curva de ganho do laser selado $^{13}\text{CO}_2$ sintonizado na 9P(18); b) Emissão IVL e LDT de $394.9\mu\text{m}$ em -5MHz.

Outro efeito que influencia a largura de linha destas radiações, é o alargamento colisional γ_{col} , que é relativamente alto, entre 10 - 40MHz/Torr para as moléculas que constituem o meio ativo, com pressão típica para ocorrência de transição laser THz entre 5 a 500mTorr. Por outro lado, largura de linha muito estreita, menor que 1kHz, pode ser obtido com a ausência de plasma dentro da cavidade que é inerente a flutuações no índice de refração [75].

Outras características destas ondas THz são: a baixa eficiência de operação, baixa eficiências de conversão em potência e sua baixa energia, na ordem de 10^{-3}eV . Mesmo com vários comprimentos de ondas conhecidos, poucos delas operam com eficiência maior que 1% [77]. A eficiência quântica de operação é dada por

$$\eta = \frac{\lambda_{CO_2}}{2\lambda_{THz}}. \quad (4.1)$$

Alguns fatores são importantes para uma melhor conversão de potência: as dimensões e geometria da cavidade Fabry-Perot, potência de bombeamento para que tenhamos mais moléculas excitadas, pressão, alinhamento do sistema laser THz³, efeitos de aquecimento no gás que induz um gradiente de densidade térmica, mudando o equilíbrio de populações no estado excitado, e perdas por propagação. Neste sentido, para transições THz muito forte, a eficiência máxima conversão da radiação de bombeio em radiação THz, tem sido menor que 1% com potências THz variando entre 1 - 10mW para 10 - 50W de potência do laser de CO₂ [78]. O máximo de potência extraído na conversão é dada pela expressão

$$P_{THz} = \frac{\lambda_{CO_2} P_{CO_2}}{2\lambda_{THz}}, \quad (4.2)$$

onde P_{THz} e P_{CO_2} são as potências dos respectivos lasers. As emissões THz ainda não tiveram suas potências medidas efetivamente, pois não foram desenvolvidos detectores nesta faixa de frequência para tal propósito. Apesar disso, podemos medi-las indiretamente por suas intensidades, classificando-as da seguinte forma: Muito Forte (VS), com potência $\geq 10\text{mW}$; Forte (S), com potência entre 1mW à 10mW; Média (M), com potência entre 0.1mW à 1mW, e Fraca (W), com potência $\leq 0.1\text{mW}$ [79]. Estas intensidades são medidas na condição ideal de trabalho.

³Com um ressonador guia de onda tem-se obtido aumento na magnitude da potência de saída (40-400mW) e na eficiência (5-15%) dos lasers THz [78].

4.3 Montagem Experimental para Investigação das Linhas THz

O aparato experimental empregado neste trabalho, está esquematizado na figura 4.2, onde podemos dividi-los em 2 partes: uma sendo a óptica e a outra a eletrônica de aquisição e análise de dados.

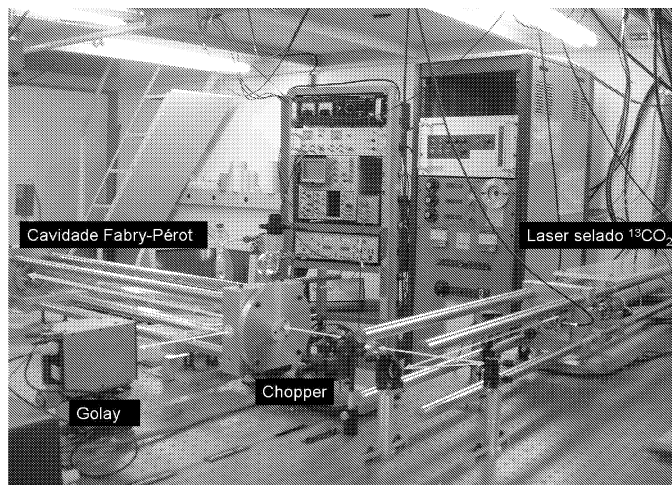


Figura 4.2: Montagem Experimental para geração de ondas THz de moléculas polares

Na parte **óptica** temos, inicialmente, o laser selado de $^{13}\text{CO}_2$, com seu feixe de radiação infravermelho (IV) de $10.6\mu\text{m}$. Na frente deste laser um *beam splitter* (BS) de ZnSe é utilizado para desviar parte do feixe laser IV para um medidor de potência e também serve para juntar ao feixe IV um feixe de luz visível (633nm) proveniente de laser de He-Ne comercial (5mW). Esta luz visível serve de guia para acompanharmos o feixe laser IV. Um espelho móvel pode ser colocado após o BS para desviar o feixe misturado (visível + IV) para um analisador de espectro de laser de CO_2 da *Lasercraft*, toda vez que queremos identificar a linha que o laser de bombeio está emitindo. Quando vamos realizar o bombeamento óptico, este espelho é retirado e

o feixe segue até um *Chopper* que o modula mecanicamente com uma frequência de aproximadamente 20Hz. Posteriormente, este feixe é alinhado por dois espelhos, e o convergindo para dentro da cavidade Fabry-Perot (FP), mediante uma lente delgada de ZnSe com foco de 25 cm.

Esta cavidade é constituída por dois espelhos esféricos com filmes finos de ouro, com 7.5 cm de diâmetro e 140cm de raio de curvatura. Estes espelhos encontram-se nas extremidades de um tubo de Pyrex de 100 cm de comprimento e 7.5cm de diâmetro interno. Esta cavidade ressonante, mostrada na figura 4.3, é empregada tanto para espectroscopia fotoacústica, como para geração de ondas THz de moléculas polares.

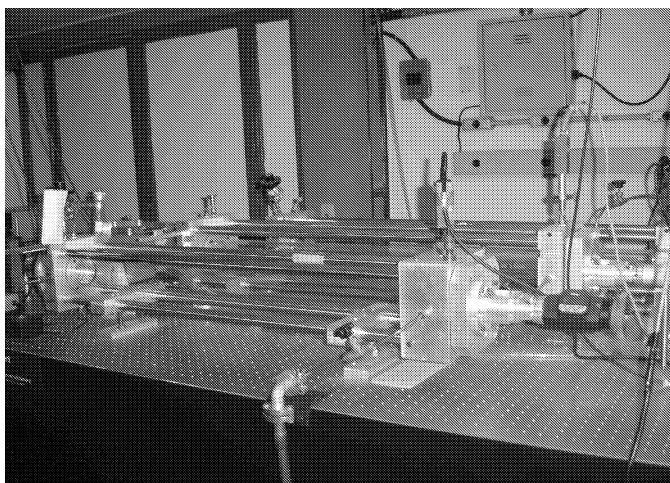


Figura 4.3: **Cavidade Fabry-Perot para geração de ondas THz**

Num dos espelhos temos um orifício central de 2mm, com janela de ZnSe que permite a entrada de radiação IV, responsável pelo bombeamento óptico das moléculas de metanol. O outro espelho está acoplado a um sistema micrométrico com resolução de $0.5 \mu\text{m}$, que permite variar a distância entre os espelhos. Esta variação é fundamental para geração e caracterização dos lasers THz.

Internamente a esta cavidade a radiação IV reflete entre dois espelhos de ouro (Au), bombeando as moléculas polares de Metanol (CH_3OH e $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$). Se hou-

ver ressonância entre uma transição de emissão destas moléculas e um dos modos de ressonância da cavidade, podemos ter oscilação de uma linha THz. Um espelho de acomplamento com 6mm de diâmetro, cortado e polido a 45⁰ desvia parte desta onda THz para um detector tipo *Golay*⁴. Os comprimentos de onda dos lasers THz podem ser determinados pela varredura longitudinal da cavidade Fabry-Perot. Nesta operação a concordância entre os modos laser THz e o comprimento da cavidade repete-se a cada variação de $\lambda/2$. A calibração da cavidade pode ser realizada pelo uso de linhas THz conhecidas em frequência, com erro de $\Delta\lambda/\lambda=10^{-7}$ [75]. Nossa calibração foi realizada em comprimento de onda, com precisão de $\pm 0.5\mu\text{m}$.

A cavidade Fabry-Perot⁵, possui uma entrada de gás e uma saída para bomba de vácuo (10^{-3}Torr), onde podemos controlar a pressão e o fluxo de gás. O controle da pressão é importante uma vez que os sinais fotoacústicos e a oscilação THz de moléculas, são dependentes da pressão.

Em relação à **aquisição** e tratamentos de dados experimentais, temos um osciloscópio que permite monitorarmos tanto o sinal fotoacústico, proveniente do microfone de eletreto, quanto o da radiação THz, decorrente da *Golay*. Uma fonte de alta tensão, possibilita controlarmos a tensão na cerâmica piezoelétrica (PZT), de forma tal, para sintonizarmos o laser selado de $^{13}\text{CO}_2$. Com auxílio de um gerador de funções, esta fonte pode gerar uma onda em forma de rampa (0 - 1200V), conhecida como dente-de-serra, de modo a termos uma varredura em toda faixa espectral do laser de bombeio. Um amplificador *Lock-In* SR530 filtra o sinal do microfone e da *Golay*, segundo a frequência do *Chopper* [80]. O sinal resultante é somado com

⁴Na lateral da cavidade FP tem um espelho esférico de polietileno com distancia focal de 7cm, com função de extrair a radiação THz

⁵Cavidade Fabry-Pérot. Este tipo de cavidade construída pela primeira vez por Charles Fabry e Albert Pérot nos finais do século XIX, funcionam como filtro interferométrico de múltiplas passagens, selecionando apenas frequências próximas às de ressonância desta cavidade.

os sinais oriundos do medidor de potência e do gerador de funções, e transmitido a um computador que usa um software desenvolvido pelo grupo de Lasers e Aplicações (GLA) para controle do Lock-In, e para aquisição de dados.

4.4 Geração e Caracterização do Laser THz

A região THz, é muito pobre em fontes de radiação, pois as oscilações eletrônicas nesta faixa de frequência não alcançam frequências tão altas, e fontes térmicas precisam estar em temperaturas criogênicas⁶ para se ter seu máximo de emissão nesta região. A condição necessária para realização de emissão laser é que o ganho (inversão de população) do meio ativo tem que ser maior ou igual às perdas de radiação (absorção). Dessa forma, os fatores determinantes para algumas transições são [81, 82]:

- Tempo de vida dos níveis de energia envolvidos na transição;
- Momento de dipolo permanente (possibilidade de transição por dipolo);
- Superposição entre as frequências de bombeio e as frequências de absorção;
- Concordância entre os modos transversais e longitudinais do laser THz, e as dimensões da cavidade óptica;
- Alta potência de radiação de bombeio e alta absorbância do meio ativo para esta radiação;
- Alinhamento óptico do sistema;
- Pressão do meio ativo;

A figura 4.4 ilustra um exemplo de 3 emissões laser THz, em justaposição com a curva de potência do laser selado de $^{13}\text{CO}_2$ e com o espectro fotoacústico do $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$.

Geralmente, as transições THz se verificam por uma forte absorção que pode ser detectada pela cavidade de absorção fotoacústica, como notamos na figura 4.4. Neste

⁶Temperaturas abaixo de -150°C , de -238°F ou de 123k

sentido, ao identificarmos sinais fotoacústicos, ajustamos a cavidade FP investigando ressonância com alguma transição THz. Os comprimentos de onda dos lasers THz podem ser determinados pela varredura longitudinal da cavidade FP, onde a superposição entre os modos do laser THz e o comprimento da cavidade repete-se a cada variação de $\lambda/2$.

Além do comprimento de onda e da frequência de bombeio, podemos caracterizar uma linha THz quanto a sua intensidade relativa de emissão, pressão ótima e a polaridade relativa entre a linha THz e a fonte de bombeamento. A polaridade relativa é determinada quando se coloca um polarizador de mexa metálica entre a saída da cavidade FP e a Golay.

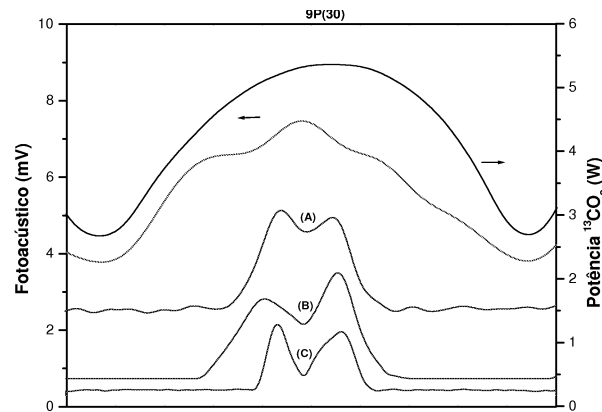


Figura 4.4: Emissões laser THz de c) 149.3, d) 218.3, e) 460.4 μm na linha 9P(30), respectivamente

Capítulo 5

Resultados Experimentais e Análises Teóricas

Todos os resultados experimentais decorrentes da espectroscopia fotoacústica das moléculas CH_3OH e $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ estão ilustrados na forma de "ATLAS" nos apêndices A, B, C, D, E, F, G e H. Os mesmos são resultantes do bombeamento óptico das seguintes linhas de emissão do laser selado $^{13}\text{CO}_2$: 9P(08) a 9P(38), 9R(08) a 9R(32), 10P(04) a 10P(34) e 10R(04) a 10R(40). Todas estas linhas estiveram em ressonância com o modo de estiramento C-O destas moléculas, e a preferência por estas linhas de emissão, se deve ao interesse específico de observar novas transições lasers no THz e a possibilidade de identificar os números quânticos associados as transições IV e THz.

Apresentamos nas tabelas 5.1 à 5.6 e da 5.9 à 5.13 os dados fotoacústicos das moléculas CH_3OH e $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$, segundo a linhas de emissão do laser selado de $^{13}\text{CO}_2$. Nas tabelas mencionada acima a 2ª coluna retrata os Off-Set das 263 transições de absorção fotoacústica observadas, em relação ao centro das linhas do $^{13}\text{CO}_2$. A 3ª coluna reporta as intensidades relativas das absorções fotoacústicas. Com exceção de

algumas linhas, como veremos nos apêndices C, D e G, todas outras tiveram suas absorções registradas na mesmas condições experimentais, a pressão de 200mTorr. A amplitude do sinal fotoacústico, obtido no máximo de cada absorção, foi dividido pela potência da fonte de bombeio para uma normalização dos sinais.

Finalmente, na quarta coluna, apresentamos o total de linhas THz medidas neste trabalho. Os resultados decorrentes da investigação fotoacústica foram utilizadas por nós como referência na busca de novas emissões laser no THz, cujos resultados estão apresentados nas tabelas 5.7, 5.8 e 5.14.

5.1 Análises das Novas linhas laser THz do CH₃OH

Como descrevemos anteriormente, o metanol CH₃OH tem sido considerado o meio ativo mais eficiente para ação laser na região do THz, com milhares de linhas descobertas desde o trabalho inicial de Chang e Bridges. Neste sentido, e de forma inédita, empregamos um laser selado de ¹³CO₂ com *Free-Spectral-Range (FSR)* de 110MHz para excitar opticamente as moléculas tipo metanol, em particular a molécula CH₃OH. Esta molécula foi usada para calibrar nosso sistema experimental, mas como até então só existiam 2 trabalhos publicados com a mesma [24,25], o resultado foi a descoberta de novas fontes THz.

Com essas informações, fizemos então um trabalho sistemático de procura de novas transições no THz, mediante o bombeamento óptico com as centenas de linhas de emissão do laser selado de ¹³CO₂. A investigação foi baseada nos espectros fotoacústicos obtidos na cavidade FP. Seguindo orientação destes dados, sintonizamos o laser de bombeio no centro de cada absorção. Por conseguinte, para observação de um sinal THz, variávamos os seguintes parâmetros da cavidade FP: pressão do gás, posição do espelho de acoplamento e o parafuso micrométrico. Na detecção de uma linha THz,

Tabela 5.1: Linhas de Absorção Fotoacústica do CH₃OH

Linha do CO ₂	Offset(MHz)	Intensidade(mV/W)	Novas linhas THz
9P(08)	-10	0.5	-
9P(10)	+10	0.1	-
	-40	0.1	-
9P(12)	+10	1.1	-
9P(14)	+23	2.7	-
9P(16)	-10	3.3	-
9P(18)	-5	0.7	1
9P(20)	-35	1.8	*
	-15	1.9	-
	+10	2.2	-
	+27	1.7	-
9P(22)	+35	1.2	-
	+20	0.6	-
	0	0.5	-
	-22	0.3	-
	-47	0.2	-
9P(24)	+26	0.2	-
	+10	0.1	-
	-35	0.2	-
9P(26)	+40	0.3	-
	+30	0.4	-
	-33	0.4	-
	-45	0.4	-
9P(28)	+27	0.3	-
	+8	0.3	-
	-10	0.3	-
9P(30)	+40	0.8	-
	+15	0.8	-

Tabela 5.2: continuação da tabela 5.1

Linha do CO ₂	Offset(MHz)	Intensidade(mV/W)	Novas linhas THz
9P(32)	-15	0.4	-
	-33	0.3	-
	-45	0.3	-
9P(34)	+30	0.6	-
	+20	0.6	-
	-15	0.5	-
	-30	0.6	-
	-45	0.7	-
9P(36)	0	0.3	-
	+15	0.3	-
	+30	0.3	-
	-20	0.3	-
	-40	0.4	-
9P(38)	+10	0.3	-
	+30	0.4	-
	-10	0.3	-
9R(08)	+10	0.5	-
	-30	0.6	-
9R(10)	+15	1.2	-
	-15	1.2	-
9R(12)	+20	1.5	-
	-10	1.6	-
9R(14)	+30	0.2	1
9R(16)	+25	1.5	-
	-40	1.5	-

Tabela 5.3: continuação da tabela 5.1

Linha do CO2	Offset(MHz)	Intensidade(mV/W)	Novas linhas THz
9R(18)	+20	4.0	1
	+30	4.0	1
	0	4.0	-
	-10	4.0	-
	-35	5.0	-
9R(20)	+25	0.8	-
	-10	0.8	-
	-40	0.8	-
9R(22)	0	4.0	-
9R(24)	-20	1.6	1
	-37	4.0	1
9R(26)	0	0.4	-
	+30	0.5	-
9R(28)	+8	0.9	-
	-37	1.27	-
9R(30)	+12	0.8	-
	-15	0.8	-
9R(32)	+15	0.7	-
	-20	0.9	-
10P(04)	0	0.1	-
	-15	0.1	-
	-30	0.1	-

Tabela 5.4: continuação da tabela 5.1

Linha do CO2	Offset(MHz)	Intensidade(mV/W)	Novas linhas THz
10P(06)	0	0.02	-
	+10	0.02	-
	+25	0.02	-
	+40	0.02	-
	-22	0.02	-
10P(08)	-30	0.03	-
10P(10)	-50	0.1	-
10P(12)	-30	0.1	-
10P(14)	0	0.01	-
	+15	0.01	-
	+25	0.01	-
	-40	0.01	-
10P(16)	-40	0.1	-
10P(18)	-35	0.04	-
10P(20)	-55	0.01	-
10P(22)	0	0.1	-
	-20	0.1	-
10P(24)	+20	0.1	-
10P(26)	+32	0.01	1
10P(28)	0	0.01	-
	-10	0.01	-
10P(30)	0	0.01	-
10P(32)	0	0.1	-

Tabela 5.5: continuação da tabela 5.1

Linha do CO2	Offset(MHz)	Intensidade(mV/W)	Novas linhas THz
10P(34)	-20	0.1	-
	-35	0.1	-
	-10	0.1	-
	-25	0.1	-
	-40	0.1	-
10R(04)	+20	0.2	-
	+50	0.2	-
10R(06)	-15	0.1	-
	0	0.1	-
	-35	0.1	-
10R(08)	+20	0.2	-
	+40	0.2	-
	-15	0.2	-
10R(10)	-40	0.2	-
	0	0.1	-
	+35	0.1	-
	-45	0.1	-
10R(12)	0	0.1	-
	+30	0.1	-
	-30	0.1	-
10R(14)	+15	0.1	-
	+50	0.1	-
	-20	0.1	-
	-40	0.1	-

Tabela 5.6: continuação da tabela 5.1

Linha do CO2	Offset(MHz)	Intensidade(mV/W)	Novas linhas THz
10R(16)	0	0.02	-
	-20	0.02	-
10R(18)	-35	0.01	-
10R(20)	0	0.1	-
	+25	0.1	-
10R(22)	-45	0.1	-
10R(24)	+35	0.01	-
10R(26)	-10	0.5	-
	-27	0.4	1
10R(28)	+45	0.2	-
10R(30)	0	0.1	-
10R(32)	0	0.1	-
10R(34)	0	0.03	-
	-40	0.03	-
10R(36)	-20	0.01	-
10R(38)	+35	0.02	-
	-25	0.01	-
	-45	0.03	-
10R(40)	+15	0.1	-

estes parâmetros eram otimizados, para obtenção de um melhor sinal da emissão THz. Consequentemente, caracterizávamos a oscilação THz, executando medidas de comprimento de onda, polarização e intensidade relativa, pressão e Off-Set em relação ao centro da linha de emissão da fonte de bombeio óptico. Utilizamos uma amostra da Merck S.A do Brasil, com pureza de 99.9% como meio ativo para geração de ondas THz¹.

O resultado de nossa investigação resultou em 12 novas linhas laser THz, compreendidas entre 58.1 μ m (5.2THz) a 624.6 μ m (0.5THz), contribuindo em mais de 35% de novas fontes laser na região do TeraHertz.

As tabelas 5.7 e 5.8 ilustram os resultados relacionados as 12 novas ondas THz observadas, como as 22 emissões THz previamente conhecidas. Ressaltamos que, os Off-sets das 22 linhas THz anteriormenete observadas, foram medidas em nosso trabalho. A precisão na medida de cada λ (comprimento de onda) foi da ordem de $\pm 0.5\mu$ m. As medidas de Off-Sets de todas as linhas foram realizadas através da técnica "Lamb-Dip" Transferido (LDT) [54]. A precisão nas medidas de LDT foram de ± 10 MHz.

Os resultados obtidos com as linhas de bombeio 9P(16)e 9P(22), demonstram bem a importância do espectro fotoacústico para procura de novas linhas THz, assim como o laser de bombeio com *Free-Spectral-Range* de 110MHz (laser convencional é de 60MHz), pois com curva de ganho maior, possibilitou investigar transições com offsets maiores.

- **9P(16)**: esta linha apresentou-se como uma das mais interessantes linha de bombeio para o CH₃OH. Foi possível observarmos 2 novas emissões THz no mesmo off-set, além das 3 anteriormente medidas, todas no mesmo Off-Set. A figura 5.1 retrata

¹O asterisco (*) na tabela 5.7, significa linhas THz previamente conhecidas, mas com off-sets medidos neste trabalho.

as dificuldades para caracterizar cada linha THz. As dificuldades decorrem do fato de termos várias emissões THz no mesmo offset. Ou seja, tivemos que atentar a todo instante qual o λ que estávamos medindo. Para isto, ajustamos os parâmetros mencionados acima, e adicionamos "barreiras" no intuito de eliminar as outras transições.

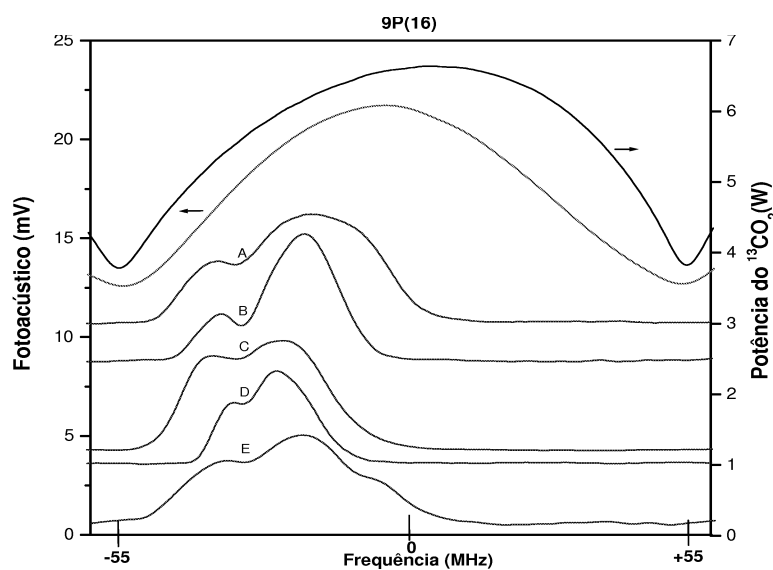


Figura 5.1: Emissões Laser THz do CH₃OH para linha 9P(16): A) 354.2 μ m, B) 200.9 μ m, C) 148.0 μ m, D) 119.7 μ m e E) 624.6 μ m, respectivamente. Todas com -30MHz de offset.

- **9P(22)**: esta linha apresentou 2 emissões THz no final do modo da fonte de bombeio, significando assim que com uma fonte de excitação com FSR maior, conseguiríamos obter o "dip" no perfil da linha THz. Ou seja, a figura 5.2 retrata que as medidas foram realizadas usando o final das linhas das 2 transições THz, e não o centro da emissão como vemos na figura 5.1.

As linhas lasers THz do metanol CH₃OH foram publicadas sob o título "CH₃OH

OPTICALLY PUMPED BY A $^{13}\text{CO}_2$: NEW LASER LINES AND ASSIGNMENTS” no Appl. Phys. B., **86**, 703 (2007), que estão apresentadas no apêndice I.

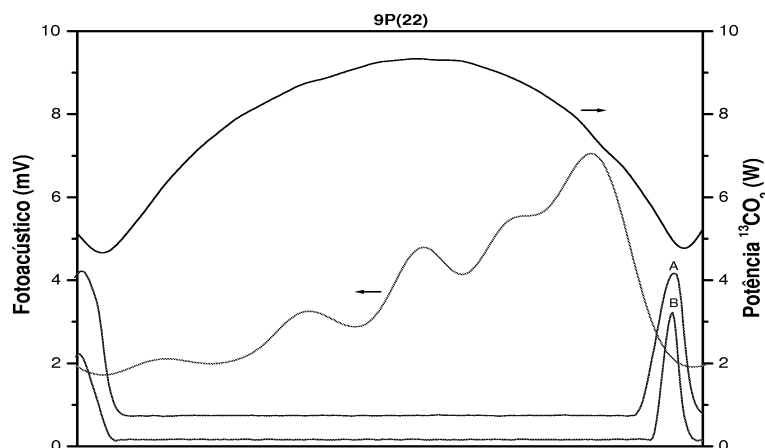


Figura 5.2: Emissões Laser THz do CH_3OH para linha 9P(22): A) $331.7\mu\text{m}$ e B) $385.4\mu\text{m}$, respectivamente. Todas com offset maior que $+55\text{MHz}$.

5.2 Análises das novas linhas laser THz do $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$

Mesmo com mudança relativamente pequena entre as massas das várias espécies do CH_3OH , sugere que todas elas devem apresentar eficiência para geração de radiação laser na faixa do TeraHertz quando bombeadas opticamente.

Neste trabalho, empregamos uma amostra da Sigma Aldrich da molécula $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ com pureza de 99%, onde a mesma foi pela primeira vez, excitada por um laser de $^{13}\text{CO}_2$, resultando nas 19 primeiras linhas lasers THz dessa molécula. Com comprimentos de ondas compreendidos entre $42.3\mu\text{m}$ (7THz) a $717.7\mu\text{m}$ (0.4THz), cada transição foi caracterizada em relação a: ao comprimento de onda, pressão de trabalho, polarização e intensidade relativa dessas ondas THz e o Off-set relativo ao

Tabela 5.7: Linhas Laser THz do CH_3OH .

CO_2	Linhas Laser (μm)	Linhas Laser (cm^{-1})	Offset (MHz)	Polaridade Relativa	Pressão (Pa)	Intensidade Relativa	Obs.
9P(22)	331.7	30.15	+55	//	11	M	Nova
	385.4	25.95	+55	//	12	M	Nova
9P(20)	50.0	200.0	-55*	//	21	M	83
	351.1	28.48	-55*	//	20	VS	83
9P(18)	51.9	192.68	-5*	$\perp$	40	M	83
	60.3	165.84	-5*	//	35	M	83
	394.9	25.32	-5	$\perp$	31	W	Nova
9P(16)	119.7	83.54	-30*	//	19	M	83
	148.0	67.57	-30*	$\perp$	16	S	83
	200.9	49.78	-30*	//	17	S	83
	354.2	28.23	-30	$\perp$	17	M	Nova
	624.6	16.01	-30	//	21	W	Nova
9P(14)	77.8	128.53	+35*	$\perp$	27	M	83
	97.3	102.77	+35*	//	20	W	83
	419.3	23.85	+35*	//	32	M	83
9R(12)	124.7	80.19	+5*	$\perp$	11	W	83
	145.0	68.97	+5*	//	17	S	83
9R(14)	57.9	172.71	+30	//	23	S	Nova
	85.9	116.41	+20*	//	27	M	83

Tabela 5.8: continuação

Linhas $^{13}\text{CO}_2$	Linhas laser (μm)	Linhas Laser (cm^{-1})	OffSet (MHz)	Polaridade Relativa	Pressão (Pa)	Intensidade Relativa	Obs.
9R(18)	126.6	78.99	+20*	$\perp$	21	W	83
	177.0	56.50	+20*	//	21	M	83
	212.2	47.12	+20*	//	23	VW	83
	313.1	31.94	+30	$\perp$	17	W	Nova
	448.3	23.31	+20*	$\perp$	12	W	83
9R(22)	674.8	14.82	+11*	$\perp$	20	S	83
9R(24)	69.8	143.27	-37	//	21	W	Nova
	75.2	132.98	-20	//	24	S	Nova
9R(26)	52.4	190.84	+13*	$\perp$	23	W	83
	56.2	177.94	+13*	//	23	M	83
	58.1	172.12	+13	$\perp$	19	W	Nova
	75.0	133.33	+13	$\perp$	29	M	Nova
10R(26)	133.5	74.9	-27*	$\perp$	29	S	83
	297.9	33.5	-27*	//	27	S	83
10P(26)	129.1	77.46	+32	$\perp$	23	W	Nova

Tabela 5.9: Linhas de Absorção Fotoacústica do $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$

Linha do CO2	Offset(MHz)	Intensidade(mV/W)	Novas linhas THz
9P(08)	0	0.03	-
	+15	0.03	-
9P(10)	-5	0.2	-
9P(12)	0	0.3	-
9P(14)	+17	0.5	-
9P(16)	0	3.0	2
9P(18)	-15	0.3	-
9P(20)	0	0.2	-
	+20	0.2	-
	-20	0.2	-
	-40	0.2	-
9P(22)	+25	0.2	-
	0	0.1	-
9P(24)	0	0.02	-
	+25	0.02	-
	-30	0.02	-
9P(26)	-30	0.3	-
9P(28)	+10	0.04	-
	+35	0.05	-
	-10	0.06	-
	-30	0.06	-
9P(30)	-12	1.3	3
	-30	1.6	-
	+15	1.1	-
9P(32)	0	2.4	-
	-35	2.7	-

Tabela 5.10: continuação

Linha do CO2	Offset(MHz)	Intensidade(mV/W)	Novas linhas THz
9P(34)	+8	0.3	-
9P(36)	+15	0.5	-
	-10	0.3	-
	-30	0.2	-
9P(38)	+20	0.1	-
	-22	0.2	-
9R(08)	-30	1.0	-
	+20	1.7	-
9R(10)	+17	6.0	-
	-15	4.0	-
9R(12)	0	1.0	-
	-35	1.7	-
9R(14)	+8	0.3	-
	+32	0.4	-
9R(16)	+10	0.1	-
	-22	0.07	-
9R(18)	+22	0.5	-
	-30	1.0	-
9R(20)	0	0.6	2
9R(22)	+10	1.6	1
	-20	1.7	-
9R(24)	0	0.9	-
9R(26)	+10	0.4	-
	-28	0.5	-
9R(28)	+20	0.4	-
	-15	0.9	1

Tabela 5.11: continuação

Linha do CO2	Offset(MHz)	Intensidade(mV/W)	Novas linhas THz
9R(30)	-	-	-
9R(32)	+15	1.0	-
	-25	8.0	-
10P(04)	0	0.07	-
	-20	0.08	-
	-35	0.05	-
	-45	0.06	-
10P(06)	+20	0.04	-
	-20	0.03	-
10P(08)	+25	0.02	-
10P(10)	+50	0.06	-
10P(12)	-40	0.01	-
	+50	0.01	-
10P(14)	+30	0.01	-
	+50	0.01	-
10P(16)	-20	0.01	-
10P(18)	-25	0.01	-
10P(20)	+48	0.02	-
10P(22)	0	0.05	-
	+20	0.05	-
	+50	0.06	-
	-20	0.04	-
	-35	0.04	-
10P(24)	-10	0.04	-
	-35	0.04	-
10P(26)	+35	0.09	-

Tabela 5.12: continuação

Linha do CO2	Offset(MHz)	Intensidade(mV/W)	Novas linhas THz
10P(28)	0	0.01	-
	-45	0.003	-
10P(30)	+40	0.01	-
10P(32)	+10	0.02	-
	-10	0.02	-
	-20	0.03	-
	-35	0.03	-
10P(34)	-55	0.03	-
	0	0.08	-
	+15	0.08	-
	+30	0.09	-
	+40	0.1	-
	-15	0.08	-
	-40	0.1	-
10R(04)	-0	0.02	-
	-34	0.06	-
10R(06)	0	0.03	-
10R(08)	0	0.07	-
	+25	0.06	-
	+45	0.09	-
	-25	0.1	-
	-45	0.09	-
10R(10)	0	0.03	-
10R(12)	0	0.087	-

Tabela 5.13: continuação

Linha do CO2	Offset(MHz)	Intensidade(mV/W)	Novas linhas THz
10R(14)	0	0.2	-
	+35	0.1	-
	-20	0.2	-
	-40	0.2	-
10R(16)	0	0.06	-
	+25	0.06	-
	-20	0.07	-
	-45	0.06	-
10R(18)	+13	0.01	-
	-33	0.01	-
10R(20)	+47	0.06	-
	-33	0.01	-
10R(22)	-15	0.1	-
10R(24)	+50	0.05	-
10R(26)	+40	0.5	-
10R(28)	+40	0.1	-
10R(30)	+10	0.08	-
10R(32)	-12	0.05	-
	-30	0.04	-
10R(34)	+25	0.4	-
	-30	0.2	-
10R(36)	0	0.37	-
10R(38)	-30	0.06	-
	+25	0.03	-
10R(40)	0	0.1	-

centro da linha de emissão do laser $^{13}\text{CO}_2$. A tabela 5.14 ilustra as emissões lasers THz do $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$.

5.3 Espectroscopia do CH₃OH por Ação Laser THz

A idéia básica na determinação dos *assignments* (números quânticos associados a transições IV e THz), é identificar, separadamente, grupos de linhas com níveis superiores (ν' , n' , K') compartilhando os mesmos números quânticos e níveis inferiores (ν'' , n'' , K'') compartilhando os mesmos números quânticos [84]. Neste sentido, a investigação foi baseada no espectro de absorção de alta resolução à Transformada de Fourier e das emissões THz, mediante um programa computacional intitulado "Ritz". Para iniciar o trabalho de assignments, utilizou-se linhas identificadas, envolvendo baixos valores de J. Estas linhas foram obtidas por simples comparação entre espectro calculado e experimental. Estes dados serviram para avaliar os coeficientes de Taylor da equação 3.22, onde estes coeficientes são usados para determinar as energias dos níveis envolvidos nas transições identificadas, e por extrapolação, para energias de outros níveis com J sucessivos. Entretanto, este programa computacional utiliza-se do princípio de combinação de Rydberg-Ritz, onde o programa calcula cada nível envolvido nas transições. Mediante uma rotina o programa extrapola novas frequências de transições, com valores de J imediatamente maiores. Quando as linhas extrapoladas são encontradas, suas frequências são introduzidas no programa, juntamente com aquelas previamente usadas, para que seja aumentada a precisão dos coeficientes da expansão. O procedimento então se repete, formando automaticamente "loops" fechados de transições, assegurando um "assignments" de alta confiabilidade, levando desta forma, uma melhor determinação de sua energia com exatidão de 10^{-4}cm^{-1} .

Tabela 5.14: Novas linhas Laser THz do ¹³CH₃OH

Linhas ¹³ CO ₂	Linhas Laser (μm)	Linhas Laser (cm^{-1})	OffSet (MHz)	Polaridade Relativa	Pressão (Pa)	Intensidade Relativa
9P(32)	171.6	58.27	-20		20	VS
	299.5	33.38	-20	$\perp$	20	M
	401.9	24.88	-20		17	M
9P(30)	149.3	66.97	-12		15	VS
	218.3	45.80	-12	$\perp$	20	S
	460.4	21.72	-12		17	S
9P(26)	113.9	87.79	-55		19	M
	148.2	67.47	-55	$\perp$	12	W
9P(22)	111.7	89.52	+55		19	M
9P(20)	42.3	236.40	+10		33	M
9P(16)	48.2	207.46	0	$\perp$	27	S
	717.7	13.93	0	$\perp$	27	M
9R(10)	49.1	203.66	+10	$\perp$	17	W
	62.1	161.03	+10	, $\perp$	17	W
9R(20)	87.1	114.81	0		24	M
	713.2	14.02	0	$\perp$	24	VW
9R(22)	49.7	201.20	+10	$\perp$	43	VS
	53.0	188.67	+15		48	VS
9R(28)	47.7	209.64	-15	$\perp$	23	M

13-9P(22): A figura 5.3 mostra o diagrama dos níveis de energia envolvida nas respectivas transições do sistema laser. As linhas pontilhadas (**A - F**) e **P** representa o laser IV, e as linhas (*a - f*), o laser THz das transições de absorção observada dentro do espectro a TF. L_a e L_b representam as linhas laser THz 331.7 μ m e 385.4 μ m, respectivamente.

A tabela 5.15 mostra a proposta de assignments para 4 linhas THz decorrentes de 3 linhas de absorção IV associadas a transições THz da molécula CH₃OH. Para todas averiguamos se a identificação estava consistente com as regras de seleção de energia e polarização. Este trabalho foi publicado sob o título "CH₃OH OPTICALLY PUMPED BY A ¹³CO₂: NEW LASER LINES AND ASSIGNMENTS" no Applied Physics B: Lasers and Optics, **86**, 703 (2007), sendo apresentado no apêndice I.

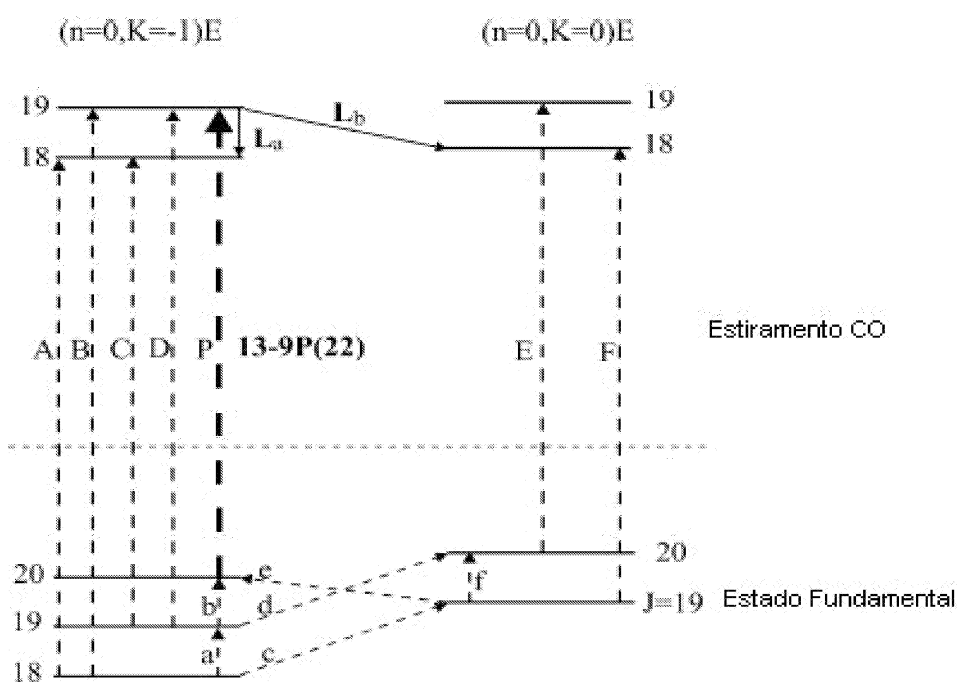


Figura 5.3: Esquema de "Assignment" de linhas THz

Tabela 5.15: "Assignments" de linhas THz do CH₃OH

Linha ¹³ CO ₂	Off-Set (MHz)	Absorção IV	Emissão THz	Pol. Rel.	ν_{exp} (cm ⁻¹)	ν_{calc} (cm ⁻¹)	Obs
9P(22)	+55	P(0,-1,20) ⁰ E	(0,-1,19) ^{co} →(0,-1,18) ^{co}		30.15	30.1338	nova
			→(0,0,18) ^{co}		25.95	25.9639	nova
9P(16)	-30	P(1,-1,11) ⁰ E	(0,-1,10) ^{co} →(1,-1,9) ^{co}		16.01	16.0159	nova
			→(1,0,11) ^{co}		49.78	49.8535	85-86
			→(1,0,10) ^{co}	⊥	67.57	67.3329	85-86
			→(1,0,9) ^{co}		83.54	83.2250	85-86
9R(18)	+20	Q(1,-4,14) ⁰ E	(1,-4,14) ^{co} →(1,-4,13) ^{co}	⊥	22.31	22.2583	85-86
			→(1,-3,15) ^{co}	⊥	31.94	32.4159	nova
			→(1,-3,14) ^{co}		56.50	56.2310	85-86
			→(1,-3,13) ^{co}	⊥	78.99	78.4613	85-86

5.4 Espectroscopia do $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ por Ação Laser THz

Procedemos igualmente a seção anterior para a identificação dos "assignments" (números quânticos associados a transições IV e THz). Nossa investigação foi baseada no espectro absorção de alta resolução à Transformada de Fourier e das emissões THz, mediante um programa computacional intitulado "Ritz".

A Tabela 5.16 reporta os "assignments" para os 3 sistema lasers, onde propomos 9 emissões THz oriundas de 3 absorções IV. A polarização relativa e o número de onda calculado que estão entre colchetes, está significando que estes resultados não foram observados para esta transições THz. Os dados calculados e experimental do número de onda da radiação de bombeio estão de acordo. Para todas as transições THz a polarização esteve em concordância com nossos assingments. A concordâncias destes assignments pode ser vizualizado no diagrama de níveis de energia da figura 5.4.

As linhas pontilhadas (**A - F**) e **P** representa o laser IV, e as linhas (*a - j*), o laser THz das transições de absorção observada dentro do espectro a TF. L_a , L_b e L_c denota os respectivos comprimentos de onda: $401.9\mu\text{m}$, $299.5\mu\text{m}$ e $171.6\mu\text{m}$.

As linhas THz associadas com 9P30 e 9P32 satisfizeram as regras de seleção de energia de uma tríade, com $L_a + L_b = L_c$. A observação das 3 linhas THz satisfizeram as regras de seleção de energia e polarização de uma tríade em todas as combinações de "Loops" confirmando o assignment dos dois sistema laser. Este trabalho foi publicado sob o título "INFRARED AND FAR-INFRARED SPECTROSCOPY OF $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$: TERAHERTZ LASER LINES AND ASSIGNMENTS" no Journal Molecular Spectroscopy, **241**, 151 (2007), sendo apresentado no apêndice J.

Tabela 5.16: "Assignments" de linhas THz do $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$

Linha	Off-Set	Absorção	Emissão	Pol.	ν_{exp}	ν_{calc}	Obs
$^{13}\text{CO}_2$	(MHz)	IV	THz	Rel.	(cm^{-1})	(cm^{-1})	
9P(32)	-20	P(0,4,17) ⁰ E	(0,4,16) ^{co} →(0,-1,18) ^{co}		24.88	24.9097	
			→(0,3,16) ^{co}	⊥	33.39	33.3977	
			→(0,3,15) ^{co}		58.28	58.2866	
9P(30)	-12	P(1,5,15) ⁰ E	(0,5,14) ^{co} →(1,5,13) ^{co}		21.72	21.7268	
			→(1,4,14) ^{co}	⊥	45.81	45.8299	
			→(1,4,13) ^{co}		66.98	67.5239	
9P(26)	-55	P(0,9,14) ⁰ A	(0,9,13) ^{co} →(1,9,12) ^{co}			[20.2019]	
			→(0,8,13) ^{co}	⊥	67.48	67.5986	
			→(1,8,12) ^{co}		87.80	87.8570	

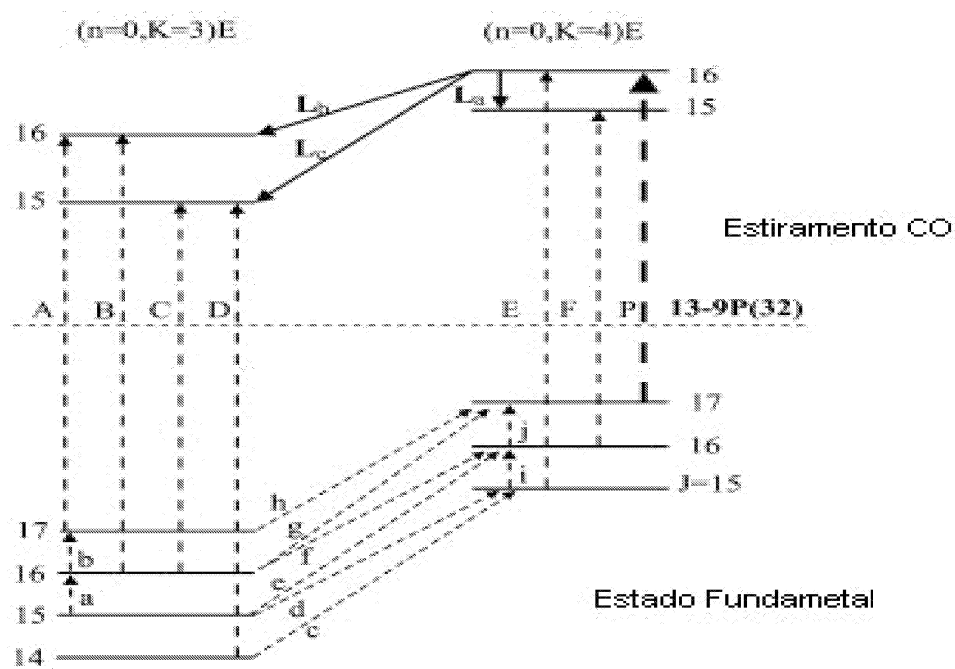


Figura 5.4: Esquema de "Assignment" de linhas THz

Capítulo 6

Conclusão

Neste trabalho realizamos uma montagem e a caracterização de um laser selado de $^{13}\text{CO}_2$, para obtenção de resultados a alta resolução mediante investigação sistemática das moléculas de metanol CH_3OH e $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ para geração de ondas TeraHertz. Estes resultados decorreram das seguintes técnicas: Espectroscopia Fotoacústica; Bombeamento óptico; e um programa computacional "Ritz" foi utilizado para determinar os "assignments" oriundos dos dados de absorção IV e emissão THz.

Com a aquisição de um tubo selado comercial de $^{13}\text{CO}_2$, pudemos montar e caracterizar um laser selado de $^{13}\text{CO}_2$ quanto a: parte óptica, onde usamos uma grade de difração para seleção das linhas de emissão do mesmo, uma janela de ZnSe com 10% de transmissão para transmitir a radiação de bombeio. Em seguida, definimos sua curva de ganho em 110MHz, potência máxima de 10W, corrente de operação em 8mA, e tensão de alimentação em 25KV. Um sistema de refrigeração trabalhando on/off, foi capaz de manter o laser refrigerado entre $-10^\circ\text{C}/-12^\circ\text{C}$ durante 8h ininterruptamente, sem o mesmo perder sua eficiência.

Usando uma cavidade Fabry-Perot como Cella fotoacústica e Cavidade THz, empregamos o laser de $^{13}\text{CO}_2$ para detecção fotoacústica, contribuindo para a deter-

minação de um "ATLAS" (ver os Apêndices A, B, C, D, E, F, G e H) com os espectros de absorção em torno de 110MHz para todas as linhas de emissão do laser selado de $^{13}\text{CO}_2$. Estes dados serviram de orientação para investigação sistemática de novas emissões THz. Mediante técnica de bombeamento óptico das moléculas de CH_3OH e $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$, fomos capazes de observar 12 novas linhas THz para a CH_3OH , com comprimento de onda variando de $58.1\mu\text{m}$ (5.2THz) à $624.6\mu\text{m}$ (0.5THz), além de medir 22 offsets para linhas THz previamente conhecidas. Desta maneira, aplicamos para 34, o número de linhas THz geradas por esta molécula, o que representa um acréscimo de 35%. Para a molécula $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$, medimos 19 novas linhas THz, com comprimento de onda compreendendo entre $42.3\mu\text{m}$ (7.1THz) à $717.7\mu\text{m}$ (0.4THz), neste caso sendo as primeiras emissões THz desta molécula observadas mediante bombeio de um laser de $^{13}\text{CO}_2$. Todas as transições foram caracterizadas quanto ao seu comprimento de onda, offset, polarização relativa, intensidade relativa e pressão de trabalho.

A aquisição destes dados de alta resolução associados aos espectros de absorção a Transformada de Fourier e os de emissão THz, nos possibilitaram realizar um trabalho sistemático de identificação de transições, onde utilizamos um programa computacional intitulado "Ritz", que calculou os níveis de energia envolvidos nas transições IV e THz. Desta maneira, fomos capazes de identificar assignments para 4 linhas THz do CH_3OH e 3 linhas de absorção IV (9P16, 9P22 e 9R18), e para a moléculas $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ identificamos 9 linhas THz e 3 linhas de absorção IV (9P26, 9P30 e 9P32) associadas as transições THz. Estes "assignments" são de grande relevância, pois fornecem, a estrutura detalhada dos níveis de energia do estado excitado, proporcionando um melhor entendimento espectroscópico da molécula.

Com isso, podemos concluir que a realização deste trabalho nos levou a obtenção de novos dados de alta resolução na regiões IV e THz, com grande importância para o entendimento físico das respectivas moléculas de metanol. Estas moléculas mostraram

mais uma vez sua grande capacidade de gerar radiação laser na faixa do THz, e o laser de CO₂ mostrou sua eficácia como fonte de bombeamento óptico em moléculas polares, contribuindo para o aumento de fontes de radiação coerente na região do TeraHertz. Desta maneira, estes resultados nos possibilitam propor investigação de novas linhas THz com estas moléculas de metanol, mas agora utilizando uma laser selado de ¹³CO₂ com faixa espectral livre maior que 110MHz. Com curva de ganho maior, aumentará a possibilidade de encontrarmos novas linhas laser THz com grandes dissintonias em relação ao centro da curva do laser de bombeio, contribuindo assim para novas fontes laser na região do THz e, para um melhor entendimento dos processos físicos do meio ativo, com por exemplo: estrutura dos níveis de energia das moléculas polares. Propomos também, compactar o aparato experimental (otimizando o espaço físico) onde são gerados os lasers THz de moléculas polares e, melhorar as eficiências (de operação e potência) destas radiações, para que as mesmas venham a ser melhor aproveitadas em aplicações científicas ou utilizadas como novas tecnologias.

Bibliografia

- [1] C. K. Patel, "Interpretation of CO₂ Optical Maser experiments," *Phys. Rev. Lett* **12**, 588 (1964).
- [2] M. D. Barret, J. A. Sauer, and M. S. Chapman, "All-Optical Formation of an Atomic Bose-Einstein Condensate", *Phys. Rev. Lett* **87**, 010404-1 (2001).
- [3] S. Friebel, C. D'Andrea, J. Walz, M. Weitz, and T. W. Hansch, "CO₂ Laser Optical Lattice with cold Rubidium atom", *Phys. Rev. A* **87**, R20 (1998).
- [4] T. Y. Chang and T. J. Bridges., "Laser action at 452, 496 and 541 μ m in optically pumped CH₃F," *Opt. Comm.*, **1**, 9 (1970).
- [5] M. Inguscio, F. Strumia and J. O Henningsen, "Reviews of Infrared and Millimeter Waves", *Plenum Press* (1984).
- [6] J. C. Petersen and J. O. Henningsen, "Reviews of Infrared and Millimeter Waves", *Plenum Press* (1984).
- [7] S. Kon, T. Kachi, Y. Tsunawaki and M. Yamanaka "Reviews of Infrared and Millimeter Waves", *Plenum Press* (1984).
- [8] D. Pereira, J. C. S. Moraes, E. M. Telles, A. Scalabrin, F. Strumia, A. Moretti, G. Carelli, and C. A. Massa, "A Review of Optically pumped far-Infrared laser lines from methanol isotopes", *Int. Journal of Infr. and MM Waves* **15** (1994).

-
- [9] A. De Michele, G. Carelli, A. Moretti, D. Pereira, L. F. L. Costa, F. C. Cruz, and J. C. S. Moraes, "FIR Laser Lines from CH₃OD: A Review" *Int. Journal of Infr. and MM Waves* **25**, 725 (2004).
- [10] F. C. De Lucia, "Science and Technology in the Submillimeter Region", *Optics and Photonics News* **14**, (8) 44-50 (2003).
- [11] J. O. Henningsen, "Stark Effect in the CO₂-Laser-Pumped CH₃OH Far-Infrared lasers as a Technique for High-Resolution Infrared Spectroscopy" *J. Mol. Spectrosc.*, **83**, 70 (1980).
- [12] F. Strumia and M. Inguscio, *Inf. Mill. Waves* **5**, 129 Button ed. Academic press (1982)
- [13] D. M. Watson, "Galactic and Extragalactic Infrared Spectroscopy", ed. by M. F. Kessler and J. P. Phillips *Reidel, Dordrecht, 1984*), pp. 195-219.
- [14] G. Carelli, A. Moretti, D. Pereira, and F. Strumia, "Heterodyne Frequency Measurements of FIR Laser lines around 1.2 and 1.6 THz" *IEEE J. Quantum Electron.*, **31** 144 (1995).
- [15] C. Zandonella, "TeraHertz Imaging: T-Ray Specs" *Nature* **424**, 721 (2003).
- [16] D. M. Mittleman, M. Gupta, R. Neelamani, R. G. Baranivki, J. V. Rudd, M. Koch, "Recent advances in TeraHertz imaging," *Appl. Phys. B* **68**, 1085 (1999).
- [17] B. B. Hu and C. Nuss, "Imaging with TeraHertz waves" *Opt. Lett.*, **20**, 1716 (1995).
- [18] T. Yuan, J. Z. Xu, X-C. Zhang, "Development of TeraHertz wave microscope.," *Inf. Phys.*, **4**, 417 (2004).

- [19] T. Kleine-Ostmann, P. Knobloch, M. Koch, S. Hoffmann, M. Breede, M. Hofman, G. Hein, K. Pierz, M. Sperling and K. Donhuijsen, "Continuous-wave THz imaging,," *Elect. Lett.*, **37**, 1461 (2001).
- [20] A. J. Fitzgerald, E. Berry, N. N. Zinov'ev, S. Homer-Vanniasinkam, R. E. Miles, J. M. Chamberlain and M. A. Smith, "Catalogue of Human Tissue Optical Properties at Terahertz Frequencies,," *J. Biol. Phys.*, **129**, 123 (2003).
- [21] D. M. Mittleman, R. H. Jacobsen and M. C. Nuss, "T-Ray Imaging,," *IEEE J. Quantum of Selected Topics Quantum Electron.*, **2**, 679 (1996).
- [22] Todd W. du Bosq, Jose Manuel Lopez-Alonso, and Glenn D. Boreman, "Millimeter wave imaging system for land mine detection", *Appl. Opt* **45**, 5686 (2006).
- [23] M.Koch, "TeraHertz Technology: A Land to be Discovered", *Optics and Photonics News* **18**, 21 (2007).
- [24] J. C. Petersen and G. Duxbury "Observation and assignment of submillimetre laser lines from CH₃OH pumped by isotopic CO₂ lasers", *Appl. Phys. B* **27**, 19 (1982).
- [25] J. C. Petersen and G. Duxbury "Submillimetre laser lines from CH₃OH pumped by a ¹³C¹⁸O₂ pump laser: observation and assignment" *Appl. Phys. B* **34**, 17 (1984).
- [26] S. V. Deshmukh and C. Royagopolar, "High-Power multibeam CO₂ laser for industrial applications," *Optics and Laser Technology*, **35**, 517 (2003).
- [27] W. J. Witteman, *The CO₂ Laser in Optical Sciences*, vol. 53, Springer-Verlag, Berlin (1987).

- [28] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, vol. 2, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Norttrand Reinhold Co. (1945).
- [29] W. R. Bennett, JR., "Inversion Mechanism in Gas Laser," *Appl. Opt. Suppl. 2 Chem. Laser*, 3 (1965).
- [30] E. Fermi., "Uber den Ramaneffekt des Kohlendioxyds" *Z. Physik.* **71**, 250 (1931).
- [31] O. R. Wood., "High-Pressure Pulsed Molecular Lasers" *II Proceedings of the IEEE* **62**, (03), 355 (1974).
- [32] D. C. Tyle, *Carbon Dioxide Lasers from Advanced in Quantum Eletronics*, **1**, Academic Press (1976).
- [33] A. J. DeMaria, "Review of CW High-Power CO₂ Lasers," *Proc. IEEE* **61**, 731 (1973).
- [34] L. T. Petkovska, "Sequence and Hot Transitions in the CO₂ molecule; Interference of adjacent Lines Belonging to different transitions as a function of temperature," *Spect. Lett.*, **33**, 283 (2000).
- [35] F. O. Shimizu, K. Kawai, H. Homma and A. Minoh, "Effect of Foreign Gas on Gain and Rotational and Translational temperatures for Regular and Sequence Band Transitions in Waveguide CO₂ Laser," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, 6084 (1996).
- [36] W. Demtröder, "*Laser Spectroscopy: Basic Concepts and Instrumentation.*". New York, 2^a edição, 1996.
- [37] L. E. Freed, C. Freed, R. G. O'Donnell, "Small Signal Gain and Saturation Intensity of 00⁰1 - [10⁰0, 02⁰0]_{I-II} Vibrational Band Transitions in Sealed-off CO₂ isotope lasers," *IEEE J. Quantum Eletron.*, **QE-18**, 1229 (1982).

-
- [38] M. Silver, T. S. Hartwick, and M. J. Posakony, "Gain measurements in CO₂ isotopes lasers," *J. Appl. Phys.*, **41**, 4566 (1970).
- [39] W. J. Wittemam, "Increasing continuous laser action on CO₂ rotational-vibrational transitions through selective depopulation of lower laser level by means of water vapour," *Phys. Lett.*, **18**, 125 (1965).
- [40] C. Freed, "Status of CO₂ isotope lasers and their application in tunable laser Spectroscopy," *IEEE J. Quantum Eletron.*, **QE-18**, 1220 (1982).
- [41] I. Wieder and G. B. McCurdy, "Isotope shifts and the role of Fermi resonance in the CO₂ infrared maser," *Phys. Rev. Lett.*, **16**, 565 (1966).
- [42] G. B. McCurdy and I. Wieder, "Generation of new infrared maser frequencies by isotopic substitution," *IEEE J. Quantum Eletron.*, **QE-2**, 385 (1966).
- [43] G. B. Jacobs and H. C. Bowers, "Extension of CO₂ laser wavelength range with isotopes," *J. Appl. Phys.*, **38**, 2692 (1967).
- [44] J. C. Siddoway, "Calculated and observed laser transitions using ¹⁴CO₂," *J. Appl. Phys.*, **39**, 4854 (1968).
- [45] P. O. Clark and J. Y. Wada, "The influence of Xenon on Sealed-off CO₂ lasers," *IEEE J. Quantum Eletron.*, **QE-4**, 263 (1968).
- [46] T. F. Deutsch and F. A. Horrigan, "Life and parameter studies on sealed CO₂ laser," *IEEE J. Quantum Eletron.*, **QE-4**, 972 (1968).
- [47] A. L. S. Smith and P. G. Browne, "Catalysis in Sealed CO₂ lasers," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **7**, 1652 (1974).
- [48] W. J. Wittemam, "High-Output powers and long lifetimes of sealed-off CO₂ lasers," *Appl. Phys. Lett.*, **11**, 337 (1967).

- [49] W. J. Wittemam and H. W. Werner, "The effect of water vapour and Hydrogen on the gas composition of sealed-off CO₂ laser," *Phys. Lett.*, **26A**, 454 (1968).
- [50] U. E. Hochuli and T. P. Sciacca, JR. "Cold Cathodes for Sealed-off CO₂ lasers," *IEEE J. Quantum Eletron.*, **QE-10**, 239 (1974).
- [51] D. G. Burkhard and D. M. Dennison., "The Molecular Structure of Methyl Alcohol," *Phys. Rev.*, **84**, 408 (1951).
- [52] A. Serrallach, R. Meyes, H. Gunthard., "Methanol and Deuterated Species: Infrared Data, Valence Force Field, Rotamers, and Conformation," *J. Mol. Spectrosc.*, **52**, 94 (1974).
- [53] F. C. Cruz, A. Scalabrin, D. Pereira, P. A. M. Vazquez, Y. Hase, and F. Strumia., "The Infrared Absorption Spectra and Normal Coordinate Analysis of ¹³CH₃OH, ¹³CD₃OH, and ¹³CD₃OD," *J. Mol. Spectrosc.*, **156**, 22 (1992).
- [54] E. V. Ivash and D. M. Dennison., "The Methyl alcohol molecule and its microwave spectrum" *J. Chem. Phys.*, **21**, 1804 (1953).
- [55] Y. Y. Kwan and D. M. Dennison., "Analysis of the Torsion-Rotation Spectra of the Isotopic Methanol Molecules," *J. Mol. Spectrosc.*, **43**, 291 (1972).
- [56] R. M. Lees and J. G. Baker, "TorsionVibrationRotation Interactions in Methanol. I. Millimeter Wave Spectrum" *Journal of Chem. Phys.*, **48**, 5299 (1968).
- [57] Yun-Bo Duan, Kojiro Takagi., "Theory of centrifugal distortion for a molecule with an internal rotor," *Phys. Lett. A* **207**, 203 (1995).
- [58] B. Kirtman., "Interactions between Ordinary Vibrations and Hindered Internal Rotation. I. Rotational Energies," *J. Chem. Phys.*, **37**, 2516 (1962).

- [59] T. E. Gough, X. J. Gu, N. R. Isenor and G. Scoles., "Transition dipole moment for the CO stretching band of CH₃OH measured with molecular beam laser Stark Spectroscopy," *Int. J. Inf. Mill. Waves.*, **7**, 1893 (1986).
- [60] T. Y. Chang, *Optical Pumping in Gases* - Springer Series (1976).
- [61] J. P. Sattler, T. L. Worcheski, and W. A. Riessler, "Diode laser spectra of gaseous methyl alcohol" *Infrared Phys.*, **18**, 521 (1978).
- [62] J. O. Henningsen. *In "Infrared and MM Waves"*, **5**, Academic press, 29 (1982).
- [63] W. H. Webber, P. D. Maker, "Analysis of Doppler-Limited Spectra of the C-O stretch fundamental of CD₃OH" *J. Mol. Spectrosc.*, **93**, 131 (1982).
- [64] I. Mukhopadhyay, M. Mallabaxhi, R. M. Lees, J. W. C. Johns, "Application of High-Resolution Fourier Transform Spectroscopy to Fermi Resonance and the assignment of far-infrared laser lines in CD₃OH" *J. Mol. Spectrosc.*, **138**, 521 (1989).
- [65] J. O. Henningsen, "Improved molecular constants and empirical correction for the Torsional around state of the C-O stretch fundamental of CH₃OH" *J. Mol. Spectrosc.*, **85**, 282 (1981).
- [66] H. M. Picket, E. A. Cohen, D. E. Brinza, M. M. Schafer, "The submillimeter wavelength spectrum of methanol" *J. Mol. Spectrosc.*, **89**, 542 (1981)
- [67] G. Moruzzi, L. H. Xu, R. M. Lees, B. P. Winnewisser, M. Winnewisser., "Investigation of the ground vibration state of CD₃OH by a new "Ritz" program for direct energy level fitting" *J. Mol. Spectrosc.*, **167**, 156 (1994).
- [68] G. M. R. S. Luiz, A. Scalabrin, D. Pereira, "Gas phase infrared Fourier Transform Spectra of H¹²COOH and H¹³COOH", *Infrared Physics and Tech.*, **38**, 45 (1997).

- [69] V. Z. Williams, "Infra-Red Spectra of Monomeric Formic Acid and its Deuterated Forms. II. Low Frequency Region ($2200 - 800\text{cm}^{-1}$)" *J. Chem. Phys.*, **15**, 243 (1947).
- [70] R. L. Redington, "Vibrational Spectra and Normal Coordinate Analysis of Isotopically labeled Formic Acid Monomers", *J. Mol. Spect.*, **65**, 171 (1977).
- [71] R. C. Viscovini, E. M. Telles, A. Scalabrin, and D. Pereira, "Characterization of new FIR laser lines from CD_3 -Rocking and asymmetric CD_3 deformation modes of $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ ", *IEEE J. Quantum Electron.*, **35**, 1613 (1999).
- [72] E. M. Telles, J. C. S. Moraes, A. Scalabrin, D. Pereira, A. Moretti, and F. Strumia, "New FIR laser lines from CD_3OD optically pumped by a CO_2 waveguide laser" *Appl. Phys. B* **52**, 36 (1991).
- [73] J. C. S. Moraes, A. Scalabrin, D. Pereira, G. Carelli, N. Ioli, A. Moretti, F. Strumia, "IR and FIR spectroscopy of $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ around the 10P(22) and 10P(24) CO_2 laser lines: New FIR laser emissions, frequency measurements and assignment" *Appl. Phys. B* **54**, 24 (1992).
- [74] Y. Y. Pao, "Optoacoustic Spectroscopy and detection", *Academic Press*, New York (1997).
- [75] M. Inguscio, G. Moruzzi, K. M. Evenson and D. A. Jennings, "A review of frequency measurements of optically pumped lasers from 0.1 to 8 THz," *J. Appl. Phys.*, **60**, R161 (1986).
- [76] M. Inguscio, A. Moretti and F. Strumia, "IR-FIR Transferred Lamb-Dip Spectroscopy in Optically pumped Molecular Laser," *Opt. Comm.*, **30**, 355 (1979).

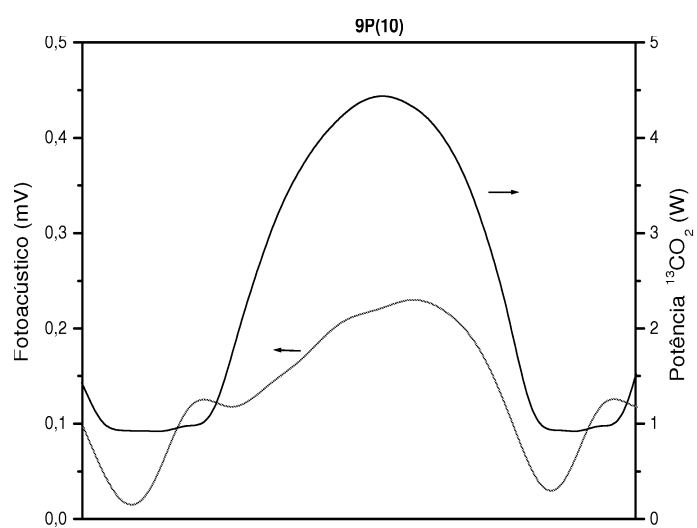
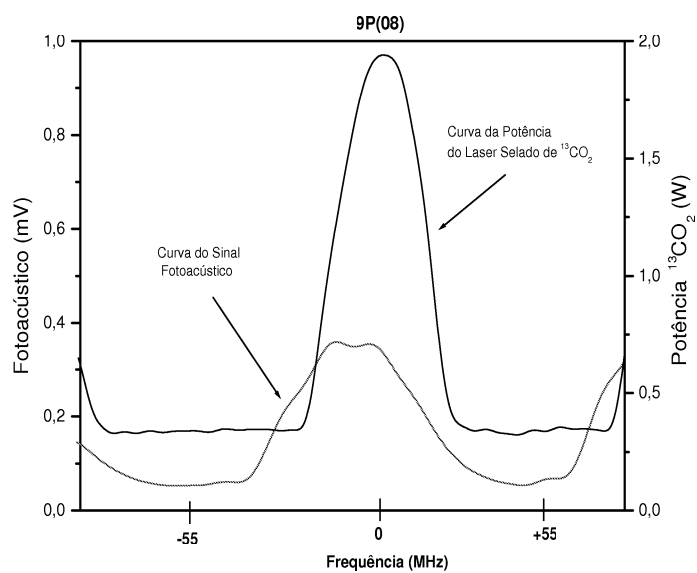
- [77] R. A. Wood, B. W. davis, A. Vass, and C. R. Pidgeon, "Application of an isotopically enriched $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ laser to an optically pumped far-infrared laser", *Opt. Lett.*, **5**, 153 (1980).
- [78] D. T. Hodges, F. B. Foote, and R. D. Reel, "Efficient high-power operation of the cw far-infrared waveguide laser", *Appl. Phys. Lett.*, **29**, 662 (1976).
- [79] G. Carelli, N. Ioli, A. Moretti, D. Pereira, F. Strumia, "New Large offset far-infrared laser lines CD_3OD ," *Appl. Phys. B* **44**, 111 (1987).
- [80] R. C. Viscovini, *Tese de Doutorado/Unicamp* (2000).
- [81] L. F. L. Costa, J. C. S. Moraes, F. C. Cruz, R. C. Viscovini, D. Pereira, " CH_3OH optically pumped by a $^{13}\text{CO}_2$ laser: new laser lines and assignments.," *Appl. Phys. B.*, **86**, 703 (2007).
- [82] L. F. L. Costa, J. C. S. Moraes, F. C. Cruz, R. C. Viscovini, D. Pereira., "Infrared and Far-Infrared Spectroscopy of $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$: Terahertz Laser lines Assignments.," *J. Mol. Spectrosc.*, **241**, 151 (2007).
- [83] F. Tang, J. O. Henningsen, "A 500MHz tunable CO_2 waveguide laser for Optical Pumping" *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-22**, 2084 (1986).
- [84] J. C. S. Moraes, D. Pereira, A. Scalabrin, G. Moruzzi, F. Strumia, B. P. Winnewisser, M. Winnewisser, I. Mukhopadhyay, P. K. Gupta, "'Ritz analysis of the Fourier Spectrum of $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ from 25 to 350cm^{-1} " *J. Mol. Spectrosc.*, **174**, 177 (1995).
- [85] G. Moruzzi, F. Strumia, J. C. S. Moraes, R. M. Lees, I. Mukhopadhyay, J. W. C. Johns, B. P. Winnewisser, M. Winnewisser, "The spectrum of CH_3OH between

- 200 and 350cm^{-1} : torsional transitions and evidence for state mixings” *J. Mol. Spectrosc.*, **153**, 511 (1992).
- [86] N. Ioli, G. Moruzzi, P. Riminucci, F. Strumia, J. C. S. Moraes, B. P. Winnewisser, M. Winnewisser, ”“Ritz analysis of the Fourier Spectrum of CH_3OH between 350 and 950cm^{-1} ” *J. Mol. Spectrosc.*, **171**, 130 (1995).

Apêndice A

”ATLAS” das Linhas de Emissão Laser THz e dos Espectros Fotoacústicos do Metanol CH₃OH, BANDA 9P

Contendo: Curva de Potência do laser selado de ¹³CO₂ (em preto), sinal Fotoacústico (em vermelho) e Emissões THz (em azul). Todos os sinais fotoacústicos das bandas **9P** foram registrados a uma pressão de 200mTorr.



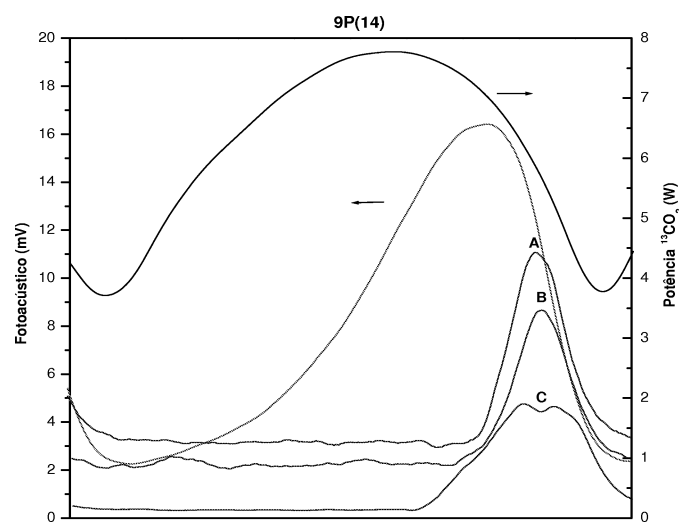
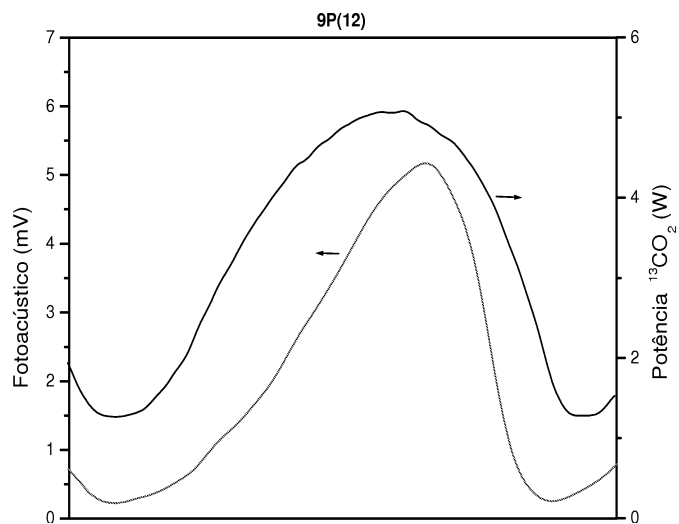


Figura A.1: Linhas THz com seus respectivos Off-sets: (A) $77.8\mu\text{m}$; +35MHz (B) $97.3\mu\text{m}$; +35MHz (C) $419.3\mu\text{m}$; +35MHz.

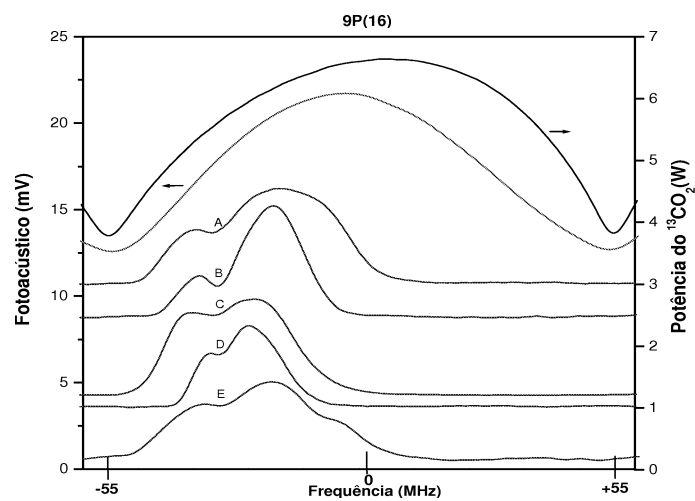


Figura A.2: Linhas THz com seus respectivos Off-sets: A) $354.2\mu\text{m}$, B) $200.9\mu\text{m}$, $148.0\mu\text{m}$, $119.7\mu\text{m}$ e $624.6\mu\text{m}$ todas com offset de -30MHz .

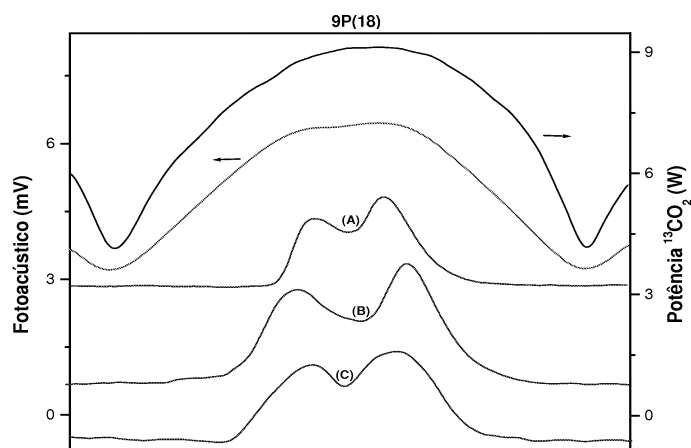


Figura A.3: Linhas THz com seus respectivos Off-sets: A) $51.9\mu\text{m}$, B) $60.3\mu\text{m}$ e C) $394.9\mu\text{m}$ todas com offset de -5MHz .

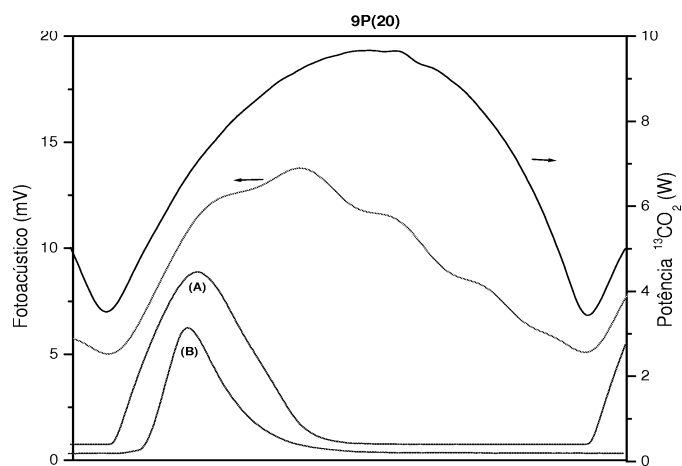


Figura A.4: Linhas THz com seus respectivos Off-sets: A) $351.1\mu\text{m}$; -55MHz B) $50.0\mu\text{m}$; -55MHz .

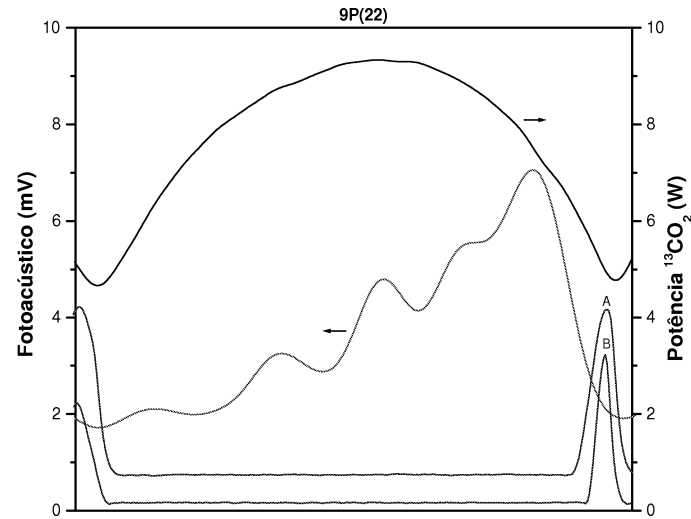
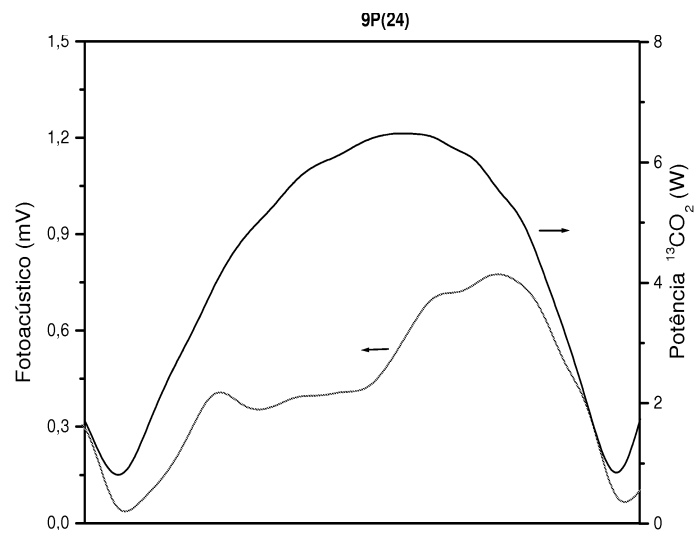
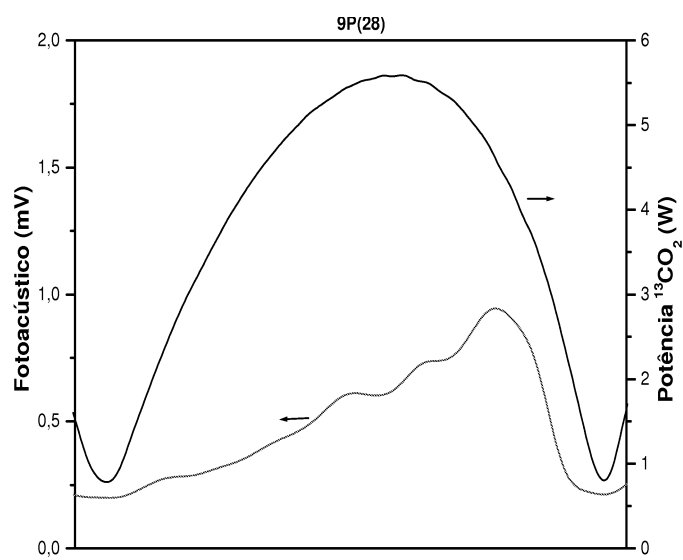
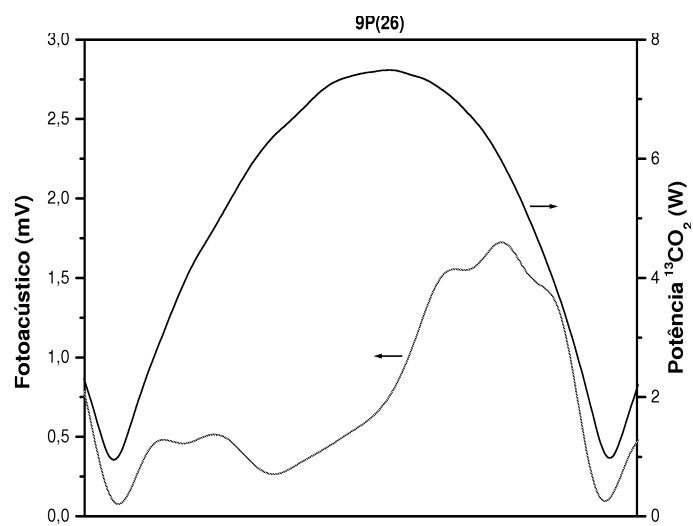
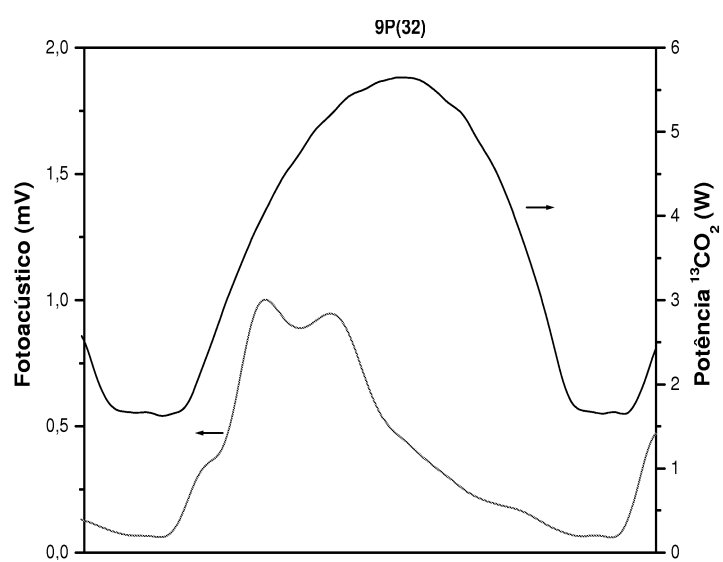
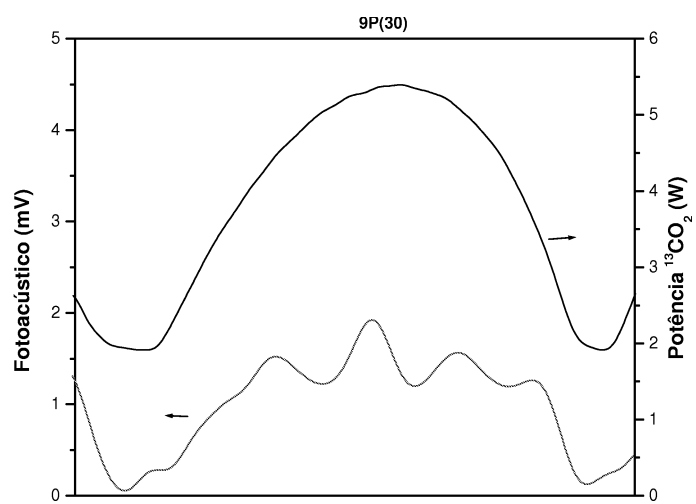
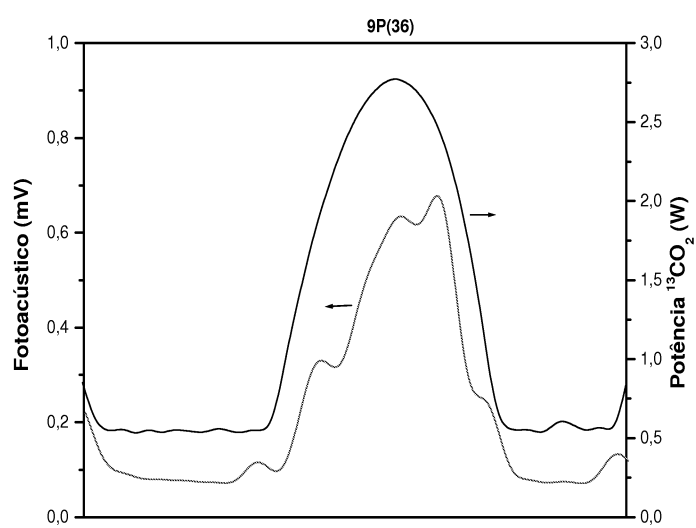
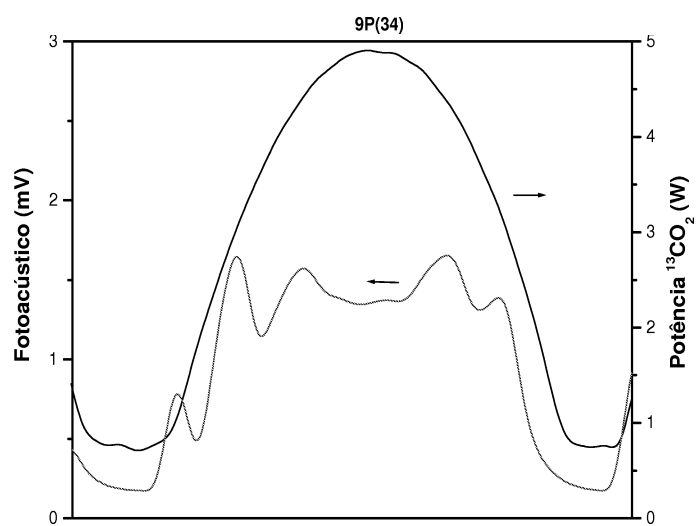


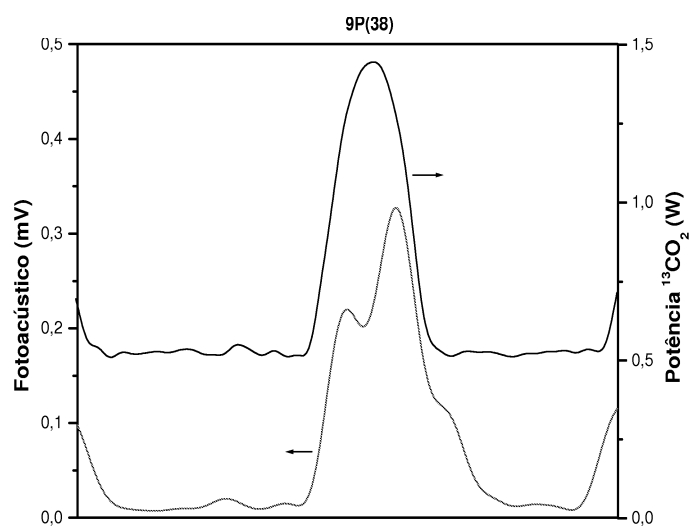
Figura A.5: Linhas THz com seus respectivos Off-sets: A) $331.7\mu\text{m}$; $+55\text{MHz}$
B) $385.4\mu\text{m}$; $+55\text{MHz}$.







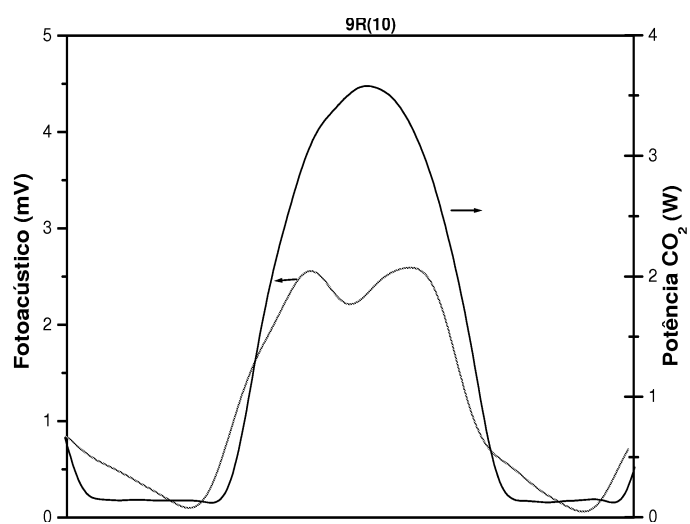
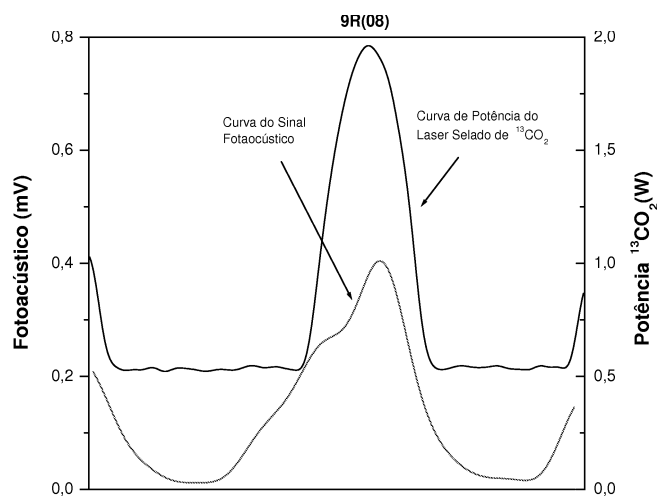




Apêndice B

”ATLAS” das Linhas de Emissão Laser THz e dos Espectros Fotoacústicos do Metanol CH₃OH, BANDA 9R

Todos os sinais fotoacústicos das bandas **9R** foram registrados a uma pressão de 200mTorr.



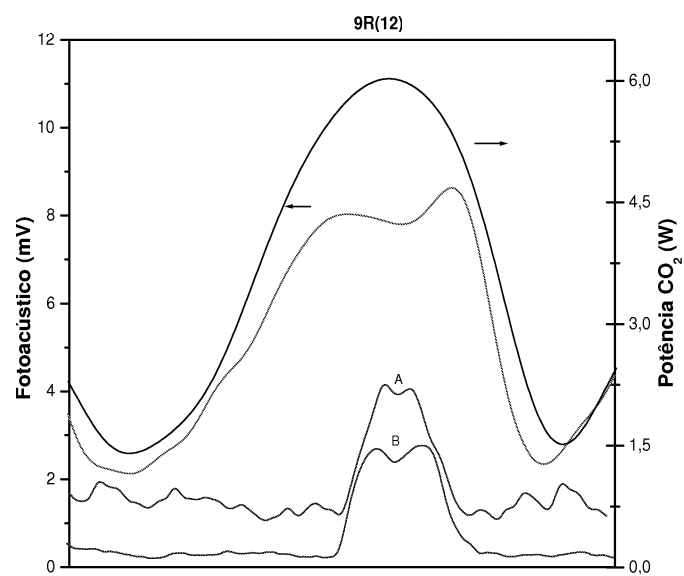


Figura B.1: Linhas THz com seus respectivos Off-sets: A) $124.7\mu\text{m}$; $+5\text{MHz}$ B) $145.0\mu\text{m}$; $+5\text{MHz}$.

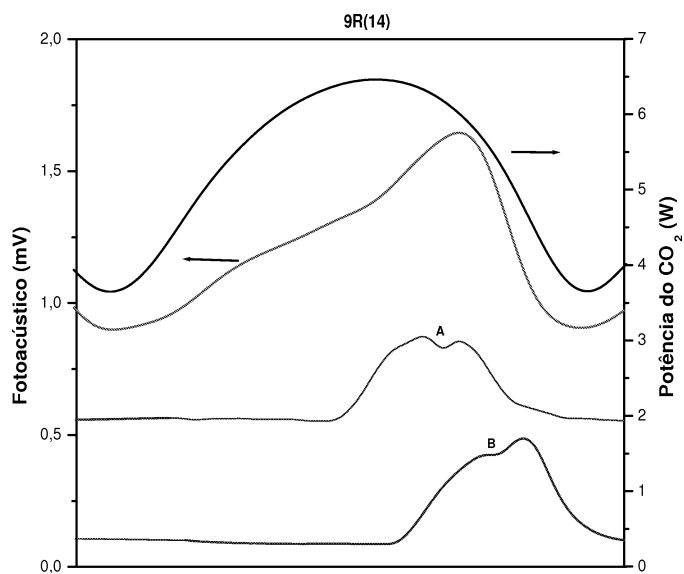
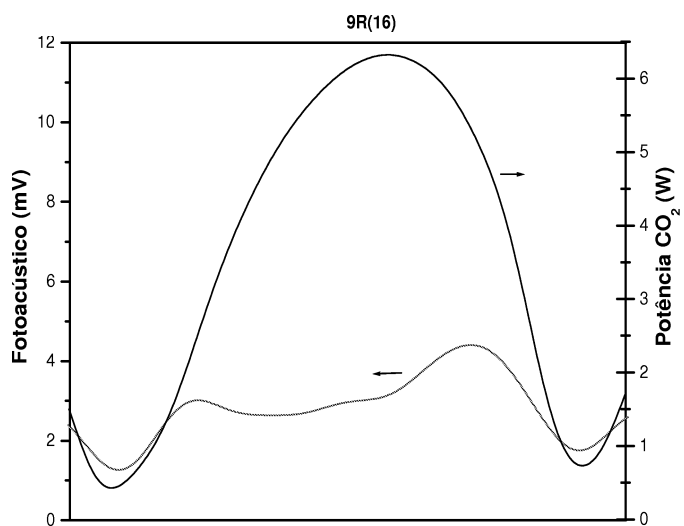


Figura B.2: Linhas THz com seus respectivos Off-sets: A) 85.9 μ m; +20MHz B) 57.9 μ m; +30MHz.



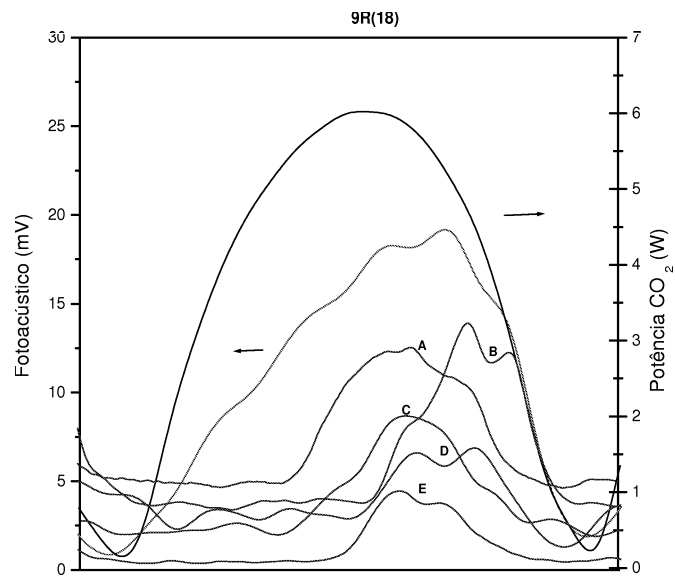
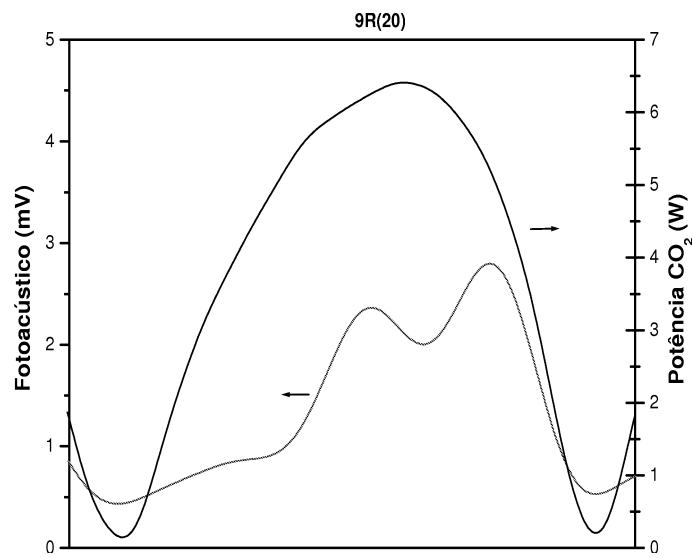


Figura B.3: Linhas THz com seus respectivos Off-sets: A) 448.3 μm; +20MHz B) 313.1 μm; +30MHz C) 126.6 μm; +20MHz D) 212.2 μm; +20MHz E) 177.0 μm; +20MHz



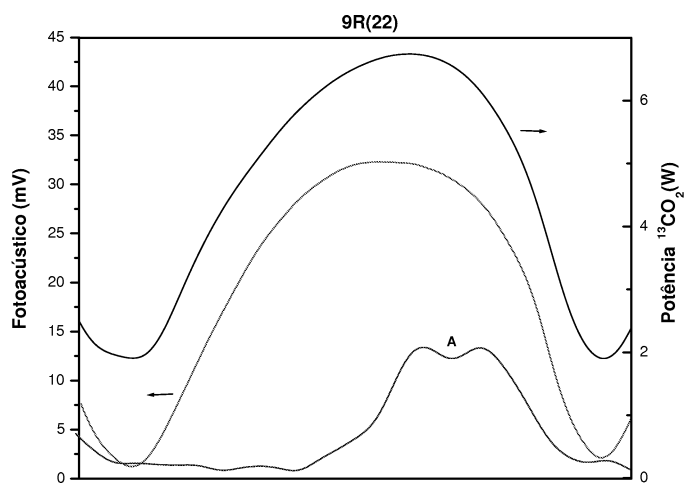


Figura B.4: Linhas THz com seus respectivos Off-sets: $674.8\mu\text{m}$; $+11\text{MHz}$.

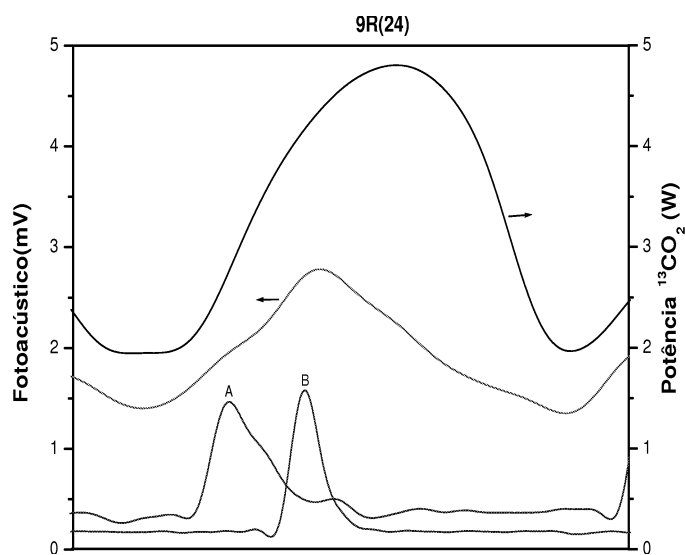


Figura B.5: Linhas THz com seus respectivos Off-sets: (A) $69.8\mu\text{m}$; -37MHz (B) $75.2\mu\text{m}$; -20MHz .

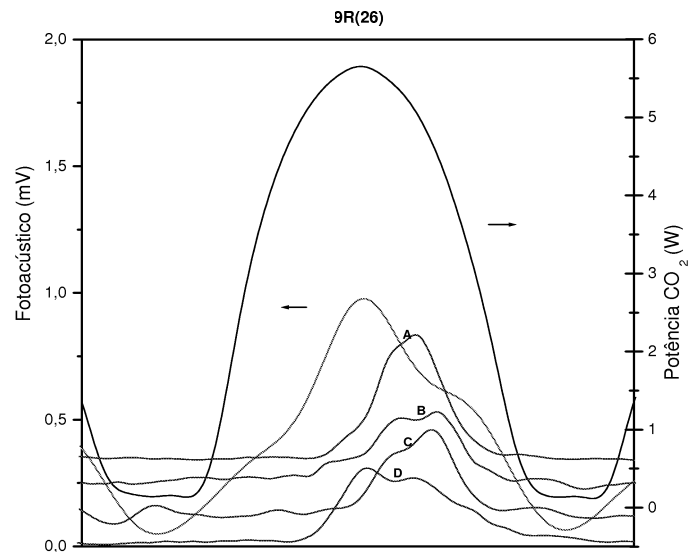
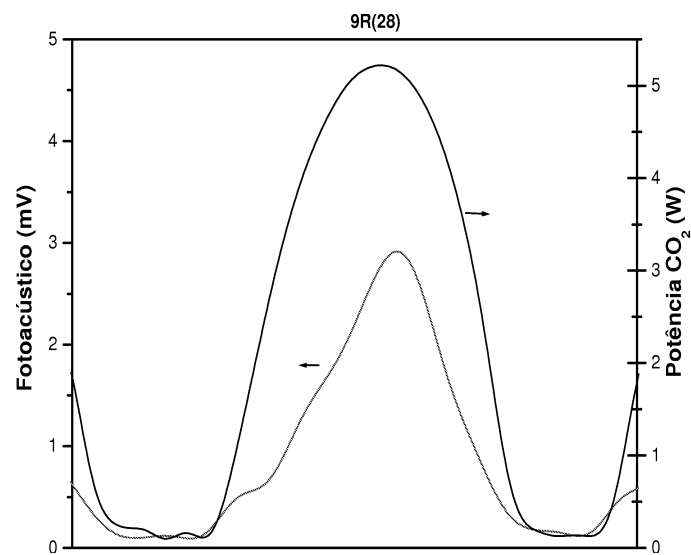
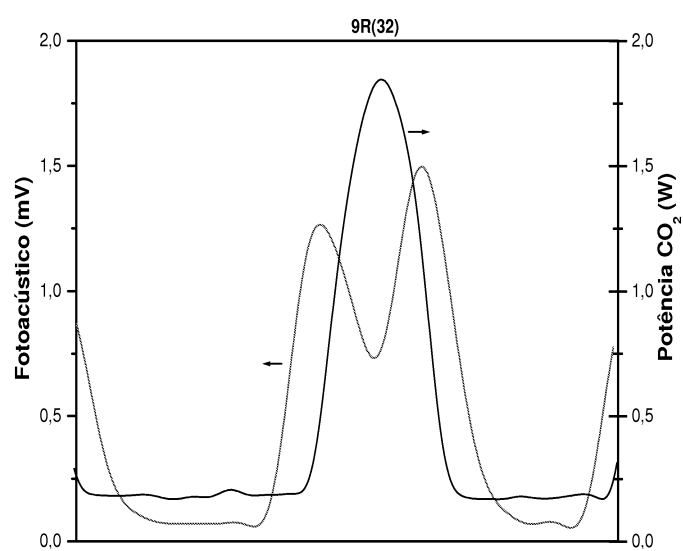
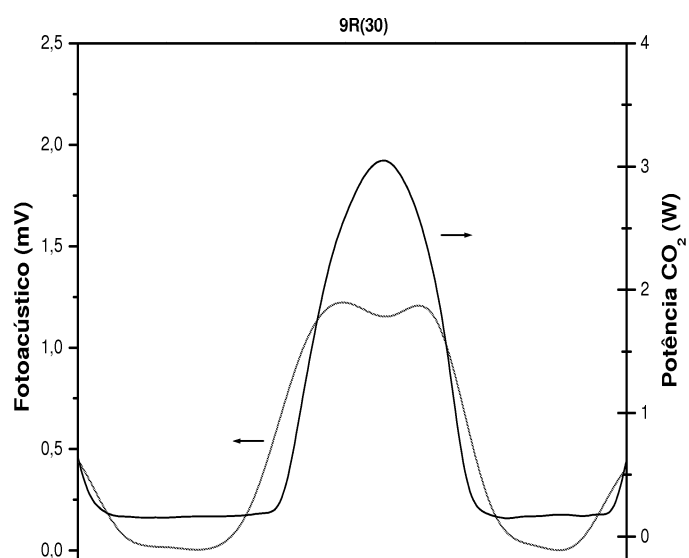


Figura B.6: Linhas THz com seus respectivos Off-sets: A) 52.4 μm , B) 56.2 μm , C) 58.1 μm e D) 75.0 μm . Todas apresentaram offset de +13 MHz.

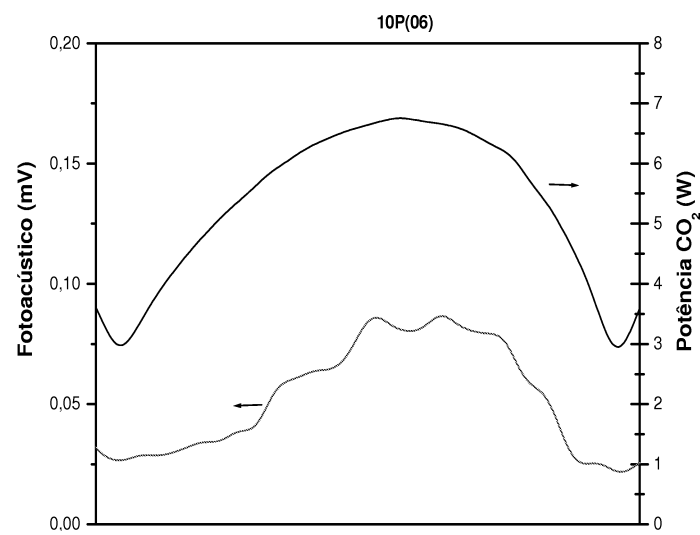
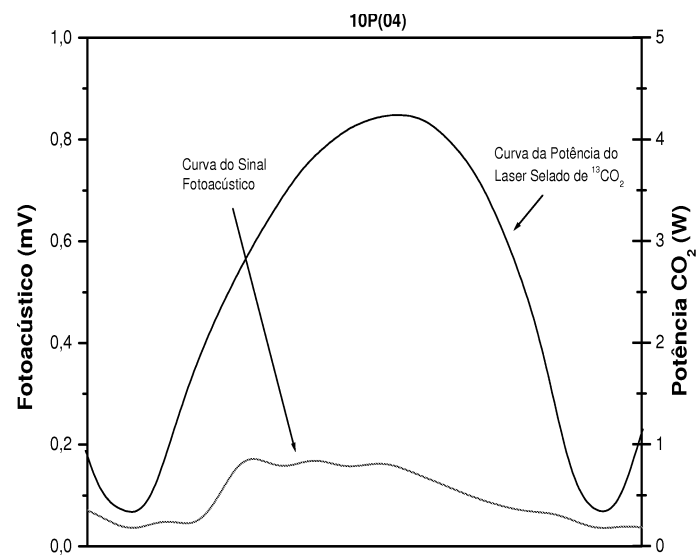


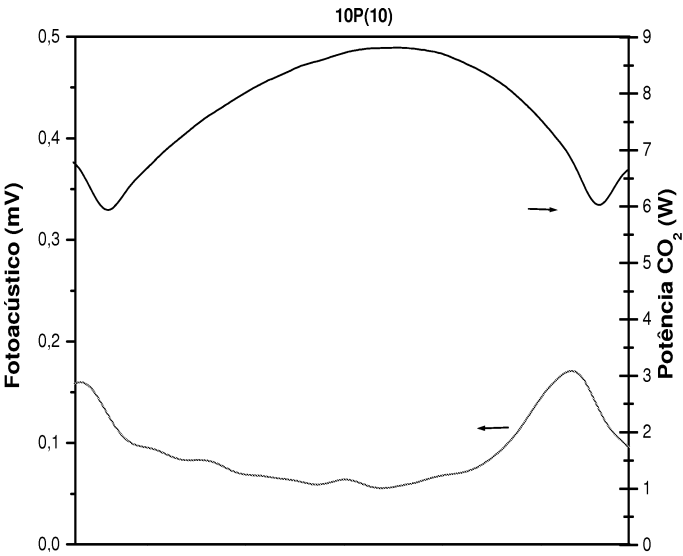
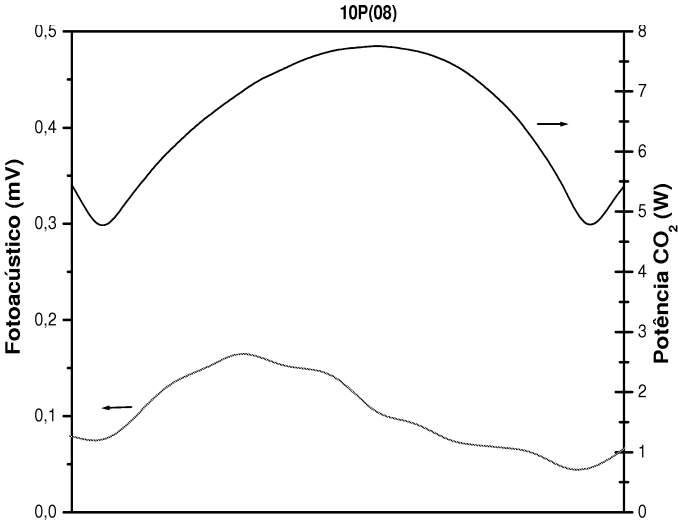


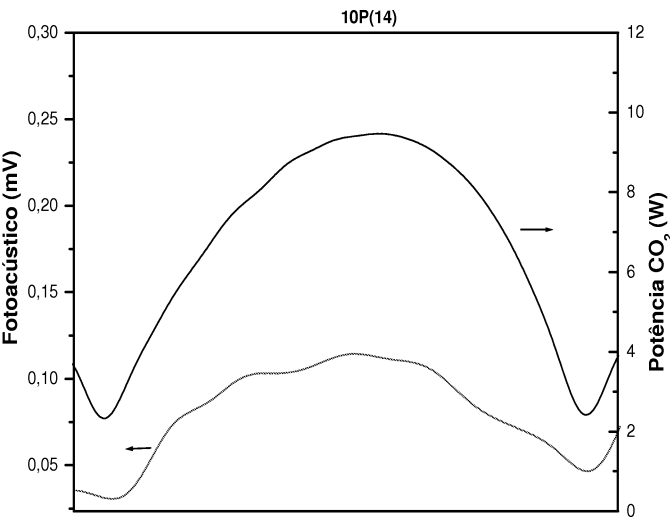
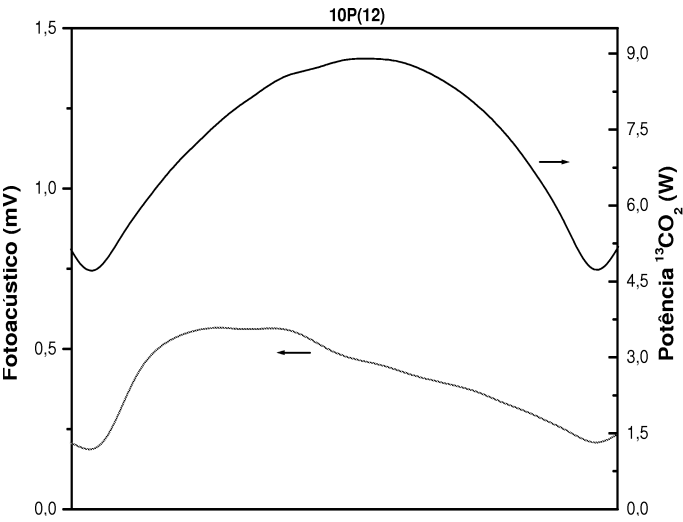
Apêndice C

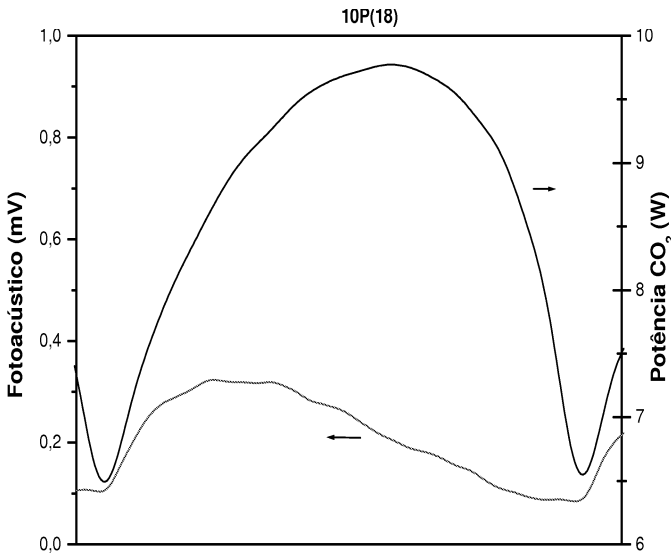
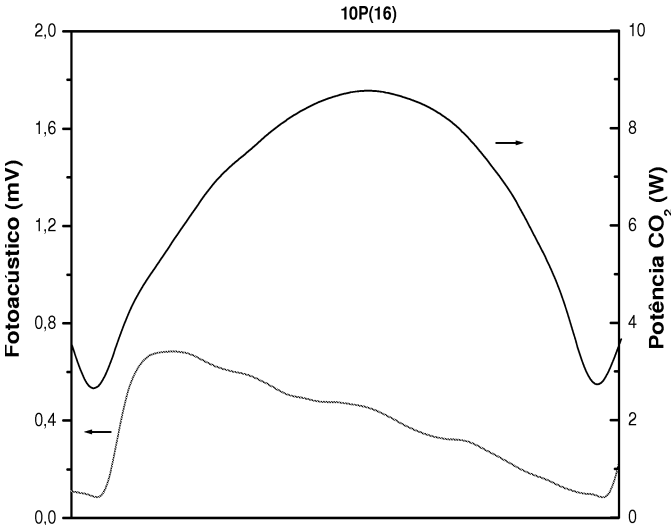
”ATLAS” das Linhas de Emissão Laser THz e dos Espectros Fotoacústicos do Metanol CH₃OH, BANDA 10P

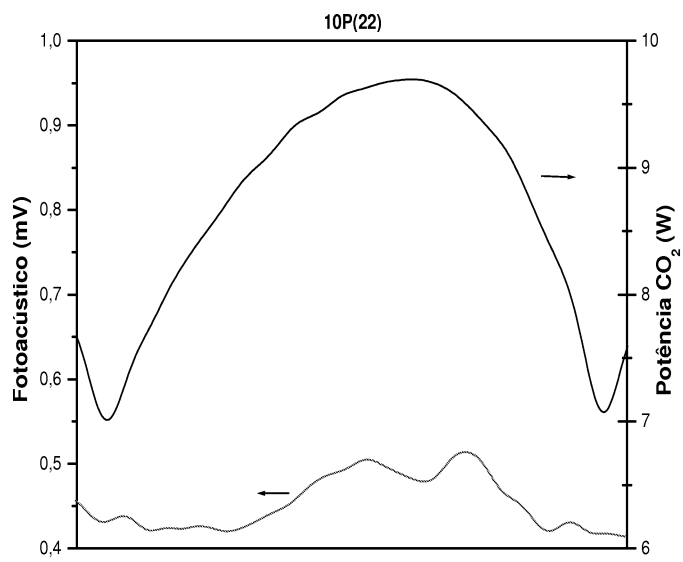
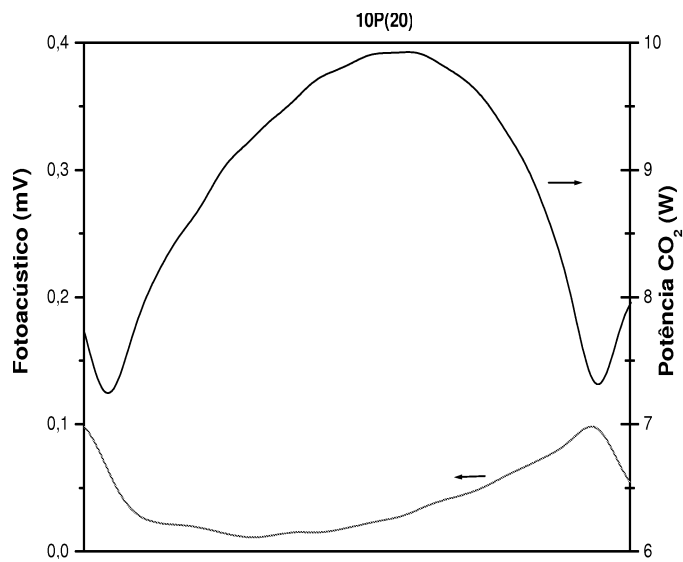
Devido a baixa intensidade de absorção para uma pressão de 200mTorr, as linhas de bombeio, 10P(04),10P(10), 10P(12), 10P(24), 10P(32) e 10P(34) tiveram seus sinais fotoacusticos registrados a uma pressão de 600mTorr.











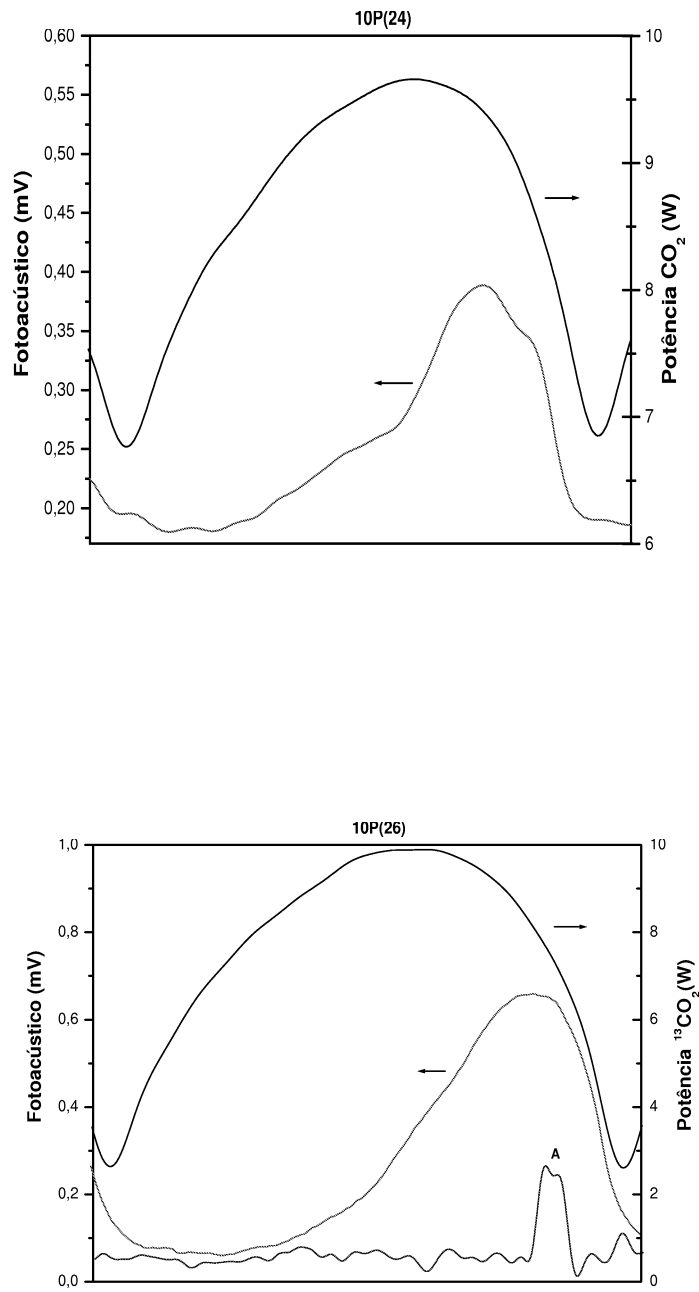
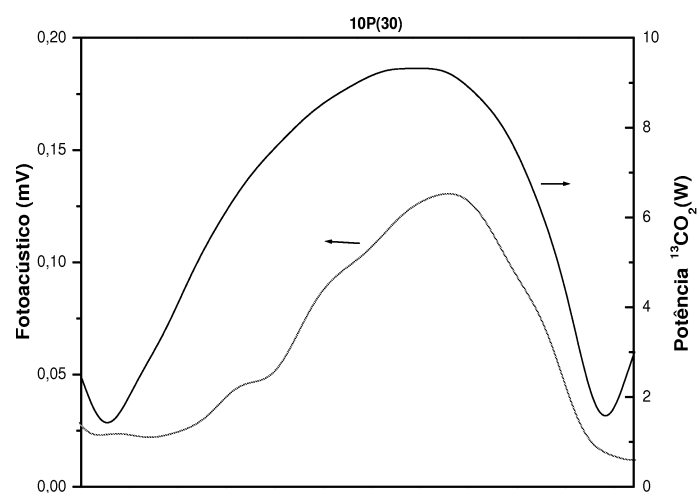
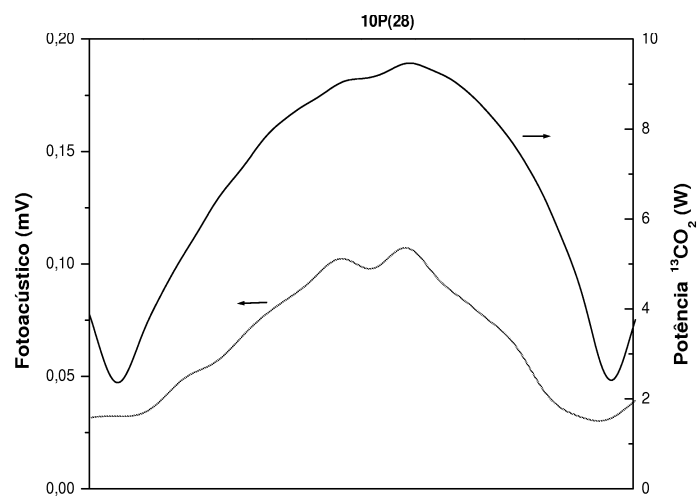
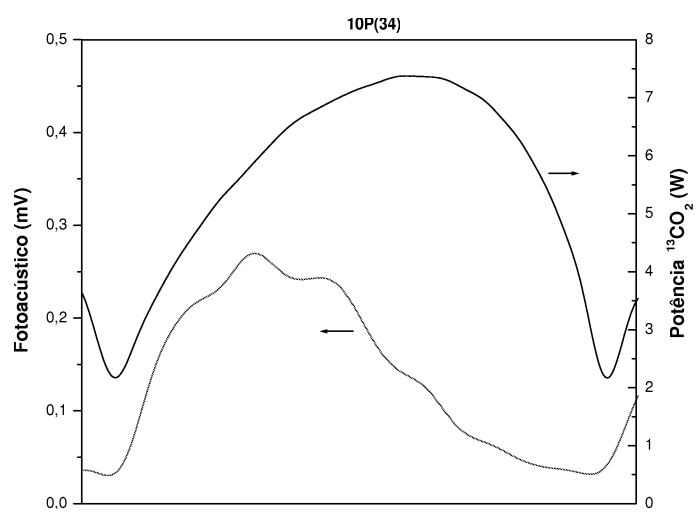
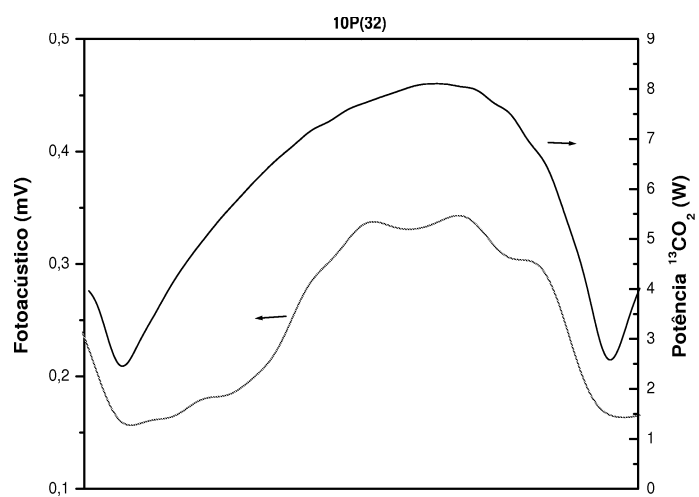


Figura C.1: Linhas THz com seus respectivos Off-sets: (A) 129.1 μ m; +32MHz.

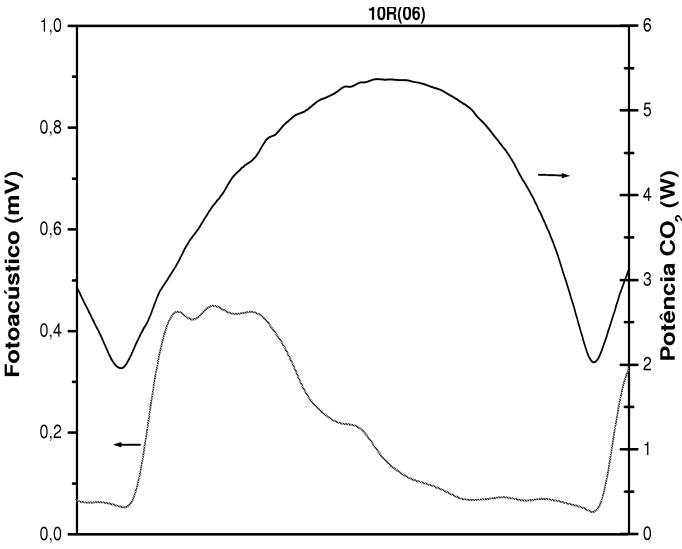
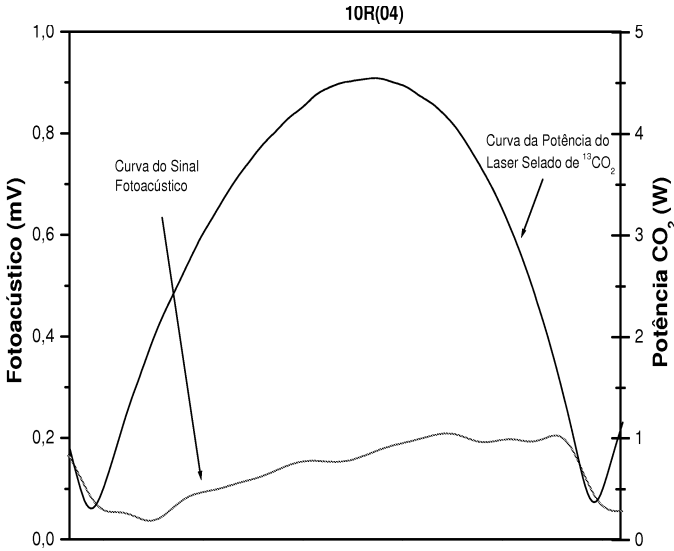


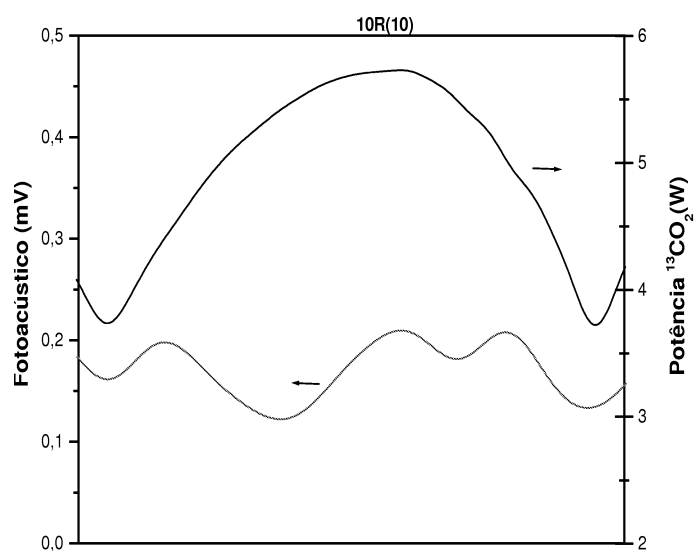
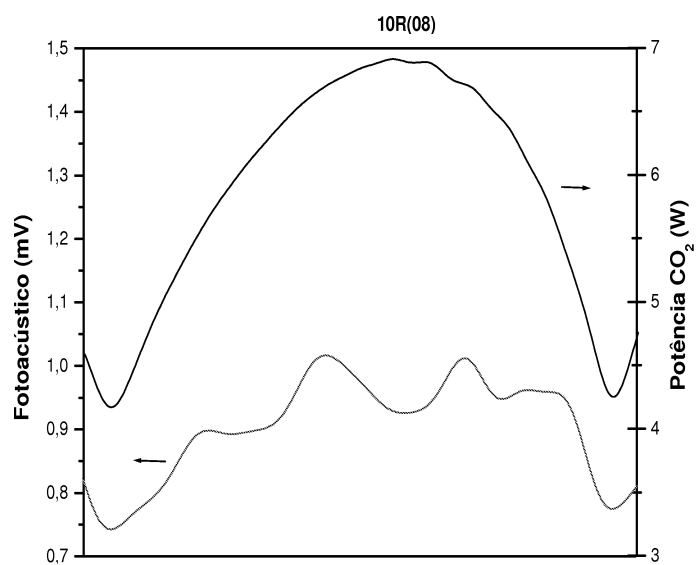


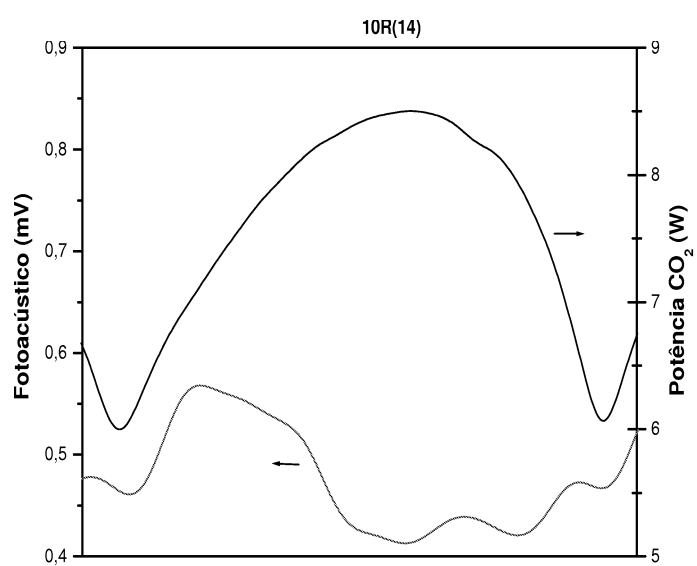
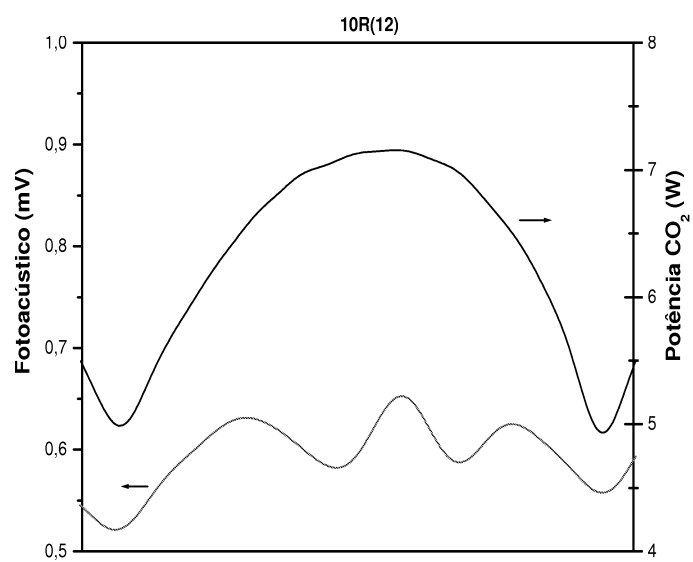
Apêndice D

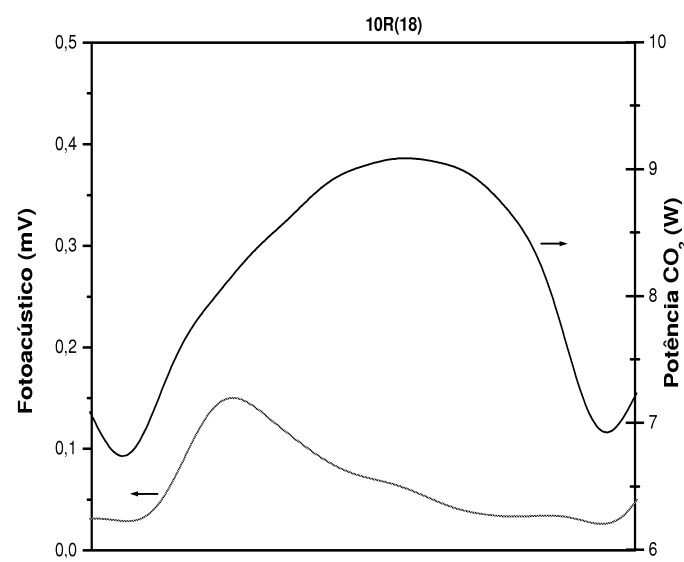
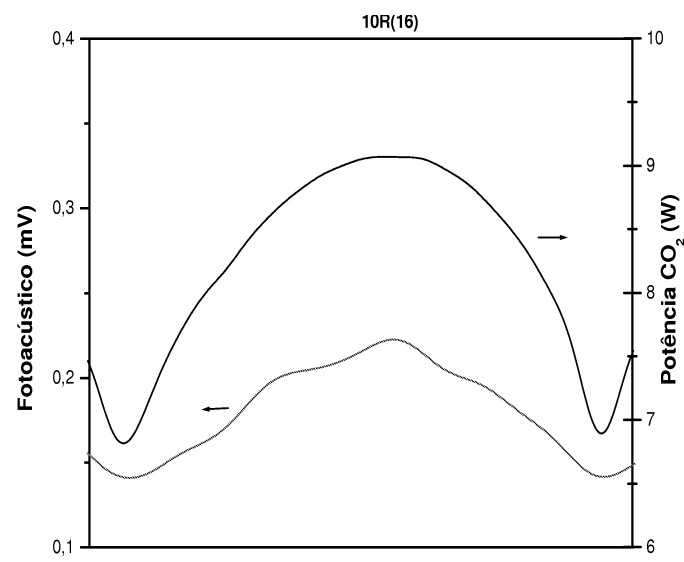
”ATLAS” das Linhas de Emissão Laser THz e dos Espectros Fotoacústicos do Metanol CH₃OH, BANDA 10R

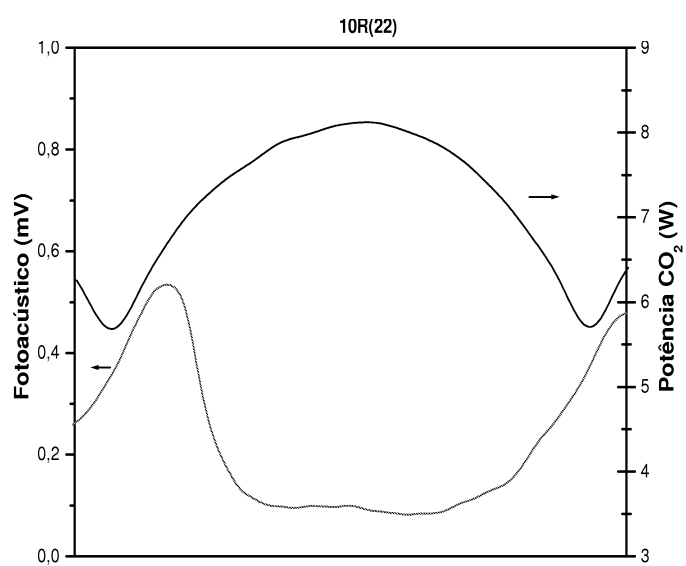
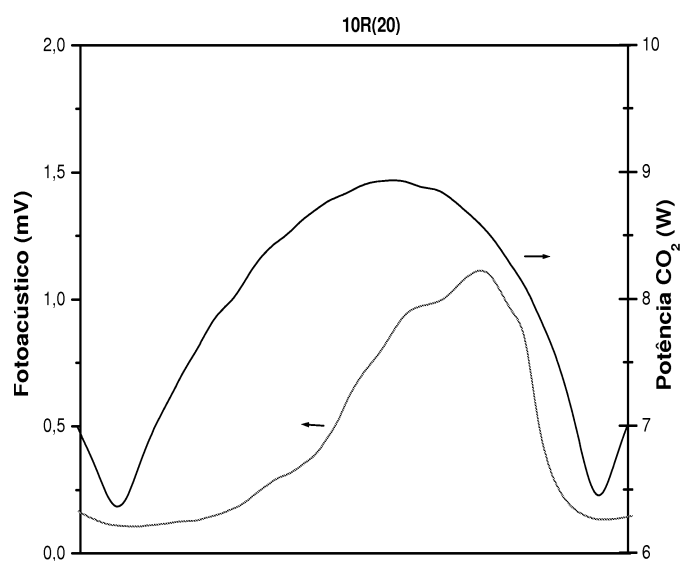
Devido a baixa intensidade de absorção para uma pressão de 200mTorr, as linhas de bombeio, 10R(04),10R(08), 10R(12) e 10R(14) tiveram seus sinais fotoacústicos registrados a uma pressão de 600mTorr.











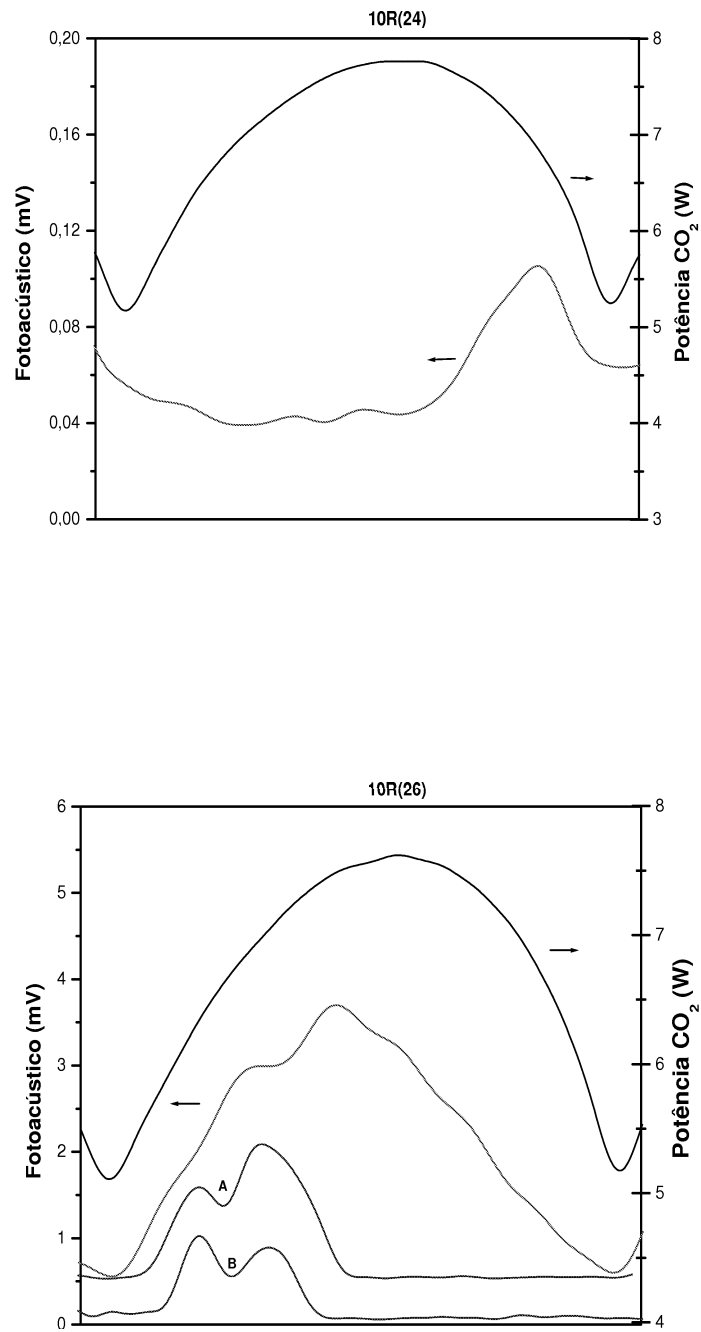
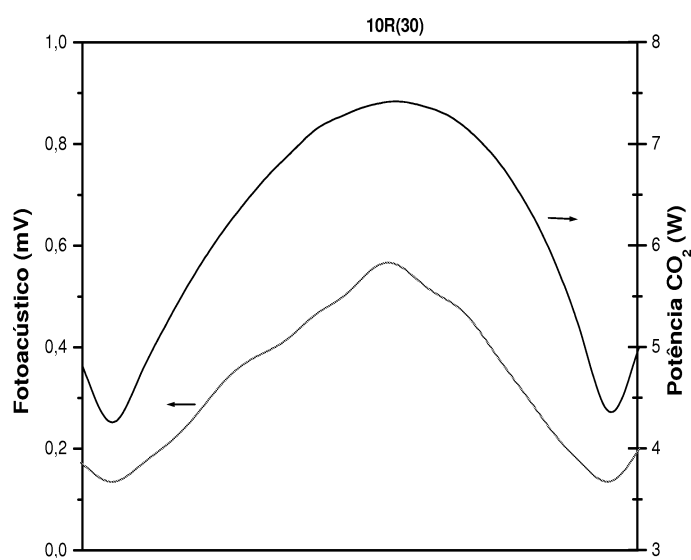
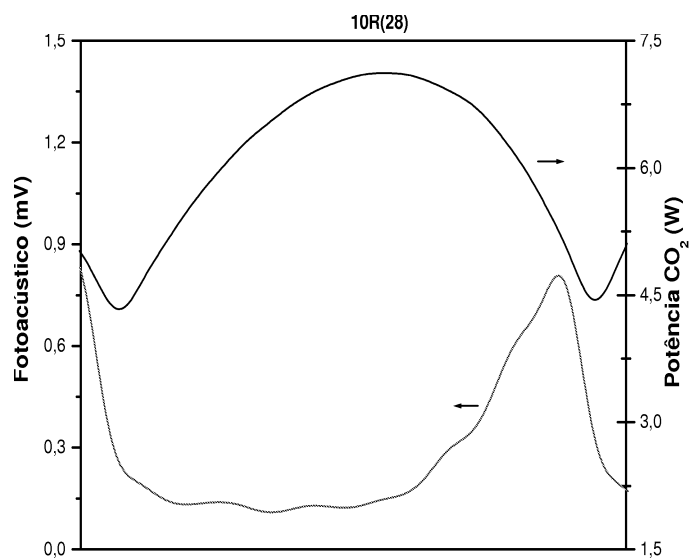
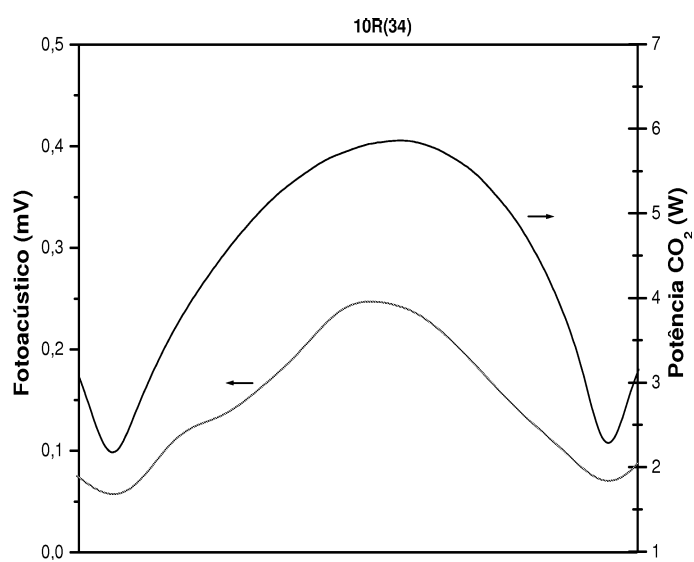
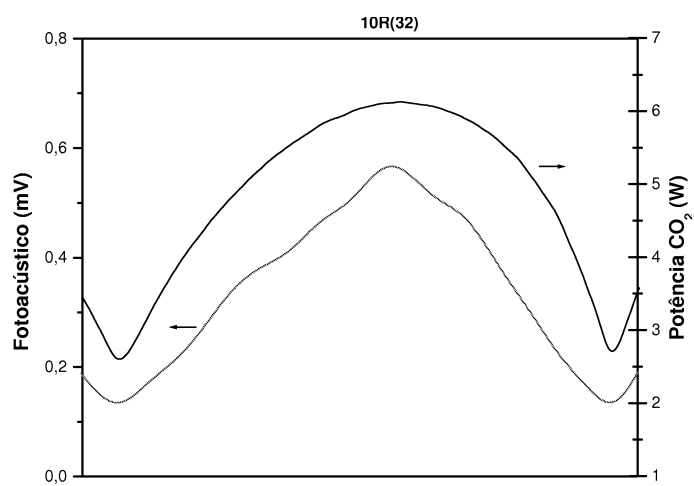
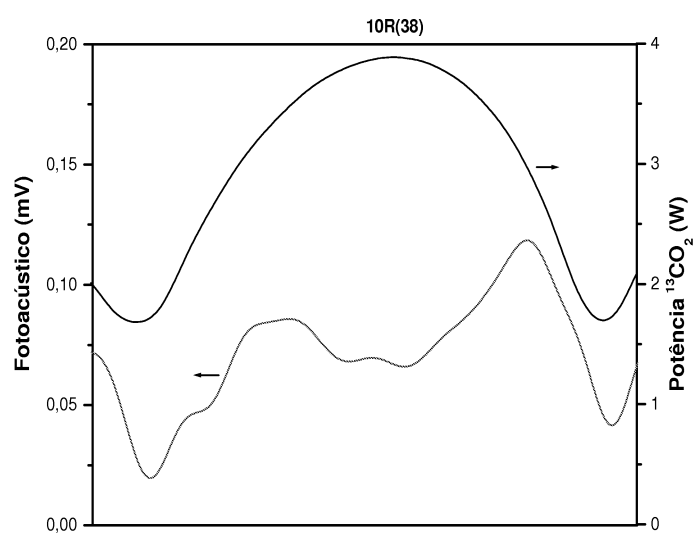
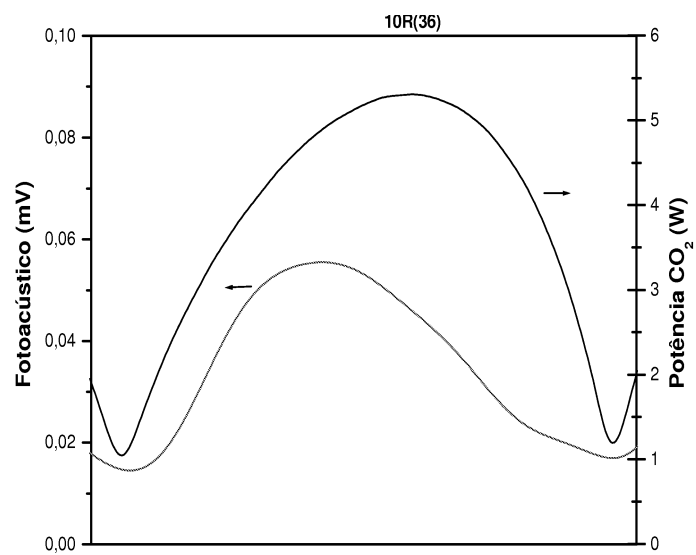


Figura D.1: Linhas THz com seus respectivos Off-sets: (A) $297.9\mu\text{m}$; -27MHz
(B) $133.5\mu\text{m}$; -27MHz



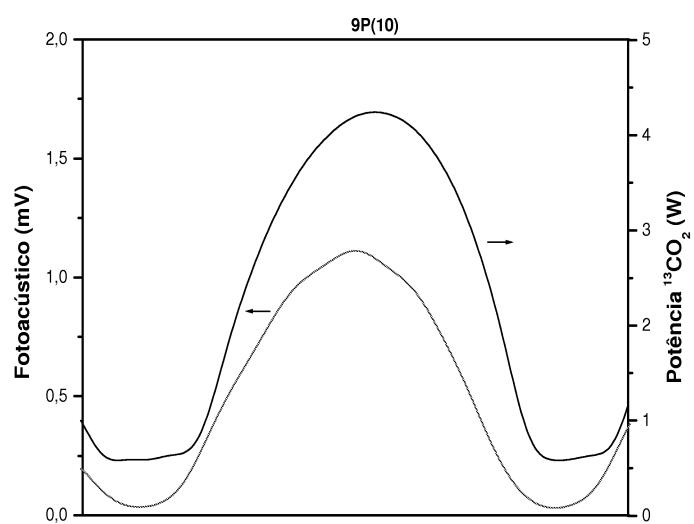
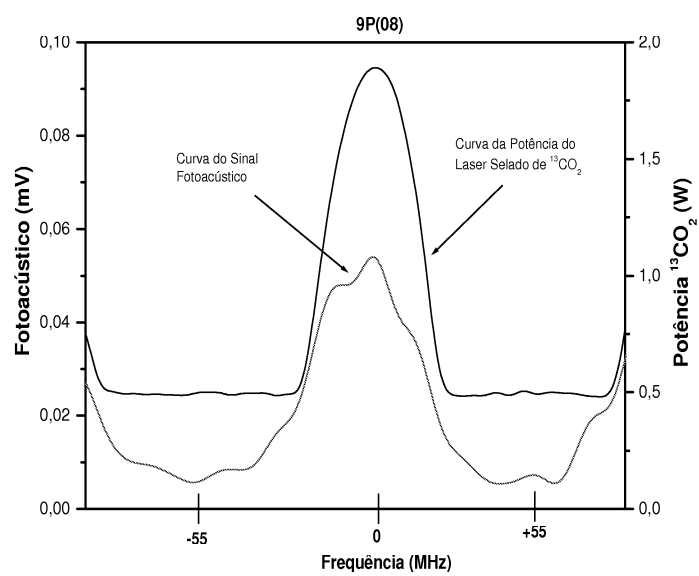


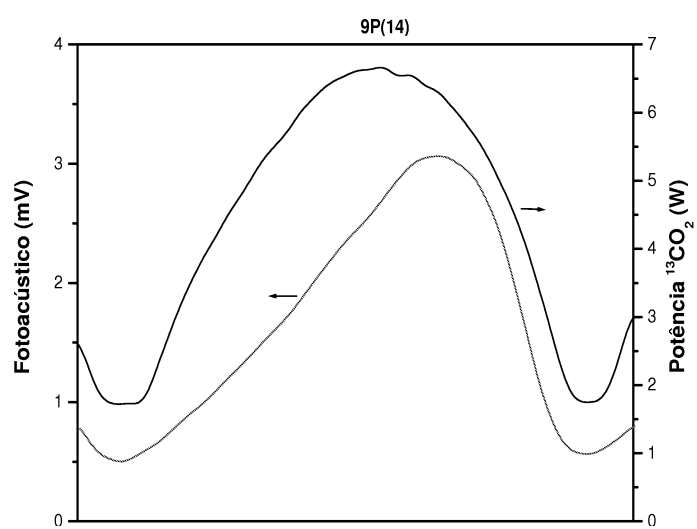
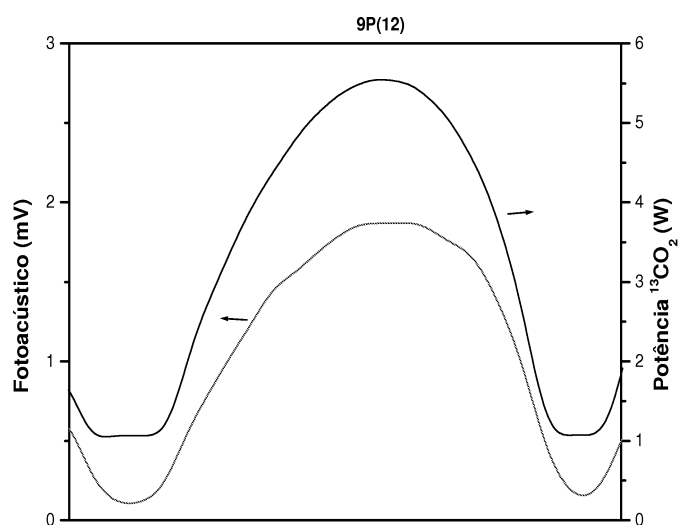


Apêndice E

”ATLAS das Linhas de Emissão Laser THz e dos Espectros Fotoacústicos do Metanol $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$, BANDA 9P

Todos os sinais fotoacústicos das bandas **9P** foram registrados a uma pressão de 200mTorr.





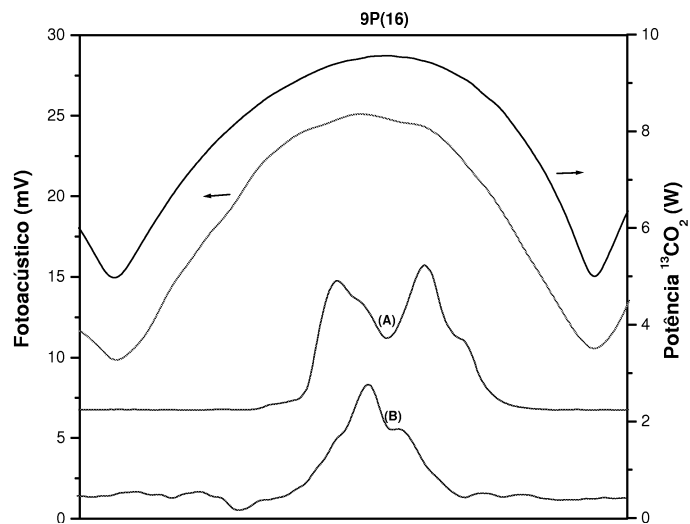
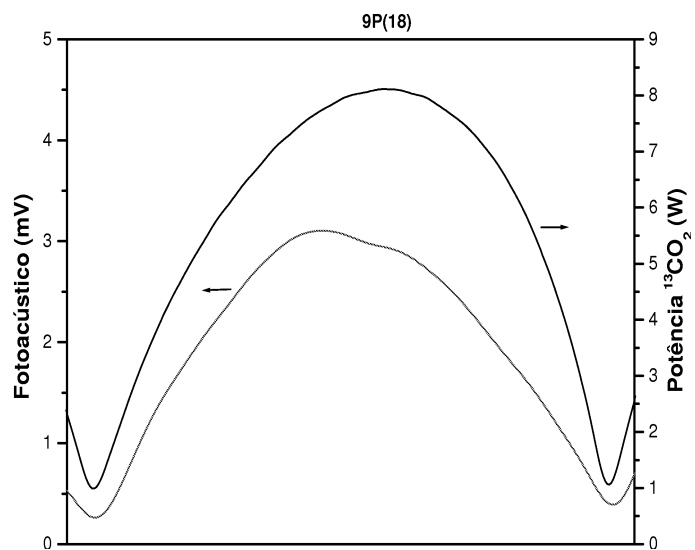


Figura E.1: Linhas THz com seus respectivos Off-sets: (A) $48.2\mu\text{m}$; 0MHz (B) $717.7\mu\text{m}$; 0MHz



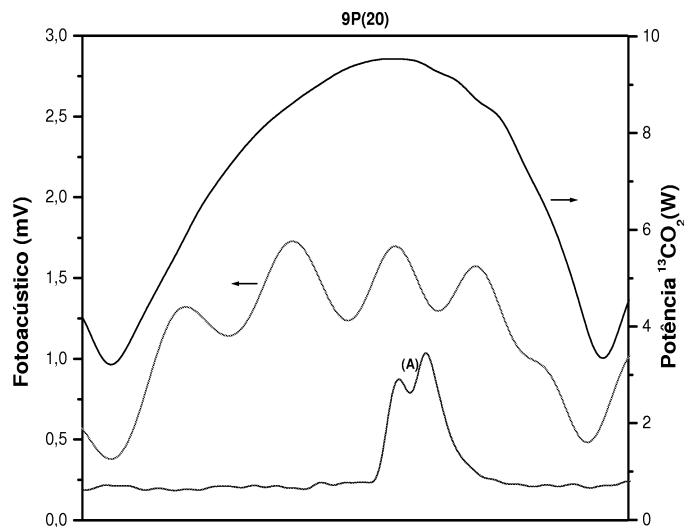


Figura E.2: Linha THz com seu respectivo Off-set: (A) $42.3\mu\text{m}$; +10MHz.

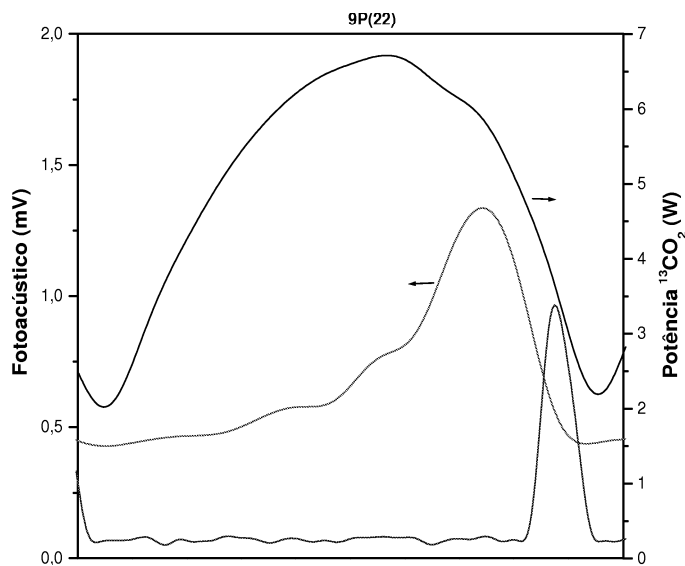


Figura E.3: Linha THz com seu respectivo Off-set: (A) $111.7\mu\text{m}$; +55MHz.

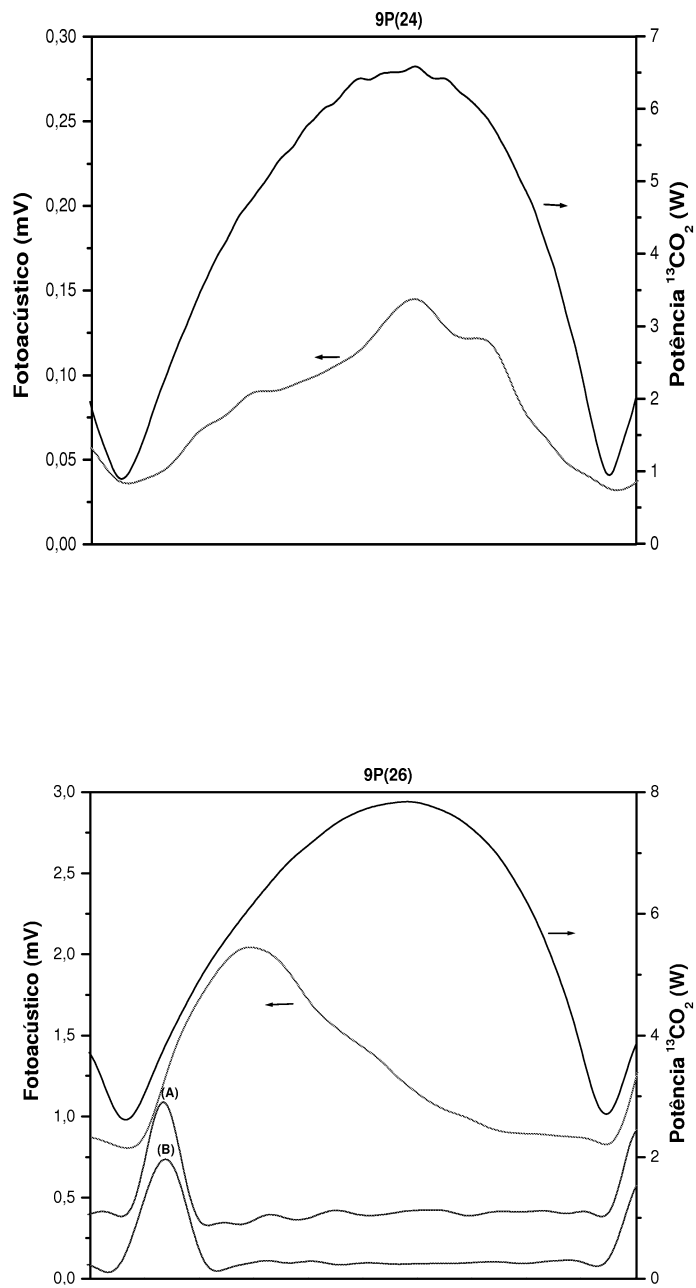


Figura E.4: Linhas THz com seus respectivos Off-sets: (A) $113.9\mu\text{m}$; -55MHz
(B) $148.2\mu\text{m}$; -55MHz .

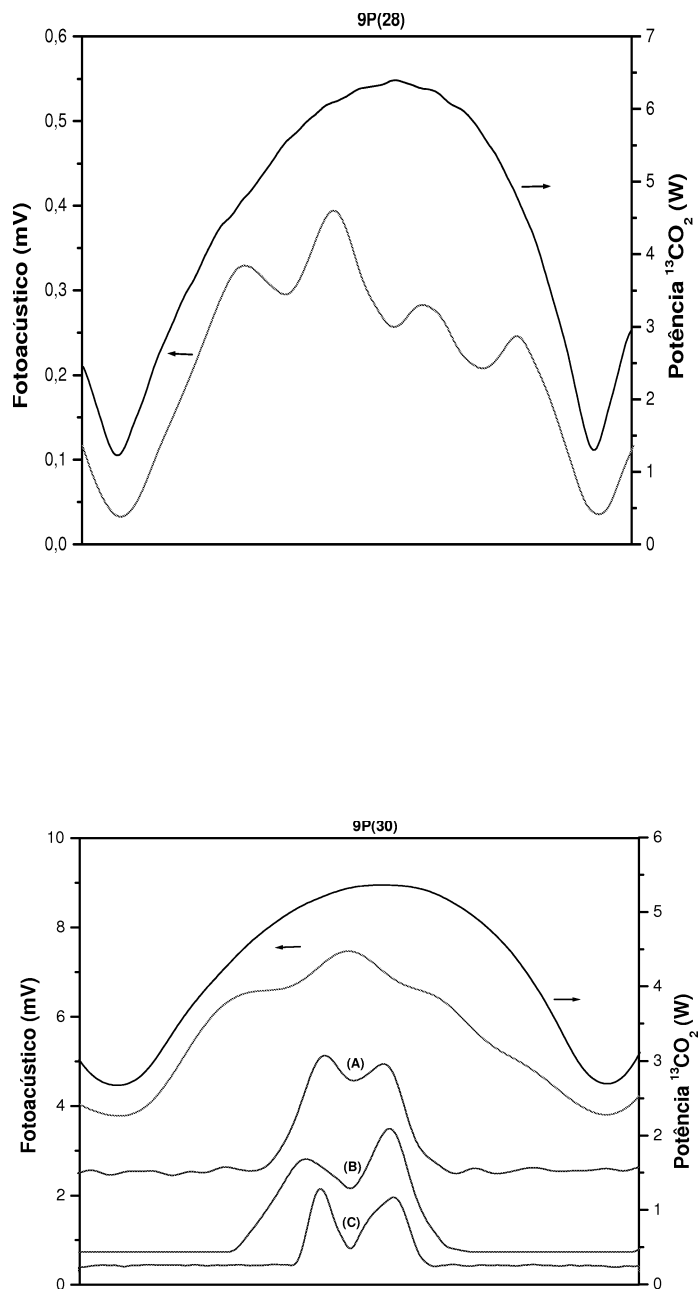


Figura E.5: Linhas THz com seus respectivos Off-sets: (A) $149.3\mu\text{m}$; -12MHz (B) $218.3\mu\text{m}$; -12MHz (C) $460.4\mu\text{m}$; -12MHz.

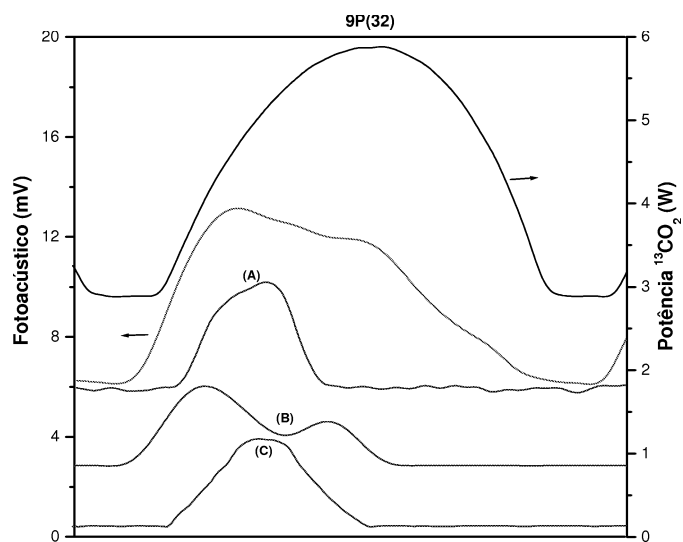
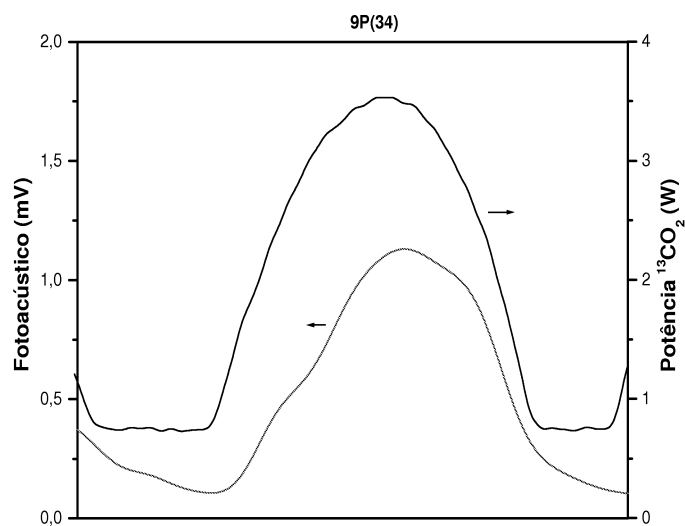
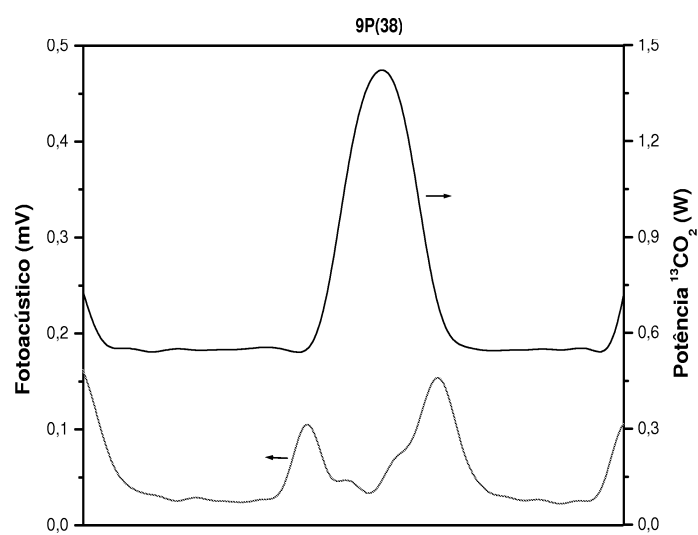
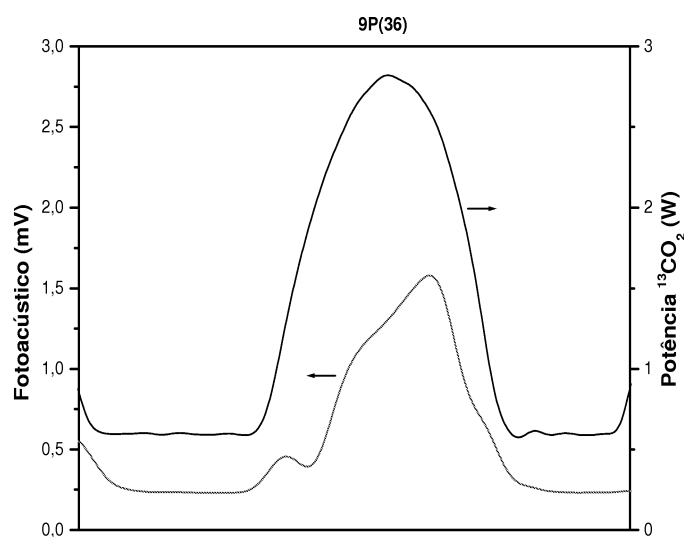


Figura E.6: Linhas THz com seus respectivos Off-sets: (A) $171.6\mu\text{m}$; -20MHz
(B) $299.5\mu\text{m}$; -20MHz (C) $401.9\mu\text{m}$; -20MHz





Apêndice F

”ATLAS das Linhas de Emissão Laser THz e dos Espectros Fotoacústicos do Metanol $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$, BANDA 9R

Todos os sinais fotoacústicos das bandas **9P** foram registrados a uma pressão de 200mTorr.

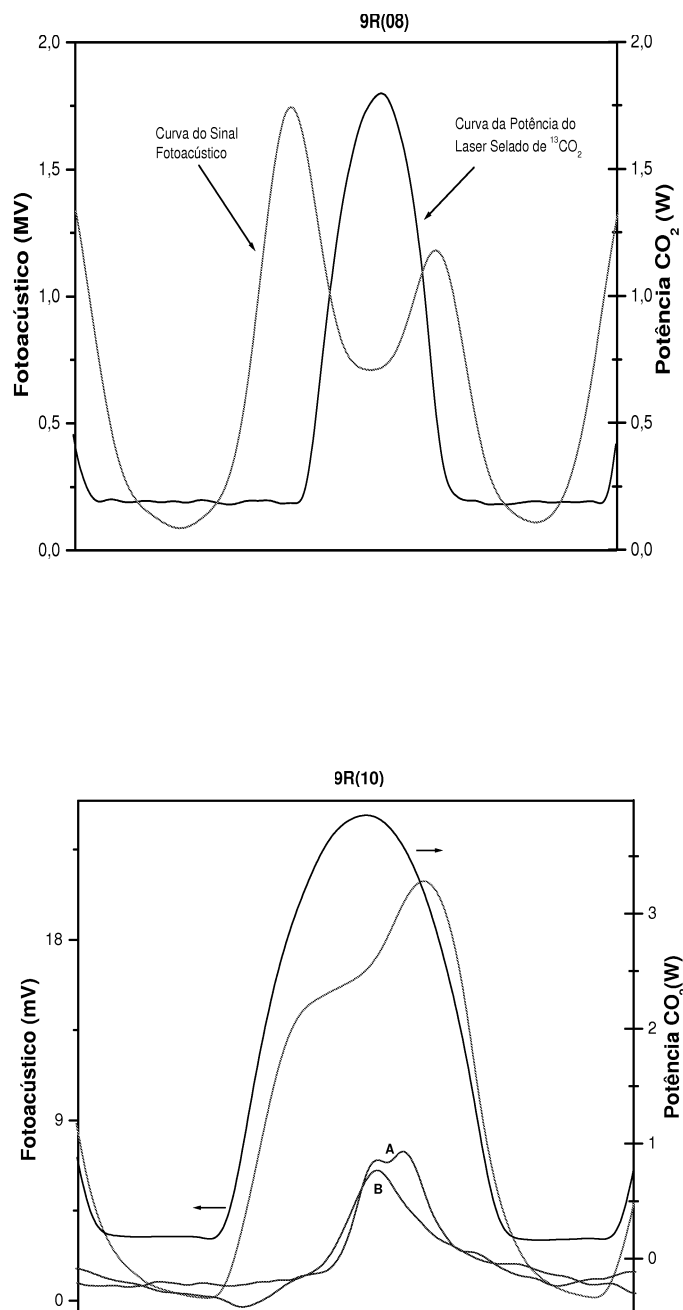
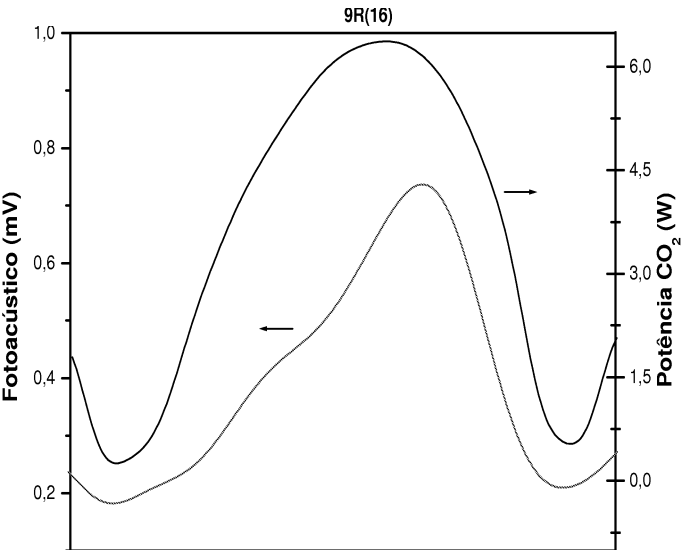
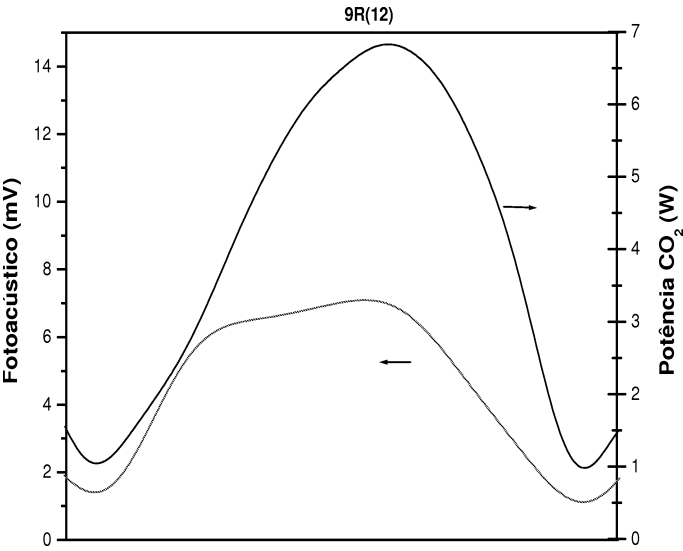


Figura F.1: Linhas THz com seus respectivos Off-sets: (A) 62.1 μ m; +10MHz
(B) 49.1 μ m; +10MHz.



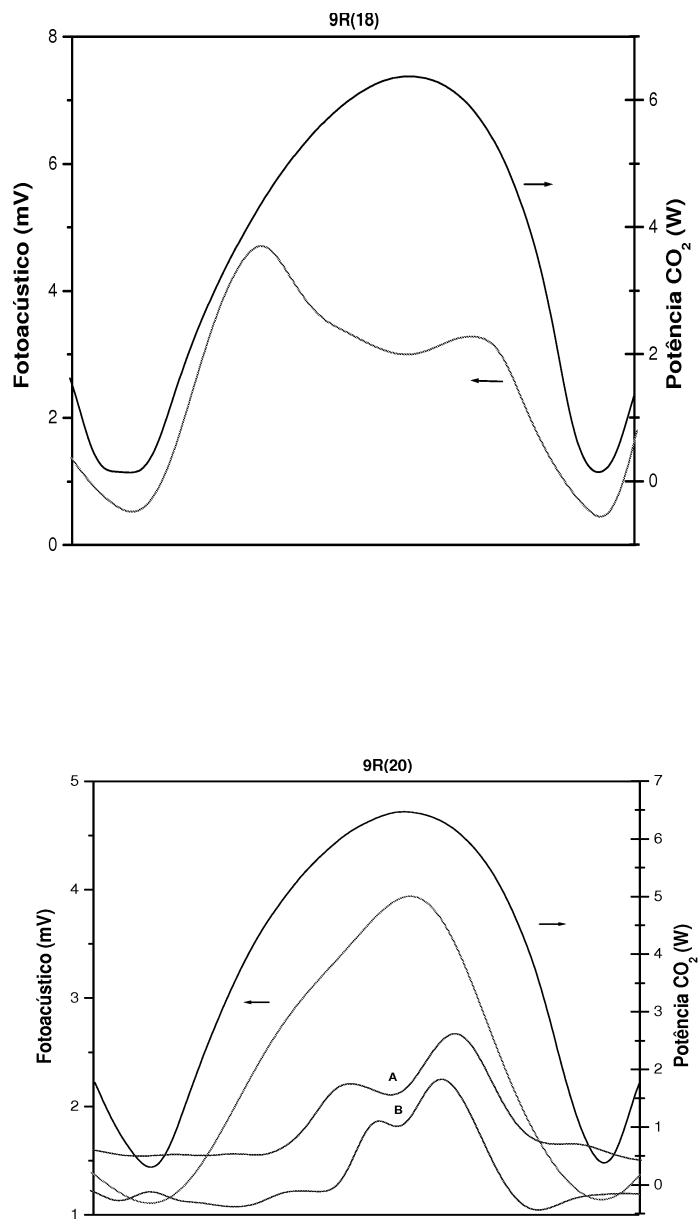


Figura F.2: Linhas THz com seus respectivos Off-sets: (A) $87.1\mu\text{m}$; 0MHz (B) $713.2\mu\text{m}$; 0MHz.

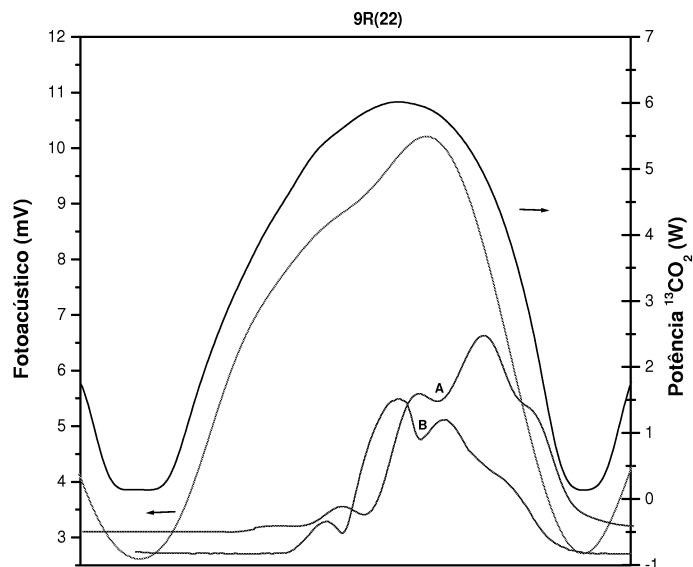
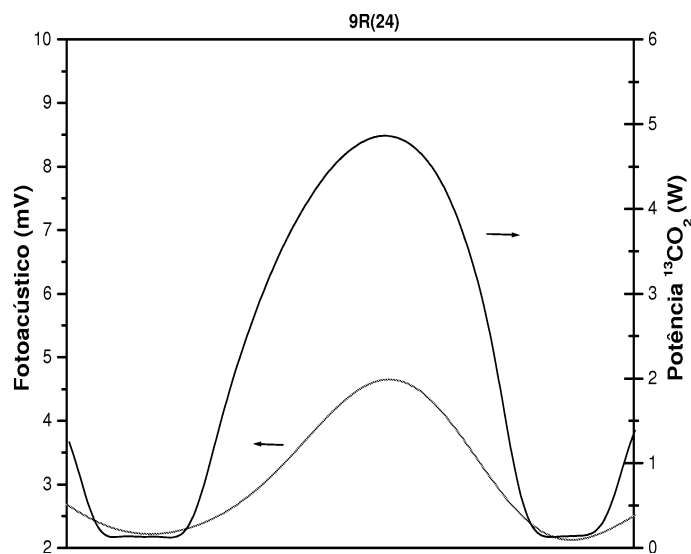


Figura F.3: Linhas THz com seus respectivos Off-sets: (A) $53.0\mu\text{m}$; $+15\text{MHz}$ (B) $49.7\mu\text{m}$; $+10\text{MHz}$.



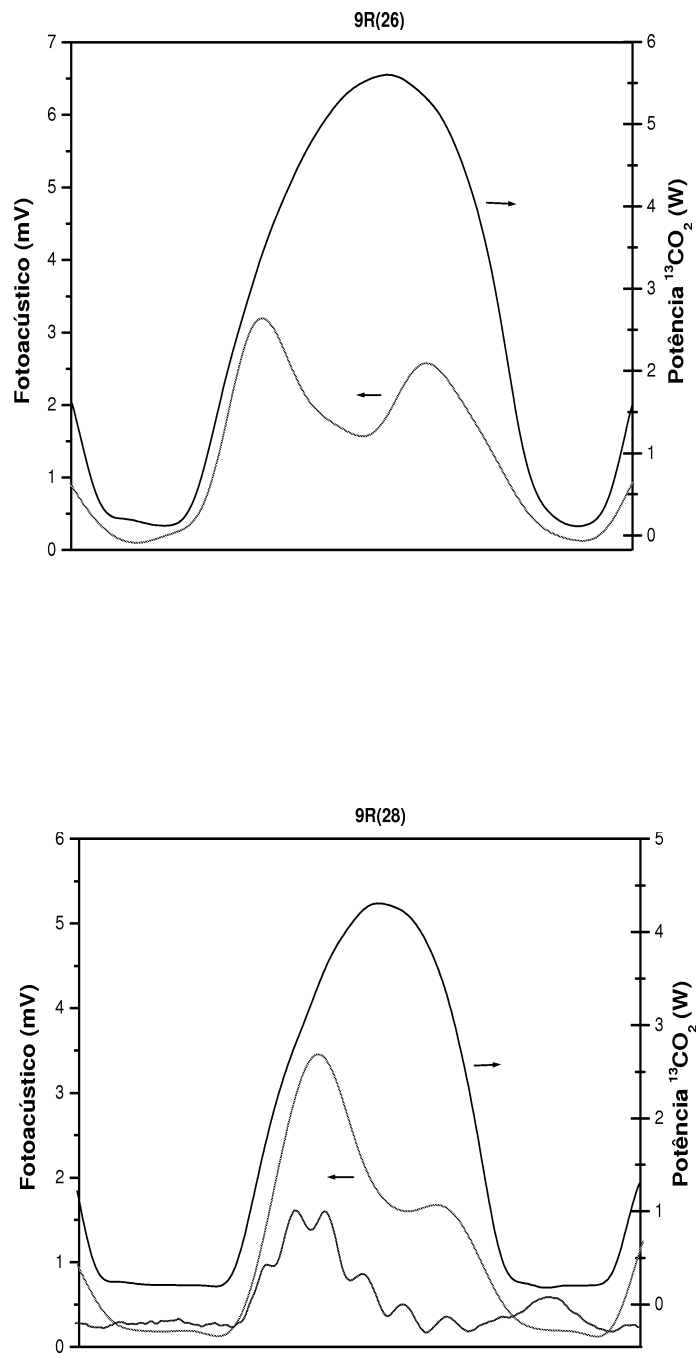
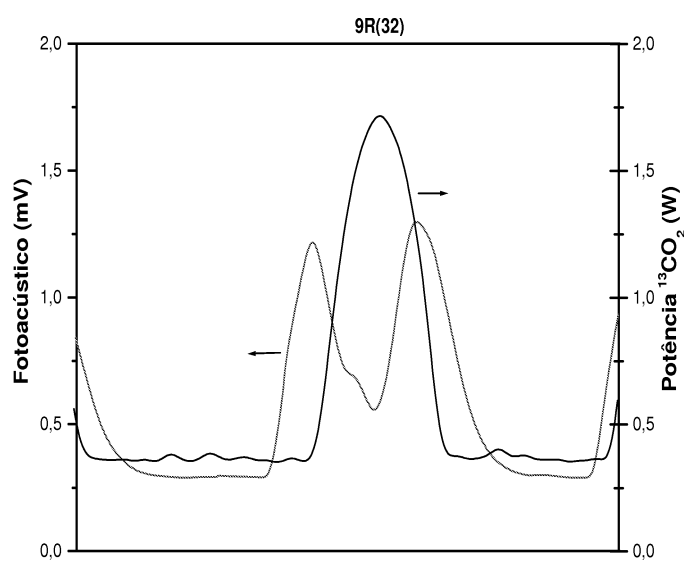


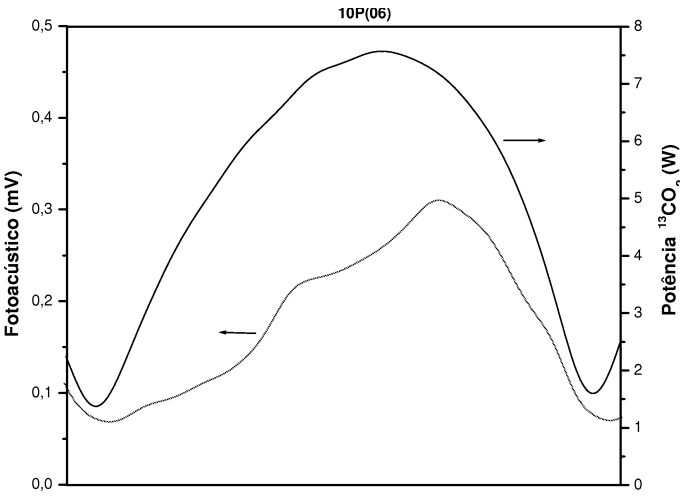
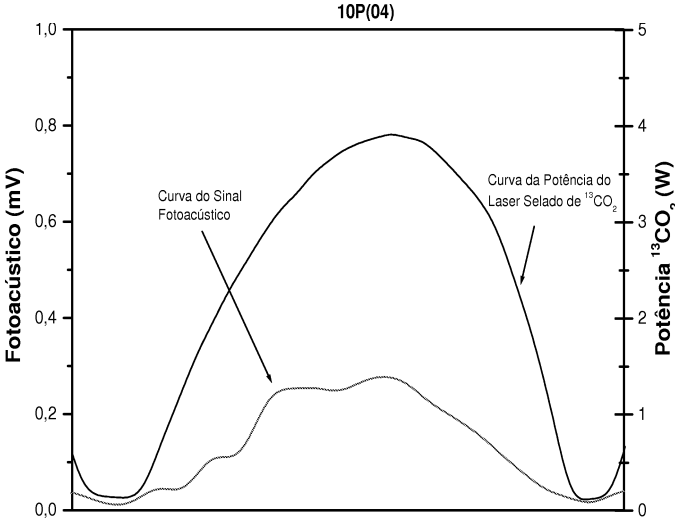
Figura F.4: Linha THz com seu respectivo Off-set: $47.7\mu\text{m}$; -15MHz .

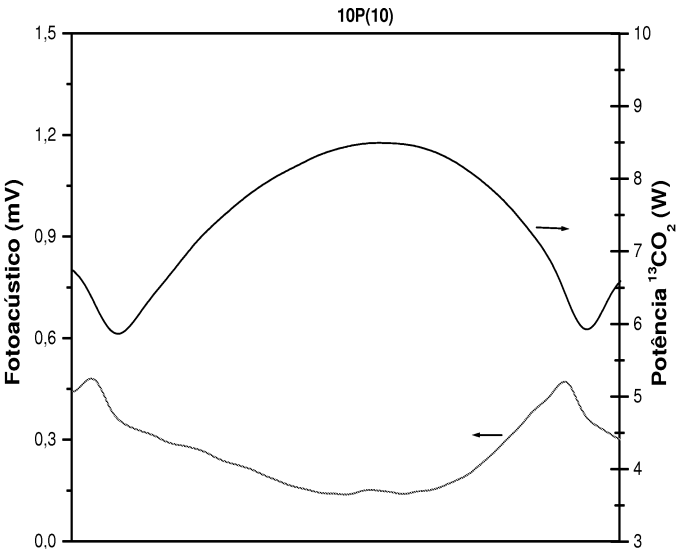
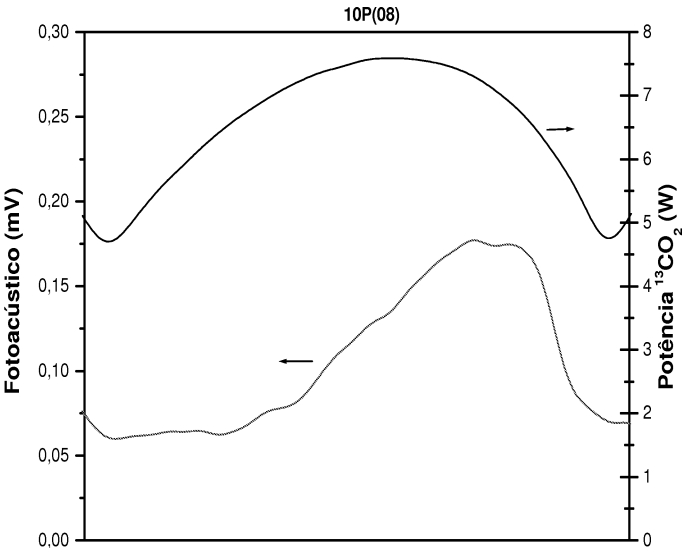


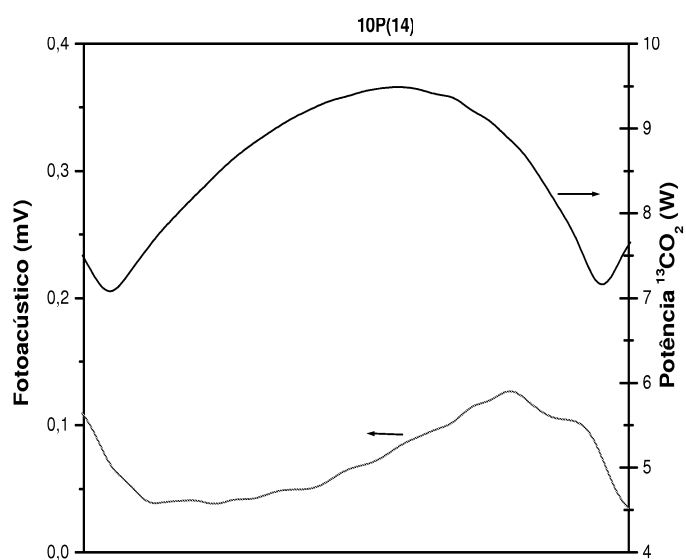
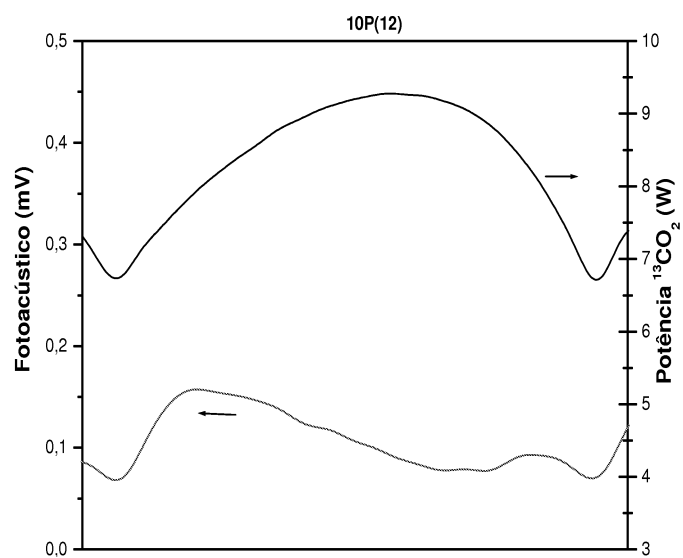
Apêndice G

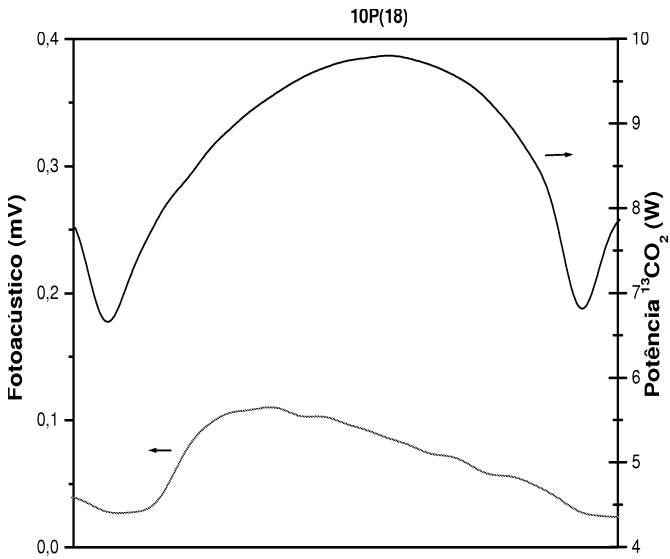
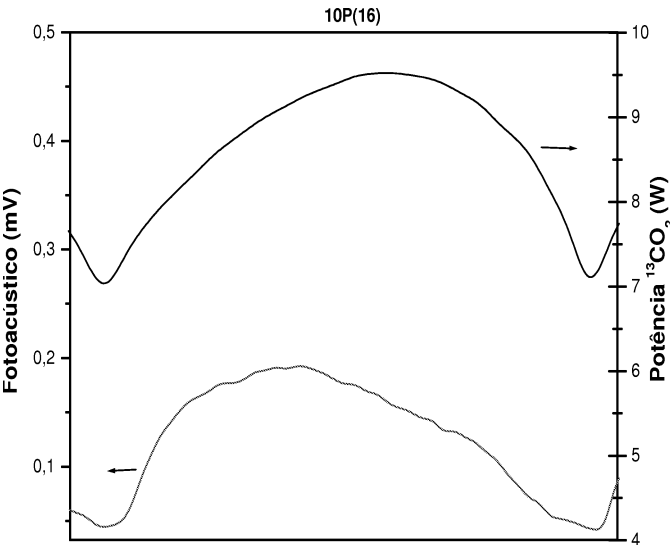
”ATLAS das Linhas de Emissão Laser THz e dos Espectros Fotoacústicos do Metanol $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$, BANDA 10P

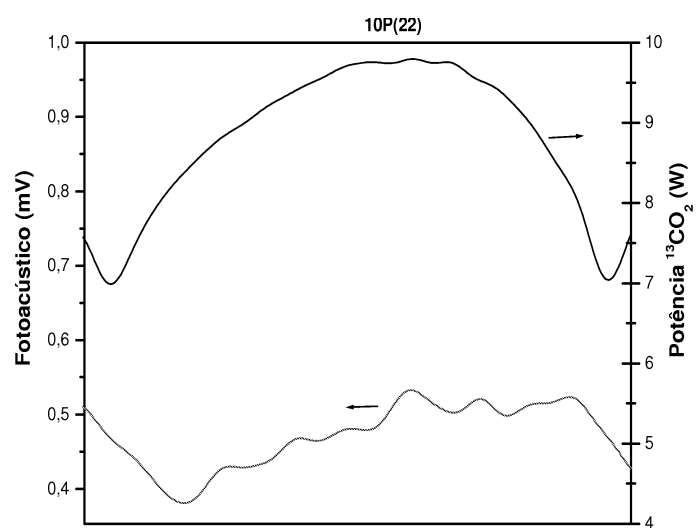
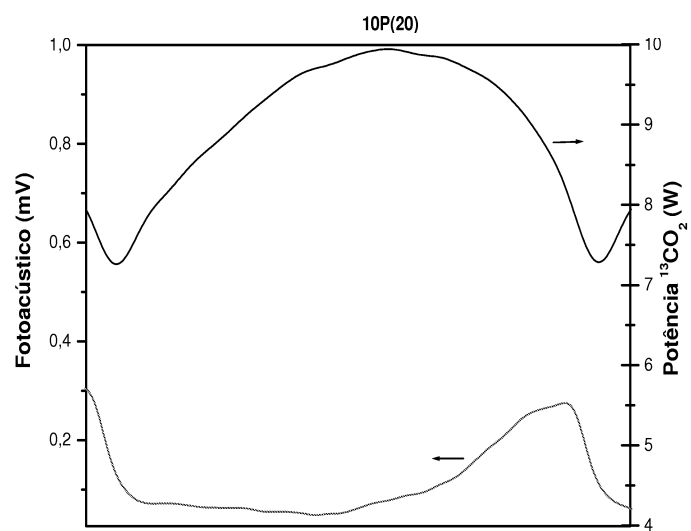
Devido a baixa intensidade de absorção para uma pressão de 200mTorr, as linhas de bombeio, 10P(10),10P(22), 10P(32) e 10P(34) tiveram seus sinais fotoacústicos registrados a uma pressão de 600mTorr.

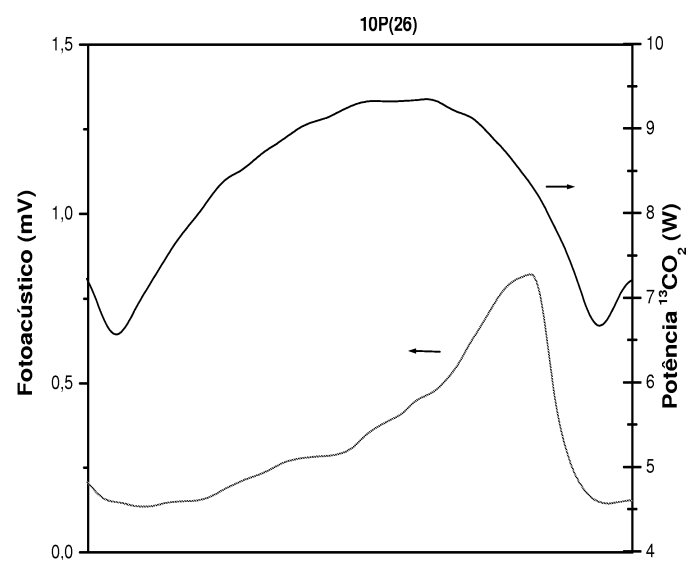
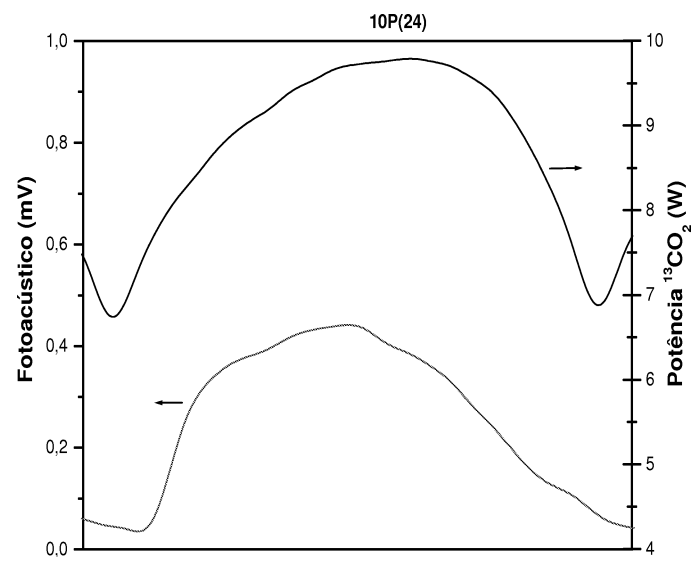


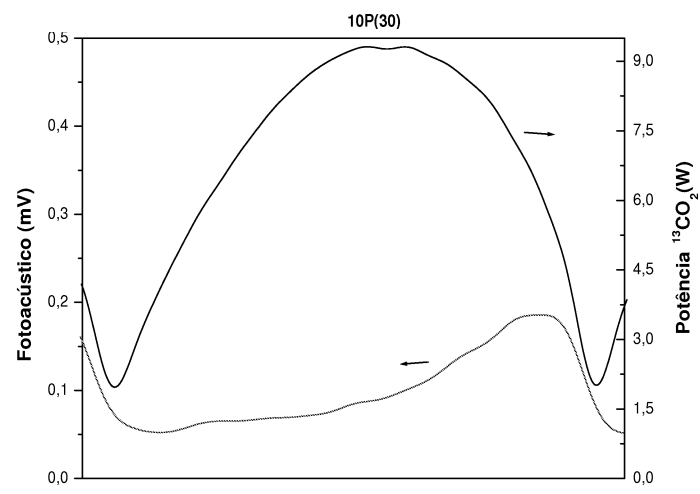
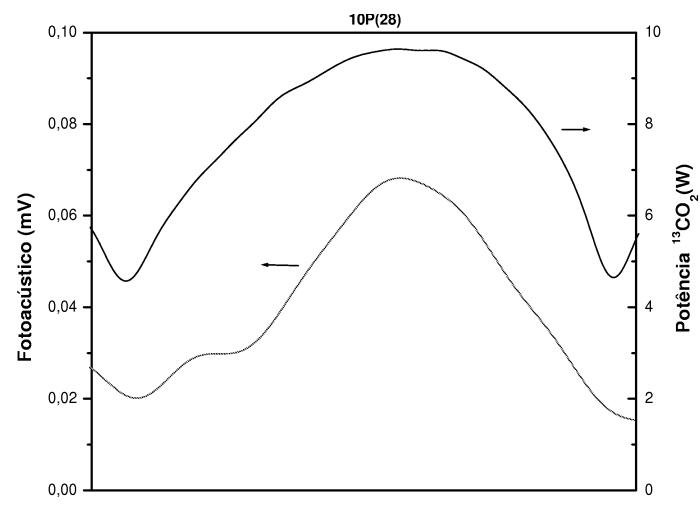


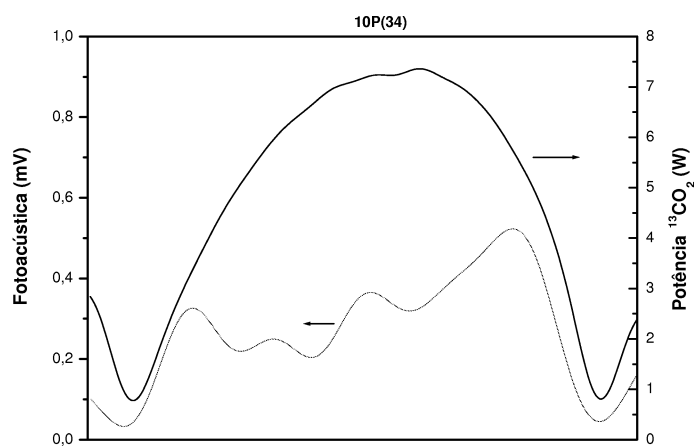
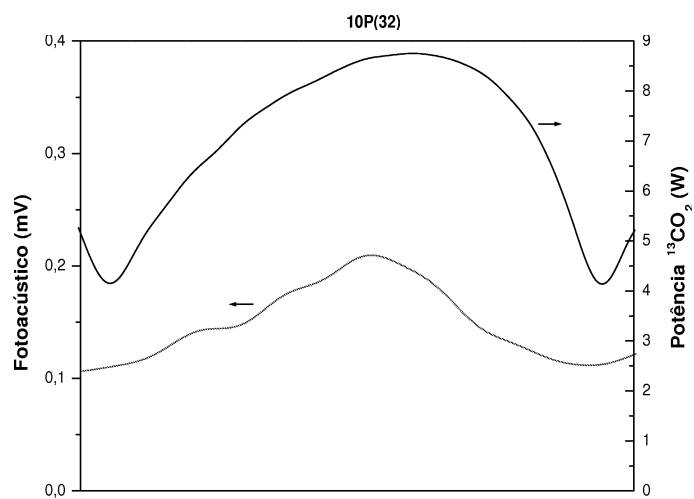








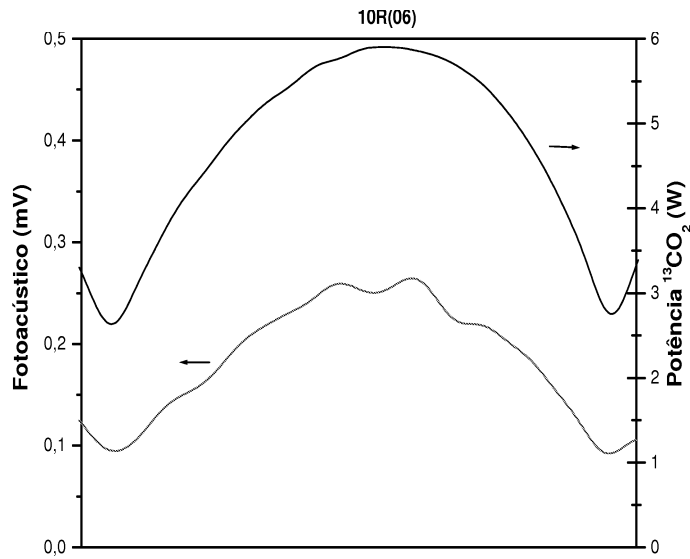
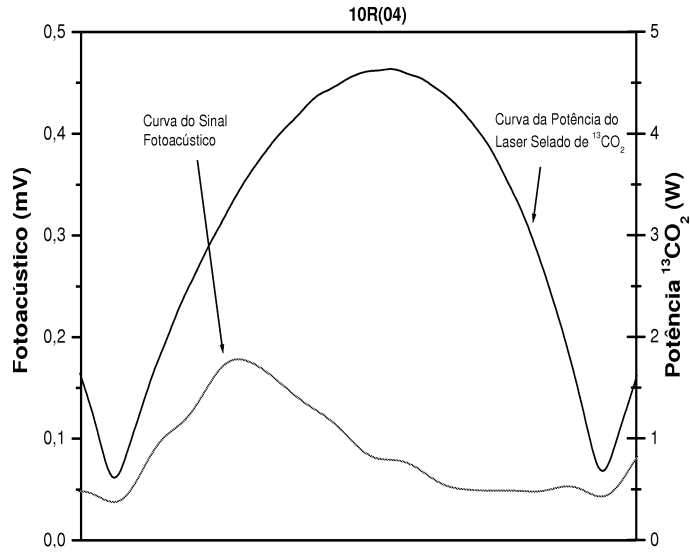


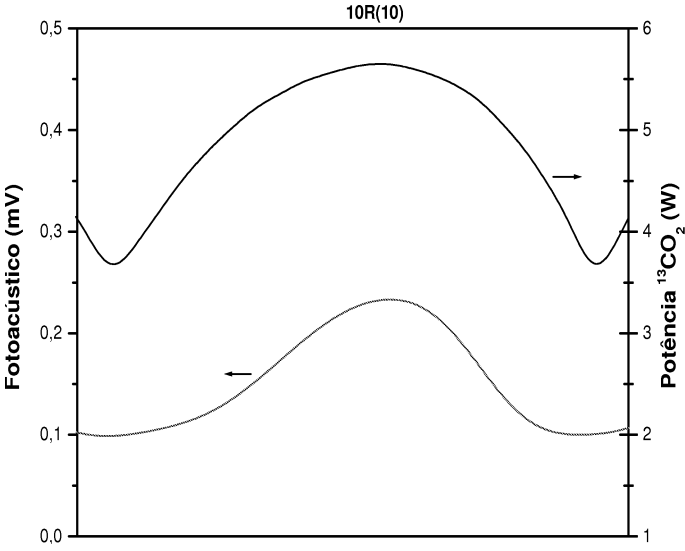
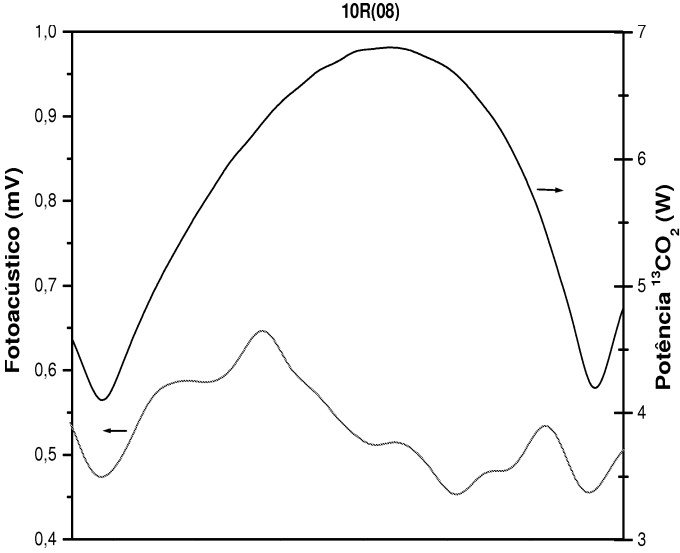


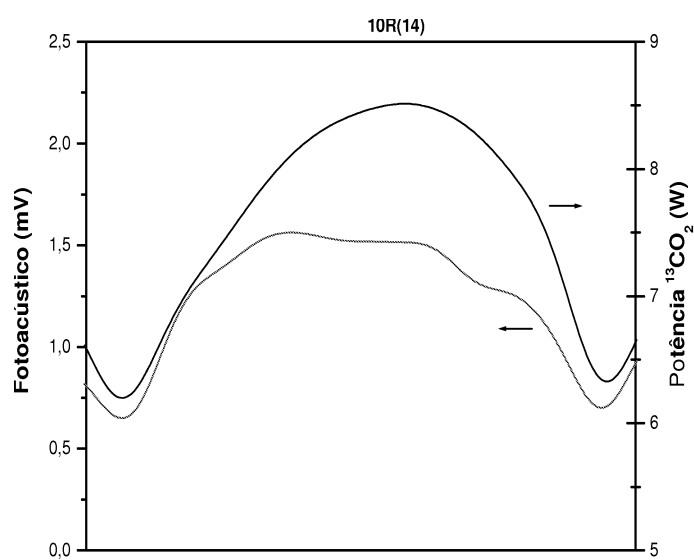
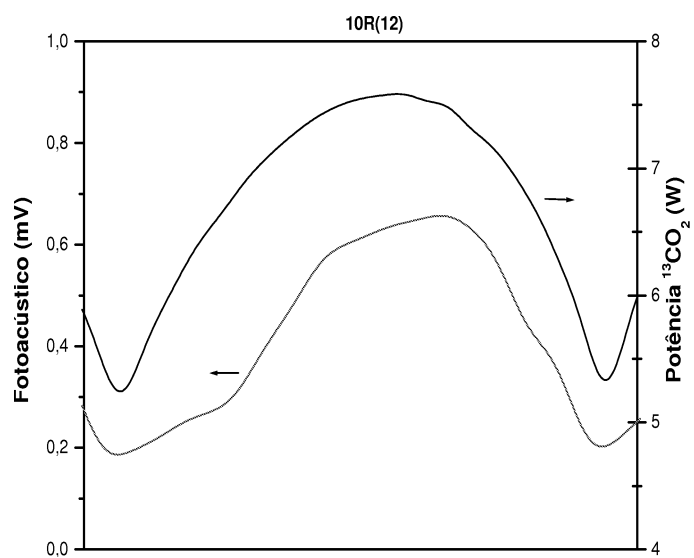
Apêndice H

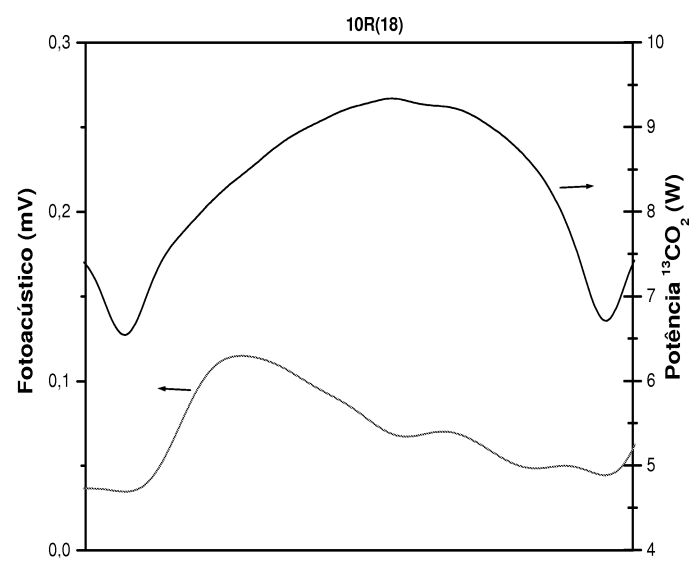
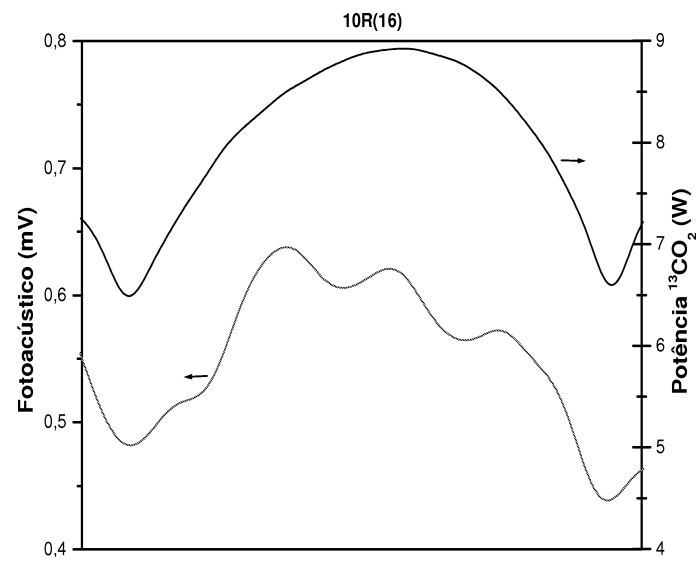
”ATLAS das Linhas de Emissão Laser THz e dos Espectros Fotoacústicos do Metanol $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$, BANDA 10R

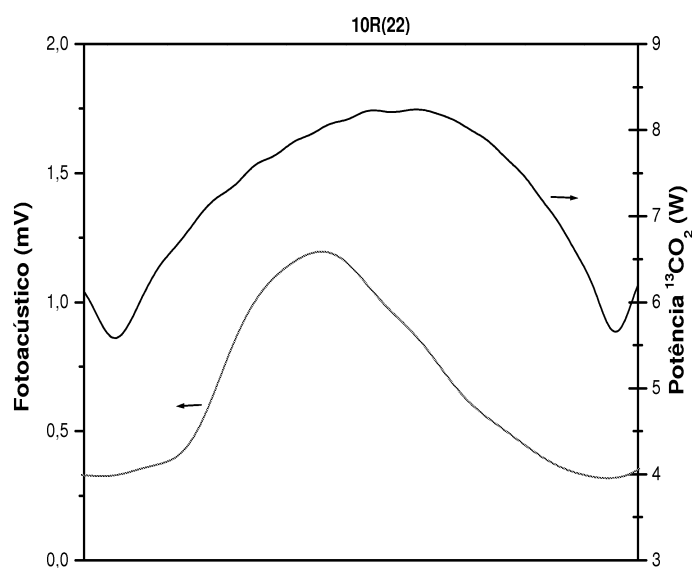
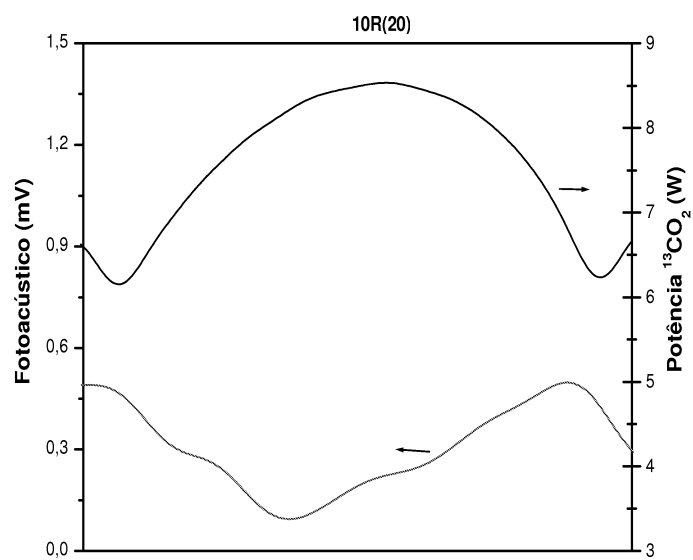
Todos os sinais fotoacústicos das bandas **10R** foram registrados a uma pressão de 200mTorr.

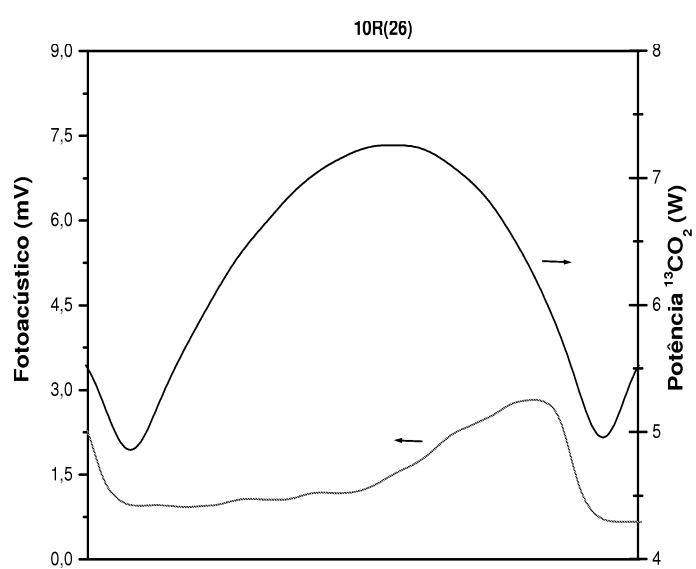
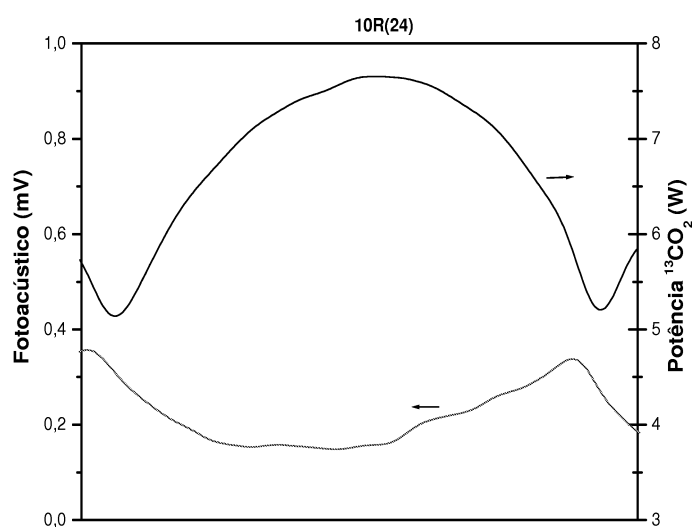


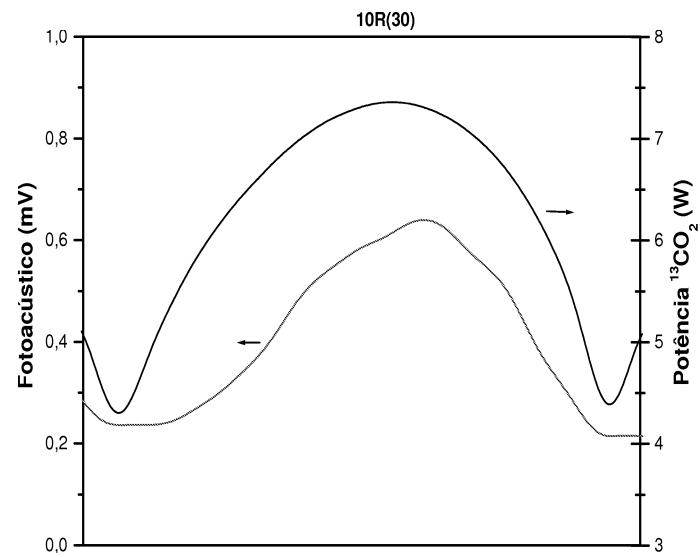
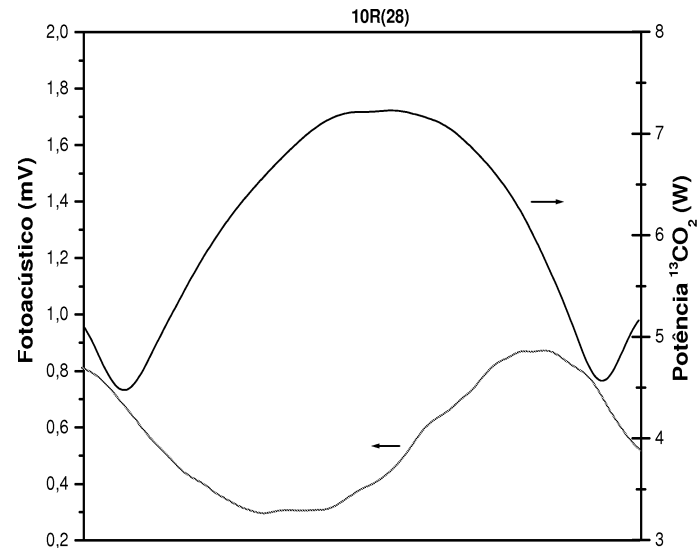


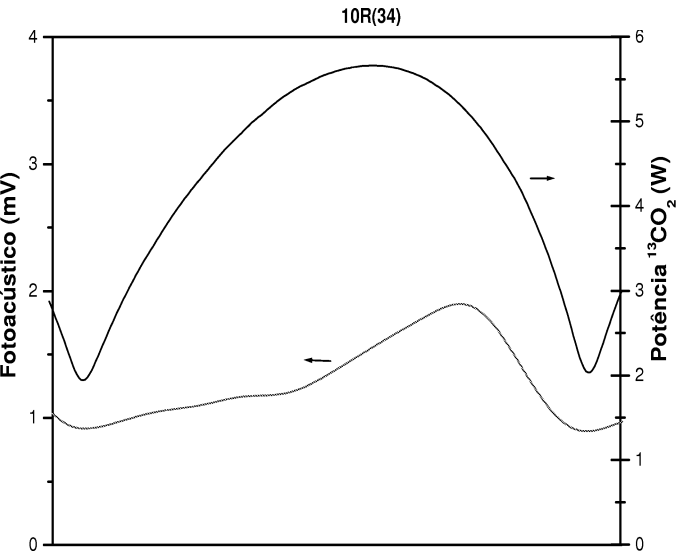
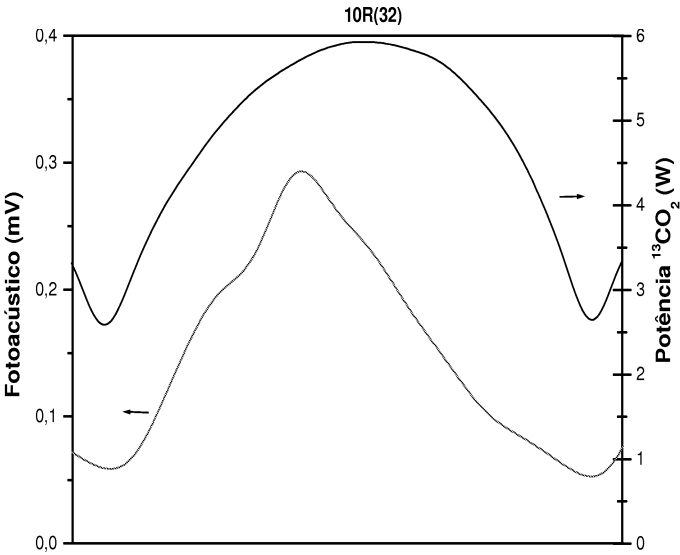


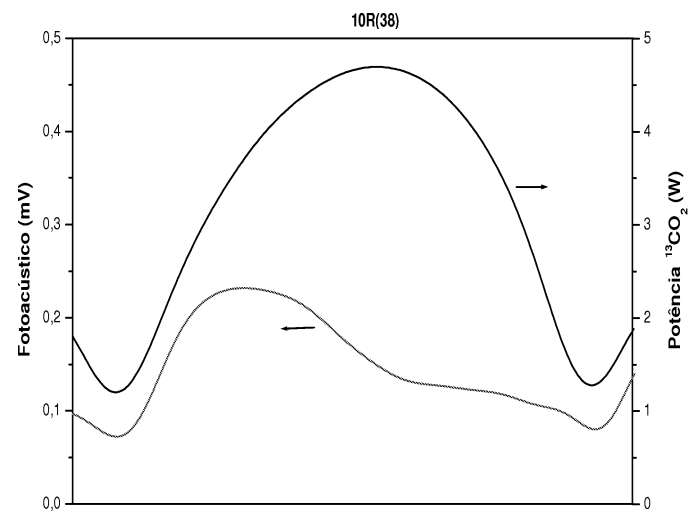
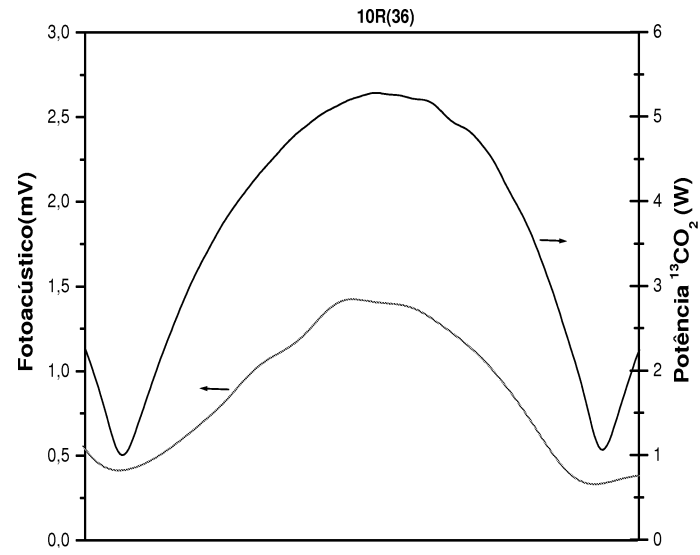












Apêndice I

CH₃OH OPTICALLY PUMPED BY A ¹³CO₂: NEW LASER LINES AND ASSIGNMENTS

L.F.L. COSTA¹
 J.C.S. MORAES^{2,✉}
 F.C. CRUZ¹
 R.C. VISCOVINI³
 D. PEREIRA¹

CH₃OH optically pumped by a ¹³CO₂ laser: new laser lines and assignments

¹ Instituto de Física “Gleb Wataghin”, State University of Campinas (UNICAMP),
 13083-970 Campinas, São Paulo, Brazil

² Depto de Física e Química, UNESP – Campus de Ilha Solteira, 15385-000 Ilha Solteira,
 São Paulo, Brazil

³ Depto de Ciências, State University of Maringá, 87360-000 Goioerê, Paraná, Brazil

Received: 12 July 2006/Revised version: 13 September 2006
 Published online: 22 November 2006 • © Springer-Verlag 2006

ABSTRACT We report 12 new THz (far-infrared) laser lines from methanol (CH₃OH), ranging from 58.1 μ m (5.2 THz) to 624.6 μ m (0.5 THz). A ¹³CO₂ laser of wide tunability (110 MHz) has been used for optical pumping, allowing access to previously unexplored spectral regions. Optoacoustic absorption spectra were used as a guide to search for new THz laser lines, which have been characterized in wavelength, polarization, offset, relative intensity, and optimum operation pressure. For 20 laser lines previously observed, we have measured the absorption offset with respect to the ¹³CO₂ laser line center.

PACS 33.20.Ea; 33.20.Vq; 33.80.-b

1 Introduction

The interest in powerful sources of electromagnetic radiation in the TeraHertz (THz) region (sometimes also identified as far infrared (FIR)) has been renewed due to new applications in imaging and medical sciences [1–4]. The optical pumping technique on polar molecules is one of the most important for generation of laser lines in this spectral region, with thousands of discrete emissions from 0.2 to 14 THz [5–9] observed until now. Methyl alcohol and its isotopomers are the most prolific sources of laser lines and the carbon dioxide (CO₂) laser is the most important laser for optical pumping. An accidental coincidence between CO₂ laser lines and molecular absorption is a rather stringent condition for THz laser emission. The use of isotopic forms of CO₂ lasers for optical pumping greatly increases the possibility of accidental coincidences, which can potentially lead to new laser emissions [10–12]. The main purpose of the present work has been a careful search for new laser lines in ¹²CH₃OH, optically pumped by a ¹³CO₂ laser. We have observed 12 new laser emissions ranging from 58.1 μ m (5.2 THz) to 624.6 μ m (0.5 THz), which have been characterized according to relative polarization, intensity, and optimum working pressure. For 20 laser lines previously observed [10, 11], we have measured the infrared absorption

offset with respect to the ¹³CO₂ laser line center. By a rovibrational theoretical analysis [13] we also propose the assignment of four THz laser lines.

2 Experimental setup and results

The main component of the experimental setup is a Fabry–Pérot (FP) laser cavity, filled with methanol vapor at controllable pressure. A commercial sample of CH₃OH with 99.9 at. % was used. For optical pumping we use a commercial sealed-off ¹³CO₂ tube in a homemade FP laser resonator, mounted on two aluminum blocks connected by invar rods and separated by 1.35 m. One block holds a grating (150 grooves/mm) used in a Littrow configuration to select the emission line, while the second block supports a ZnSe output mirror (90% reflectivity and 10 m radius of curvature) mounted on a PZT for fine frequency tuning. We use a high voltage power supply (25 kV, 10 mA) to operate the ¹³CO₂ laser in the cw regime. A cooling system maintains operation of the laser tube at –10 °C. Output powers of 10 W are typical for the lines with higher optical gain. Each ¹³CO₂ laser line can be continuously tuned by a frequency of 110 MHz. As the THz laser cavity we use a FP resonator as employed with success in previous works [14, 15]. It consists of an open structure 100 cm long and 7 cm in diameter, with two gold-coated spherical mirrors of 70 cm focal length at each end. One mirror has a near axial 2 mm hole, closed by a ZnSe window for the pump input. The second mirror is mounted on a micrometer screw used to tune the cavity into resonance with the THz transitions, and it is also used for wavelength measurements. The THz radiation is coupled out through a silicon window, using a gold coated elliptical mirror obtained by cutting a 6 mm diameter Pyrex rod at 45°. This mirror can be moved perpendicular to the cavity axis to optimize the output coupling at different wavelengths. The laser cavity is equipped with an internal electret microphone which detects an optoacoustic (OA) signal when a pump line coincides with an absorption transition of the molecular active medium [16].

The CH₃OH absorption spectrum obtained around each CO₂ pump line were the starting point for searching for THz laser lines. For the more intense OA signals, a systematic investigation was performed to observe and characterize 12 new THz laser lines. Table 1 summarizes all measurements. The

✉ Fax: +55-18-3742.4868, E-mail: joca@dfq.feis.unesp.br

Pump line	Laser line (μm)	Laser line (cm^{-1})	Offset (MHz)	Rel Pol	Press (Pa)	Rel Int	Obs.
13-9P(22)	331.7	30.15	$> +55$	//	11	M	new
	385.4	25.95	$> +55$	//	12	M	new
13-9P(20)	50.0	200.0	-55^*	//	21	M	[8]
	351.1	28.48	-55^*	//	20	VS	[8]
13-9P(18)	51.9	192.68	-5^*	$\perp$	40	M	[8]
	60.3	165.84	-5^*	//	35	M	[8]
	394.9	25.32	-5	$\perp$	31	W	new
13-9P(16)	119.7	83.54	-30^*	//	19	M	[8]
	148.0	67.57	-30^*	$\perp$	16	S	[8]
	200.9	49.78	-30^*	//	17	S	[8]
	354.2	28.23	-40	$\perp$	17	M	new
	624.6	16.01	-30	//	21	W	new
13-9P(14)	77.8	128.53	$+35^*$	$\perp$	27	M	[8]
	97.3	102.77	$+35^*$	//	20	W	[8]
	419.3	23.85	$+35^*$	//	32	M	[8]
13-9R(12)	124.7	80.19	$+5^*$	$\perp$	11	W	[8]
	145.0	68.97	$+5^*$	//	17	S	[8]
13-9R(14)	57.9	172.71	$+30$	//	23	S	new
	85.9	116.41	$+20^*$	//	27	M	[8]
13-9R(18)	126.6	78.99	$+20^*$	$\perp$	21	W	[8]
	177.0	56.50	$+20^*$	//	21	M	[8]
	212.2	47.12	$+20^*$	//	23	W	[8]
	313.1	31.94	$+30$	$\perp$	17	W	new
	448.3	22.31	$+20^*$	$\perp$	12	W	[8]
13-9R(22)	674.8	14.82	$+11^*$	$\perp$	20	S	[8]
13-9R(24)	69.8	143.27	-37	//	21	W	new
	75.2	132.98	-20	//	24	S	new
13-9R(26)	52.4	190.84	$+13^*$	$\perp$	23	W	[8]
	56.2	177.94	$+13^*$	//	23	M	[8]
	58.1	172.12	$+13$	$\perp$	19	W	new
	75.0	133.33	$+13$	$\perp$	29	M	new
13-10R(26)	133.5	74.9	-27^*	$\perp$	29	S	[8]
	297.9	33.5	-27^*	//	27	S	[8]
13-10P(26)	129.1	77.46	$+32$	$\perp$	23	W	new

TABLE 1 THz laser emission from CH_3OH . The offset of known lines (*) was measured in this work

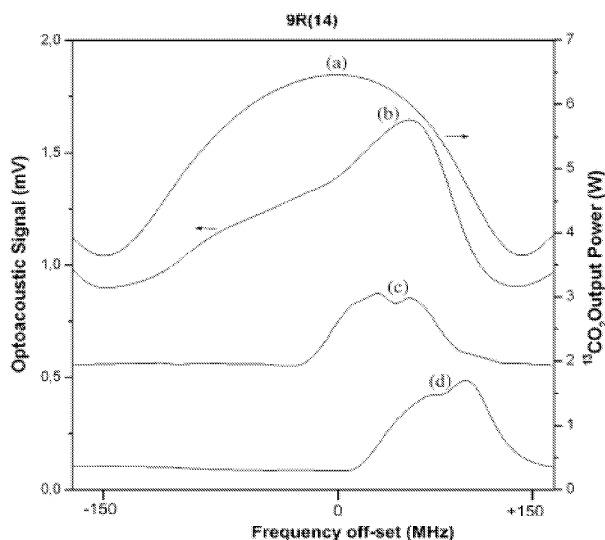


FIGURE 1 Optoacoustic (b) and THz laser line (c and d) curves of CH_3OH pumped by the 9R(14) $^{13}\text{CO}_2$ laser line (a). The THz laser lines, with transferred Lamb-Dips, have wavelengths and offsets of 85.9 μm , +20 MHz (c) and 57.9 μm , +30 MHz (d), respectively

wavelengths are in the range from 58.1 to 624.6 μm , with an uncertainty of $\pm 0.5 \mu\text{m}$ estimated from a calibration procedure against lines previously reported. The THz output power was detected using a Golay cell with a thin quartz window, transparent to radiation with wavelengths above 40 μm . The lines are classified as very strong (VS), strong (S), medium (M) or weak (W) according to the criteria used in [17]. The lines were also characterized by optimum working pressure, polarization relative to the pump line, and the infrared absorption offset frequency relative to the center of the CO_2 laser line. The transferred lamb-dip is used to obtain the absorption offset frequencies [18].

Figure 1 is an example of the search and characterization of new laser lines. It shows the output power curve of one CO_2 pump line, the simultaneously recorded OA curve and the THz emission curves, showing the transferred lamb-dip. Here two THz lines were found.

3 Laser lines assignments

The IR pump and THz laser line assignments given in this paper were based on a systematic investigation of high resolution Fourier transform (FT) absorption spectra in the FIR and IR regions by means of the Ritz program [19–23].

The program calculates the energy of each level involved in the assigned transitions directly from the Rydberg–Ritz combination principle. The simultaneous fit of all assigned transitions automatically forms and checks all possible closed transition loops, thus providing energy level values with an accuracy of the order of 10^{-4} cm⁻¹.

The usual energy-level $(n, K, J)^v\sigma$ notation [24] is employed here. The quantum number n denotes the torsional state, J is the total angular momentum, and K is its projection along the internal rotation axis. The quantum number v labels the vibrational state as $v = 0$ for the ground state and $v = \text{CO}$ for the excited C–O stretch state. The label σ stands for the symmetry species, A or E , common to the upper and lower levels of the transition.

Table 2 reports the assignments of three laser systems, where the THz emissions are ordered according to the corresponding CO₂ pump line. All the calculated wavenumbers for the pump and laser emission transitions are determined with an accuracy of 10^{-4} cm⁻¹. A support to our assignments is that the polarization rules are obeyed by all observed THz lines. All of the laser systems in Table 2 are discussed in the following.

13-9P(22): The diagram of Fig. 2 shows the energy levels and the transitions of this laser system. The dashed traces represent the IR (from A to F and P) and FIR (from a to f) absorption transitions observed in our FT spectrum and assigned by our systematic investigation. The wavenumbers of all transitions shown in the diagram are given in the figure caption. The bold dashed transition (P) is in good coincidence with the 9P22 + 55 MHz ¹³CO₂ emission line. The observed 331.7 and 385.4 μm laser lines, listed in Table 1, are denoted as L_a and L_b , respectively. The wavenumbers of the two laser transitions can be determined, for instance, as follows:

$$L_a = D - C = B - A = P + a + b - A,$$

$$L_b = B - c - F = D + a - c - F.$$

Independent combination loops automatically formed by the Ritz program led to the average values of 30.1338 and 25.9639 cm⁻¹, which are in agreement with measured wavenumbers. In particular, for this laser system, it is not predicted that the third transition of the triad that could occur between the $(0, -1, 19)^{\text{CO}}$ and $(0, 0, 19)^{\text{CO}}$ energy levels. The $(0, -1, 19)$ level has an energy which is 4.5670 cm⁻¹ smaller than the $(0, 0, 19)$ level.

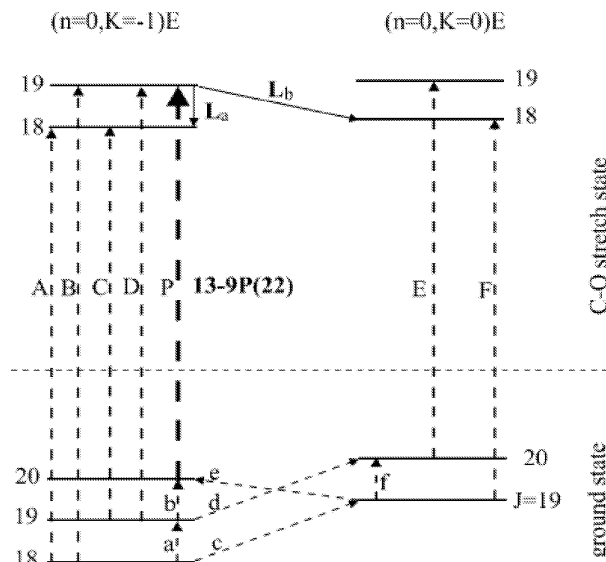


FIGURE 2 Laser system pumped by the 9P22 ¹³CO₂ pump line. The experimental THz laser wavenumbers are $L_a = 30.15$ and $L_b = 25.95$ cm⁻¹. The THz laser wavenumbers calculated by the Ritz program are $L_a = 30.1338$ and $L_b = 25.9639$ cm⁻¹. The IR (*capital letter*) and FIR (*small letter*) FT absorption transition wavenumbers (in cm⁻¹) are: $A = 1031.2245$, $B = 1061.3577$, $C = 1000.7346$, $D = 1030.8688$, $E = 998.4220$, $F = 1000.3376$, $P = 998.7918$, $a = 30.4893$, $b = 32.0767$, $c = 35.0562$, $d = 36.5274$, $e = 27.5096$, and $f = 31.9603$.

13-9P(16): Prior to the present work, three THz laser lines were known (119.7, 148, and 200.9 μm). The assignment of this laser system was proposed by Lees and collaborators [25, 26]. The pump line lies in the CH₃OH P branch, and was assigned to the absorption transition occurring between the $(1, -1, 11)^{\text{O}}E$ and $(1, -1, 10)^{\text{CO}}E$ energy levels. With this pump assignment, we can also explain the existence of the THz line observed by us at 16.01 cm⁻¹. This laser line corresponds to the $(1, -1, 10)^{\text{CO}} \rightarrow (1, -1, 9)^{\text{CO}}$ transition. We were not able to assign the new THz laser line at 354.2 μm .

13-9R(18): Petersen and Duxbury [8] observed the four THz laser lines and assigned three of them. From this proposed assignment, the Ritz program predicts a transition involving the $(1, -4, 14)^{\text{CO}}$ and $(1, -3, 15)^{\text{CO}}$ energy levels at

Pump line	Off-set (MHz)	Exp. pump (cm ⁻¹)	Pump assign. $(n, K, J)^v\sigma$	Calc. pump (cm ⁻¹)	Emiss. assign. $(n', K' J')^v$	Rel. Pol.	Exp. wav. (cm ⁻¹)	Calc. wav. (cm ⁻¹)	Obs.
13-9P22	+55	998.7901	$P(0, -1, 20)^{\text{O}}E$	998.7918	$(0, -1, 19)^{\text{CO}} \rightarrow (0, -1, 18)^{\text{CO}}$ $\rightarrow (0, 0, 18)^{\text{CO}}$	// //	30.15 25.95	30.1338 25.9639	new new
13-9P16	-30	1004.2788	$P(1, -1, 11)^{\text{O}}E$	1004.2791	$(1, -1, 10)^{\text{CO}} \rightarrow (1, -1, 9)^{\text{CO}}$ $\rightarrow (1, 0, 11)^{\text{CO}}$ $\rightarrow (1, 0, 10)^{\text{CO}}$ $\rightarrow (1, 0, 9)^{\text{CO}}$	// // $\perp$ //	16.01 49.78 67.57 83.54	16.0159 49.8535 67.3329 83.2250	new [22, 23] [22, 23] [22, 23]
13-9R18	+20	1031.1299	$Q(1, -4, 14)^{\text{O}}E$	1031.1303	$(1, -4, 14)^{\text{CO}} \rightarrow (1, -4, 13)^{\text{CO}}$ $\rightarrow (1, -3, 15)^{\text{CO}}$ $\rightarrow (1, -3, 14)^{\text{CO}}$ $\rightarrow (1, -3, 13)^{\text{CO}}$	$\perp$ $\perp$ // $\perp$	22.31 31.94 56.50 78.99	22.2583 32.4159 56.2310 78.4613	[8] new [8] [8]

TABLE 2 Assignments of CH₃OH THz laser lines

32.4159 cm^{-1} . The wavenumber of the observed THz laser line agrees with this prediction.

4 Conclusion

In this paper we performed a systematic investigation of the CH_3OH C–O stretch absorption band using a $^{13}\text{CO}_2$ laser as the pump source. We found and characterized twelve new THz laser lines with wavelengths between $58.1\text{ }\mu\text{m}$ (5.2 THz)– $624.6\text{ }\mu\text{m}$ (0.5 THz). For each line, the wavelength, offset, relative polarization, operation pressure and relative intensity were measured. The available data has been compared to a Ritz analysis of the high-resolution Fourier-transform absorption spectrum of CH_3OH , resulting in assignment for one system, and to the confirmation of two previously reported laser systems.

ACKNOWLEDGEMENTS The authors thank the Brazilian Agencies CNPq and FAPESP for financial support.

REFERENCES

- 1 I.S. Gregory, C. Baker, W.R. Tribe, I.V. Bradley, M.J. Evans, E.H. Linfield, A.G. Davies, M. Missous, *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-41**, 717 (2005)
- 2 T.K. Oostmann, P. Knobloch, M. Koch, S. Hoffmann, M. Breede, M. Hofmann, G. Hein, K. Pierz, M. Sperling, K. Donhuijsen, *Electron. Lett.* **37**, 1461 (2001)
- 3 M. Walther, P. Plochocka, B. Fischer, H. Helm, P.U. Jepsen, *Biopolymers* **67**, 310 (2002)
- 4 T. Yuan, J.Z. Xu, X.C. Zhang, *Infrared Phys.* **45**, 417 (2004)
- 5 K.J. Button, M. Inguscio, F. Strumia, *Optically Pumped Far-Infrared Lasers* (Plenum Press, New York, 1984), pp. 105–192
- 6 D. Pereira, J.C.S. Moraes, E.M. Telles, A. Scalabrin, F. Strumia, A. Moretti, G. Carelli, C.A. Massa, *Int. J. Infrared Milli.* **15**, 1 (1994)
- 7 S.C. Zerbetto, E.C.C. Vasconcellos, *Int. J. Infrared Milli.* **15**, 889 (1994)
- 8 F. Tang, J.O. Henningsen, *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-22**, 2084 (1986)
- 9 E.M. Telles, L.R. Zink, K.M. Evenson, *Int. J. Infrared Milli.* **20**, 741 (1999)
- 10 J.C. Petersen, G. Duxbury, *Appl. Phys. B* **27**, 19 (1982)
- 11 J.C. Petersen, G. Duxbury, *Appl. Phys. B* **34**, 17 (1984)
- 12 D. Pereira, A. Scalabrin, G.P. Galvo, K.M. Evenson, *Int. J. Infrared Milli.* **13**, 497 (1992)
- 13 G. Moruzzi, B.P. Winnewisser, M. Winnewisser, I. Mukhopadhyay, F. Strumia, *Microwave, Infrared and Laser Transitions of Methanol* (CRC Press, Boca Raton, 1995), pp. 7–52
- 14 L.F.L. Costa, F.C. Cruz, J.C.S. Moraes, D. Pereira, *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-40**, 946 (2004)
- 15 R.C. Viscovini, F.C. Cruz, D. Pereira, *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-41**, 694 (2005)
- 16 R.C. Viscovini, A. Scalabrin, D. Pereira, *Int. J. Infrared Milli.* **17**, 1821 (1996)
- 17 G. Carelli, N. Ioli, A. Moretti, D. Pereira, F. Strumia, *Appl. Phys. B* **44**, 111 (1987)
- 18 M. Inguscio, A. Moretti, F. Strumia, *Opt. Commun.* **30**, 355 (1979)
- 19 G. Moruzzi, F. Strumia, P. Carnesecchi, B. Carli, M. Carlotti, *Infrared Phys.* **29**, 47 (1989)
- 20 G. Moruzzi, P. Riminucci, F. Strumia, B. Carli, M. Carlotti, R.M. Lees, I. Mukhopadhyay, J.W.C. Johns, B.P. Winnewisser, M. Winnewisser, *J. Mol. Spectrosc.* **144**, 139 (1990)
- 21 G. Moruzzi, F. Strumia, P. Carnesecchi, R.M. Lees, I. Mukhopadhyay, J.W.C. Johns, *Infrared Phys.* **29**, 583 (1989)
- 22 G. Moruzzi, F. Strumia, J.C.S. Moraes, R.M. Lees, I. Mukhopadhyay, J.W.C. Johns, B.P. Winnewisser, M. Winnewisser, *J. Mol. Spectrosc.* **153**, 511 (1992)
- 23 N. Ioli, G. Moruzzi, P. Riminucci, F. Strumia, J.C.S. Moraes, B.P. Winnewisser, M. Winnewisser, *J. Mol. Spectrosc.* **171**, 130 (1995)
- 24 J.C.S. Moraes, D. Pereira, A. Scalabrin, G. Moruzzi, F. Strumia, B.P. Winnewisser, M. Winnewisser, I. Mukhopadhyay, P.K. Gupta, *J. Mol. Spectrosc.* **174**, 177 (1995)
- 25 R.M. Lees, I. Mukhopadhyay, J.W.C. Johns, *Opt. Commun.* **55**, 127 (1985)
- 26 I. Mukhopadhyay, R.M. Lees, J.W.C. Johns, *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-23**, 1378 (1987)

Apêndice J

INFRARED AND

FAR-INFRARED

SPECTROSCOPY OF $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$:

TERAHERTZ LASER LINES

AND ASSIGNMENTS

Available online at www.sciencedirect.com

Journal of Molecular Spectroscopy 241 (2007) 151–154

 Journal of
**MOLECULAR
 SPECTROSCOPY**
www.elsevier.com/locate/jms

Infrared and far-infrared spectroscopy of $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$: TeraHertz laser lines and assignments

L.F.L. Costa ^a, J.C.S. Moraes ^{b,*}, F.C. Cruz ^a, R.C. Viscovini ^c, D. Pereira ^a^a Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 13083-970 Campinas, São Paulo, Brazil^b Depto de Física e Química, Av. Brasil 56, UNESP—Campus de Ilha Solteira, 13385-000 Ilha Solteira, São Paulo, Brazil^c Depto de Ciências, Universidade Estadual de Maringá, 87360-900 Gotoerê, Paraná, Brazil

Received 3 November 2006

Available online 13 December 2006

Abstract

We use a $^{13}\text{CO}_2$ laser as optical pumping source to search for new THz laser lines generated from $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$. Nineteen new THz laser lines (also identified as far-infrared, FIR) ranging from 42.3 μm (7.1 THz) to 717.7 μm (0.42 THz) are reported. They are characterized in wavelength, offset, relative polarization, relative intensity, and optimum working pressure. We have assigned eight laser lines to specific rotational energy levels in the excited state associated with the C–O stretching mode.

© 2006 Elsevier Inc. All rights reserved.

Keywords: Assignments; $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$; Far-infrared lasers; TeraHertz lasers

1. Introduction

In 1970 methyl alcohol was one of the first molecules to be recognized as an efficient source to generate strong far-infrared (FIR) laser radiation when optically pumped by CO_2 lasers [1]. Since then, more than 1,500 laser lines ranging from 19 μm to 3 mm have been generated from the normal and the various isotopic substituted species of this molecule [2–5]. The basic reasons for this are: (1) the excellent overlap of the absorption C–O stretch vibrational mode of these molecules with the CO_2 laser lines; (2) the presence of one internal rotational degree of freedom; (3) the high permanent electric dipole moment components both parallel and perpendicular to the symmetry axis of the molecule. Besides the efficiency and the very large number of laser emissions, the majority of laser lines in the 30–150 μm region is mostly provided by methanol isotopomers. The accidental coincidence between CO_2 laser lines and a molecular absorption is the rather stringent

condition for THz laser emission. To minimize this limitation, several auxiliary techniques were used to increase the possibility of accidental coincidences which can potentially lead to new laser emissions: the use of waveguide CO_2 laser of wide tunability [6], of acoustooptic modulators and hybrid metal-dielectric waveguide cavity [7], the use of hot and sequential CO_2 laser lines [8] and the use of isotopic CO_2 lasers [9,10]. The renewed interest on powerful sources of electromagnetic radiation in the TeraHertz region for use in imaging and medicine [11,12] is a strong motivation to reinvestigate the $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ molecule using now for the first time a $^{13}\text{CO}_2$ laser as optical pump source. We have then observed 19 new laser emissions, ranging from 42.3 μm (7.1 THz) to 717.7 μm (0.42 THz), which have been characterized according to relative polarization, intensity, working pressure and infrared absorption offset relative to the $^{13}\text{CO}_2$ laser line center. The assignment of the FIR laser transitions of the methanol isotopomers is of particular interest both for better exploitation of optically pumped methanol lasers and for better spectroscopic understanding of the methanol molecule [13]. Therefore, from a theoretical roto-vibrational analysis we propose the assignment of eight laser lines.

* Corresponding author. Fax: +55 18 37424868.

E-mail address: joca@dfq.feis.unesp.br (J.C.S. Moraes).

2. Experimental apparatus and results

The experimental apparatus used to search for new FIR laser lines consists mainly of a Fabry–Perot laser cavity pumped by a $^{13}\text{CO}_2$ laser. A commercial sample of $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ with 90% purity was used. A commercial sealed-off $^{13}\text{CO}_2$ isotopic laser tube is used in a homemade Fabry–Perot laser resonator, mounted on two aluminum blocks connected by invar rods and separated by 1.35 m long. One block holds a grating (150 grooves/mm) used in Littrow configuration to select the emission line, while the second block supports a ZnSe output mirror (90% reflectivity and 10 m radius curvature) mounted on a PZT for fine frequency tuning. We use a high voltage power supply (25 kV, 10 mA) to operate the $^{13}\text{CO}_2$ laser in CW regime. A cooling system maintains operation of the laser tube at 10 °C. Output powers of 10 W and 110 MHz tuning range are typical for lines with higher optical gains. For the FIR cavity, we use a Fabry–Perot

open resonator employed in previous works [4,5]. It is 100-cm long and 7-cm in diameter, with and has two gold-coated glass spherical mirrors of 70-cm focal length at each end. One mirror has a 2 mm axial hole closed by a ZnSe window for the pump input. The second mirror is mounted on a precision screw to tune the cavity into resonance with the FIR transitions and for wavelength measurement. The FIR power is coupled out through a silicon window, using an elliptical mirror obtained by cutting at 45° a 6 mm diameter Pyrex rod with a gold coating. This mirror can be moved in the direction perpendicular to the cavity axis to optimize the output coupling at different wavelengths. This design of the cavity allows the observation of both short and long wavelengths, and the measurement of the relative polarization of FIR emission with respect to the $^{13}\text{CO}_2$ radiation. The laser cavity is equipped with an internal electric microphone which detects an optoacoustic signal (OA) when the pump line coincides with an absorption transition of the active medium.

The $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ absorption OA spectra obtained around each $^{13}\text{CO}_2$ pump line were the starting point of a systematic investigation to observe and characterize new FIR laser lines. As a result, 19 new FIR laser lines were found with wavelength values in the range between 42.3 and 717.7 μm . The FIR output power was detected using a Golay cell with a thin quartz window, transparent to radiation with wavelength above 40 μm . The lines were characterized by measuring the wavelength, intensity, relative polarization, optimum operating pressure, and the infrared absorption off-set frequency relative to the center of the $^{13}\text{CO}_2$ laser line. We determine the laser line wavelengths with an uncertainty of $\pm 0.5 \mu\text{m}$ [4], by recording the FIR laser power as function of cavity length excursion (5 mm typically). In intensity, the lines are characterized as very strong (VS), strong (S), medium (M) or weak (W). A VS line is expected to provide a power larger than 10 mW in

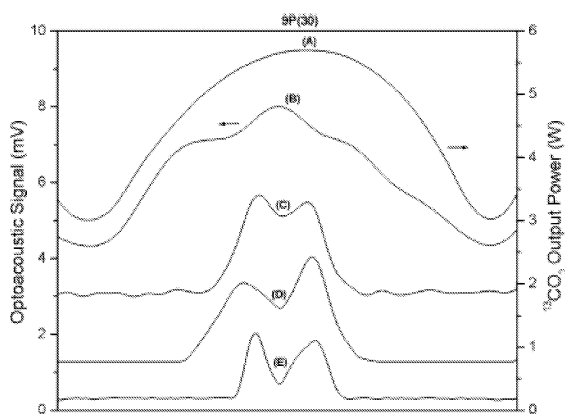


Fig. 1. (A) 9P(30) $^{13}\text{CO}_2$ laser line, (B) optoacoustic signal, (C), (D), (E) THz laser lines at 149.3, 218.3, and 460.4 μm , respectively.

Table 1
New FIR laser lines from $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$

Pump line	FIR line (μm)	FIR line (cm^{-1})	Offset (MHz)	Rel. pol.	Pres (Pa)	Rel. int.
13-9P(32)	171.6	58.28	−20		20	VS
	299.5	33.39	−20	⊥	20	M
	401.9	24.88	−20		17	M
13-9P(30)	149.3	66.98	−12		15	VS
	218.3	45.81	−12	⊥	20	S
	460.4	21.72	−12		17	S
13-9P(26)	113.9	87.80	−55		19	M
	148.2	67.48	−55	⊥	12	W
13-9P(22)	111.7	89.53	+55		19	M
13-9P(20)	42.3	236.41	+10		33	M
13-9P(16)	48.2	207.47	0	⊥	27	S
	717.7	13.93	0	⊥	27	M
13-9R(10)	49.1	203.67	+10	⊥	17	W
	62.1	161.03	+10	, ⊥	17	W
13-9R(20)	87.1	114.81	0		24	M
	713.2	14.02	0	⊥	24	W
13-9R(22)	49.7	201.21	+10	⊥	43	VS
	53.0	188.68	+15		48	VS
13-9R(28)	47.7	209.64	−15	⊥	23	M

a properly designed experimental apparatus, a S line a power in the 1–10 mW range, a M in the 0.1–1 mW and a W a power below to 0.1 mW [4]. The off-set was determined by the Lamb-Dip technique [14]. The absorption transition is saturated by the pump intensity usually employed when generating FIR laser emission and, as a consequence, a Lamb-Dip will be generated in the pump absorption if the laser pump frequency is tuned around the absorption center line. This dip is transferred to the FIR laser emission and is used to determine the absorption off-set. The off-set and relative polarization represent important data for the assignments. The relative polarization is // when $\Delta J_p + \Delta J_e = \text{even}$, and $\perp$ when $\Delta J_p + \Delta J_e = \text{odd}$, where ΔJ_p and ΔJ_e denote the change in J induced by the pump and the emission transitions, respectively. On the other hand, FIR laser lines associated to the same pump transition often occur in triads [15].

Fig. 1 exemplifies the search and characterization of new laser lines. It shows the output power gain curve of $^{13}\text{CO}_2$ pump line (A), the OA signal (B) recorded at 200 mTorr, and the FIR laser emission signals (from C to E) showing the transferred Lamb-Dip. Table 1 summarizes all measurements and data.

3. Assignments

The FIR laser line assignments were based on a systematic investigation of high-resolution Fourier transform (FT) absorption spectra in the FIR and IR regions by means of the “Ritz” program [16–18] and using spectroscopic data of the new FIR laser systems observed in this work. The “Ritz” program calculates the energy of each level involved in the assigned transitions directly from the Rydberg–Ritz combination principle. The simultaneous fit of all assigned transitions automatically forms and checks all possible closed transition loops, thus providing energy level values with an accuracy of the order of 10^{-4} cm^{-1} . The “Laseritz” program [19–21] was used to facilitate the assignment of the FIR laser lines.

The customary $(n, K, J)^v\sigma$ energy-level notation [17] is employed here. The quantum number n denotes the torsional state, J is the total angular momentum, and K is its projection along the internal rotation axis. The quantum number v labels the vibrational state as $v=0$ for ground state and $v=\text{CO}$ for the excited C–O stretch state. The label σ stands for the symmetry species, A or E, common to the upper and lower levels of the transition.

Table 2 reports the assignments of three laser systems, where the FIR laser emissions are sorted according to the corresponding CO_2 pump lines. Relative polarization and FIR wavenumber in brackets refer to predicted, but not yet observed FIR laser transition. The agreement between the calculated and experimental pump wavenumbers is good in all cases. For all FIR transitions the observed polarizations agrees with those predicted by our assignments.

The accuracy of our assignments can be shown through the diagram of the energy levels and the transitions of the

Table 2
New assignments of $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ FIR laser lines pumped by $^{13}\text{CO}_2$ laser emissions

Pump line	Offset (MHz)	Exp. pump (cm^{-1})	Pump assignment (n, K, J) $^v\sigma$	Calc. pump (cm^{-1})	Emiss. assign. (v', K', J') $^{v'}$	Rel. pol.	Exp. wav. (cm^{-1})	Calc. wav. (cm^{-1})
13-9P(32)	–20	989.0721	P(0,4,17) ^vE	989.0728	(0,4,16) $^{\text{CO}}$ $\rightarrow$ (0,4,15) $^{\text{CO}}$ $\rightarrow$ (0,3,16) $^{\text{CO}}$ $\rightarrow$ (0,3,15) $^{\text{CO}}$	// $\perp$ //	24.88 33.39 58.28	24.9097 33.3977 58.2866
13-9P(30)	–12	991.0711	P(1,5,15) ^vE	991.0711	(1,5,14) $^{\text{CO}}$ $\rightarrow$ (1,5,13) $^{\text{CO}}$ $\rightarrow$ (1,4,14) $^{\text{CO}}$ $\rightarrow$ (1,4,13) $^{\text{CO}}$	// $\perp$ //	21.72 45.81 66.98	21.7268 45.8299 67.5239
13-9P(26)	–55	994.9840	P(0,9,14) ^vA	994.9832	(0,9,13) $^{\text{CO}}$ $\rightarrow$ (0,9,12) $^{\text{CO}}$ $\rightarrow$ (0,8,13) $^{\text{CO}}$ $\rightarrow$ (0,8,12) $^{\text{CO}}$	// $\perp$ //	67.48 67.5986 87.80	[20,2019] 67.5986 87.8570

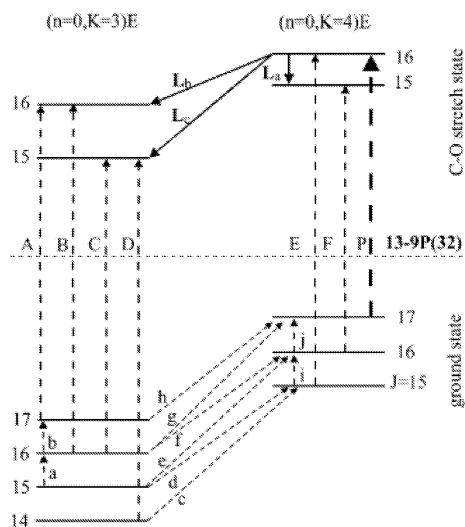


Fig. 2. Laser system pumped by $^{13}\text{CO}_2$ pump line 9P32. The experimental FIR laser wavenumbers are $L_a = 24.88$, $L_b = 33.39$, and $L_c = 58.28 \text{ cm}^{-1}$. The FIR laser wavenumbers calculated by Ritz program are $L_a = 24.9097$, $L_b = 33.3977$, and $L_c = 58.2866$. The IR (capital letter) and FIR (small letter) FT absorption transition wavenumbers (in cm^{-1}) are: $A = 989.2319$, $B = 1015.9985$, $C = 991.1081$, $D = 1039.9162$, $E = 1040.9772$, $F = 990.8992$, $P = 989.0710$, $a = 25.1911$, $b = 26.7654$, $c = 57.2258$, $d = 33.6090$, $e = 58.7770$, $f = 33.5859$, $g = 60.3236$, $h = 33.5582$, $i = 25.1684$, and $j = 26.7379$.

laser system excited by 13-9P32—20 MHz (Fig. 2). The dashed traces represent the IR (from A to F and P) and FIR (from a to j) absorption transitions observed and assigned in our FT spectrum. The wavenumbers of all transitions shown in the diagram are given in the figure caption. The bold dashed absorption transition (P) is in good coincidence with the 13-9P32—20 MHz $^{13}\text{CO}_2$ emission line. The observed 24.88 , 33.39 , and 58.28 cm^{-1} laser lines, listed in Table 1, are denoted as L_a , L_b , and L_c respectively. The wavenumbers of the three laser transitions can be determined, for instance, as follows:

$$L_a = P + j - F,$$

$$L_b = E + d - A - b - a,$$

$$L_c = E + c - D.$$

Independent combination loops automatically formed by the Ritz program led to the average values of 24.9097 , 33.3977 , and 58.2866 cm^{-1} , which are in agreement with measured wavenumbers.

The FIR laser lines associated with the 9P30 and 9P32 pump line fall into the familiar triade of energy rules, with $L_a + L_b \approx L_c$. The observation of three FIR laser lines satisfying polarization and energy rules of a triade and all combination loops definitely confirm the assignment for these two laser system. On the other hand, the assignment

for the 9P26 system would be confirmed after the observation of the predicted FIR laser line of $495 \mu\text{m}$.

4. Conclusion

The $^{13}\text{CO}_2$ laser has proved to be an efficient source for generating strong FIR laser lines from methanol vapor. Our investigation has led to the discovery of 19 new lines from the $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ molecule. They were characterized in wavelength, offset, relative polarization, relative intensity, and optimum working pressure. For eight of them we identified the energy levels involved in the FIR emission transitions using data of a systematic investigation of the $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ absorption spectra.

References

- [1] T.Y. Chang, T.J. Bridges, E.G. Burkhardt, *Appl. Phys. Lett.* 17 (1970) 249–251.
- [2] D. Pereira, J.C.S. Moraes, E.M. Telles, A. Scalabrin, F. Strumia, A. Moretti, G. Carelli, C.A. Massa, *Int. J. Infrared Millim. Waves* 15 (1994) 1–44.
- [3] S.C. Zerbetto, E.C.C. Vasconcellos, *Int. J. Infrared Millim. Waves* 15 (1994) 889–899.
- [4] L.F.L. Costa, F.C. Cruz, J.C.S. Moraes, D. Pereira, *IEEE J. Quantum Electron.* 40 (2004) 946–948.
- [5] R.C. Viscovini, F.C. Cruz, D. Pereira, *IEEE J. Quantum Electron.* 41 (2005) 694–696.
- [6] N. Ioli, G. Moruzzi, F. Strumia, *Lett. Nuovo Cimento* 28 (1980) 257; F. Strumia, N. Ioli, A. Moretti, in: N.B. Abraham, F.T. Arecchi, A. Mooradian, A. Sona (Eds.), *Physics of new laser sources*, NATO ASI Series, vol. 132, Plenum Press, New York, 1985.
- [7] G. Carelli, N. Ioli, A. Moretti, D. Pereira, F. Strumia, *Int. J. Infrared Millim. Waves* 12 (1991) 557–571.
- [8] A. Michele, G. Carelli, A. Moretti, F. Strumia, D. Pereira, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 37 (2004) 1979–1984.
- [9] J.C. Petersen, G. Duxbury, *Appl. Phys. B* 27 (1982) 19–25; J.C. Petersen, G. Duxbury, *Appl. Phys. B* 34 (1984) 17–21.
- [10] D. Pereira, A. Scalabrin, G.P. Galvão, K.M. Evenson, *Int. J. Infrared and Millim. Waves* 13 (1992) 497–506.
- [11] D.D. Arnone, C.M. Ciesla, M. Pepper, *Phys. World* 13 (2000) 35.
- [12] M. Walther, B. Fischer, M. Schall, H. Helm, P.U. Jepsen, *Chem. Phys. Lett.* 332 (2000) 389–395.
- [13] G. Moruzzi, B.P. Winniewisser, M. Winniewisser, I. Mukhopadhyay, F. Strumia, *Microwave, Infrared and Laser Transitions of Methanol*, CRC Press, New York, 1995.
- [14] M. Inguscio, A. Moretti, F. Strumia, *Opt. Commun.* 30 (1979) 355–360.
- [15] J.O. Henningsen, *Molecular spectroscopy by far infrared laser emission*, in: K.J. Button (Ed.), *Infrared and Millimeter Waves*, vol. 5, Academic Press, New York, 1982, pp. 29–128.
- [16] G. Moruzzi, L.H. Xu, R.M. Lees, B.P. Winniewisser, M. Winniewisser, *J. Mol. Spectrosc.* 167 (1994) 156–175.
- [17] J.C.S. Moraes, D. Pereira, A. Scalabrin, G. Moruzzi, F. Strumia, B.P. Winniewisser, M. Winniewisser, I. Mukhopadhyay, P.K. Gupta, *J. Mol. Spectrosc.* 174 (1995) 177–195.
- [18] J.C.S. Moraes, G. Moruzzi, F. Strumia, B.P. Winniewisser, *J. Mol. Spectrosc.* 234 (2005) 25–33.
- [19] A. Michele, G. Carelli, A. Moretti, G. Moruzzi, *Appl. Phys. B* 83 (2006) 495–497.
- [20] L.H. Xu, G. Moruzzi, *J. Mol. Spectrosc.* 204 (2000) 48–54.
- [21] J.C.S. Moraes, G. Carelli, A. Moretti, G. Moruzzi, F. Strumia, *J. Mol. Spectrosc.* 177 (1996) 302–306.