
Instituto de Física "Gleb Wataghin"
Universidade Estadual de Campinas

BOMBEAMENTO ÓPTICO COM LASERS DE $^{13}\text{CO}_2$: ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO FOTOACÚSTICA NO INFRAVERMELHO E DE EMISSÃO LASER NO TERAHERTZ

Dissertação de Mestrado apresentada por

ALEXANDER PÉREZ RAMÍREZ

Orientador

Prof. Dr. DANIEL PEREIRA

Este exemplar corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado defendida pelo aluno Alexander Pérez Ramírez e aprovada pela Comissão Julgadora.



Campinas SP, 1 de julho de 2010

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

P415b Perez Ramirez, Alexander
Bombeamento óptico com lasers de $^{13}\text{CO}_2$: espectroscopia de absorção fotoacústica no infravermelho e de emissão laser no Terahertz em isótopos de metanol / Alexander Perez Ramirez.
-- Campinas, SP : [s.n.], 2010.

Orientador: Daniel Pereira.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Bombeamento ótico. 2. Espectroscopia acústica – Ótica.
3. Lasers de Terahertz. 4. Metanol – Isótopos. I. Pereira, Daniel.
II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.

(vsv/ifgw)

- **Título em inglês:** Optical pumping with $^{13}\text{CO}_2$ lasers : infrared photoacoustic absorption spectroscopy and Terahertz laser emission in methanol isotopes
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 1. Optical pumping
 2. Acousto-optic spectroscopy
 3. Terahertz lasers
 4. Methanol isotopes
- **Área de Concentração:** Física Atômica e Molecular
- **Titulação:** Mestre em Física
- **Banca Examinadora:**

Prof. Daniel Pereira
Prof. Niklaus Ursus Wetter
Prof. Newton Cesário Frateschi
- **Data da Defesa:** 28-05-2010
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE
ALEXANDER PEREZ RAMIREZ – RA 079385 APRESENTADA E APROVADA AO
INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE
CAMPINAS, EM 28 / 05 / 2010.

COMISSÃO JULGADORA:

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

Prof. Dr. Niklaus Ursus Wetter – IPEN

Prof. Dr. Newton Cesário Frateschi - DFA/IFGW/UNICAMP

Agradecimentos

Agradeço ao Prof. Daniel Pereira pela oportunidade e confiança para a realização deste trabalho, onde a orientação e dedicação foram fundamentais para meu crescimento acadêmico e científico.

Agradeço especialmente ao meu amigo Ronaldo Viscovini pela enorme ajuda e dedicação neste trabalho e pela paciência de me ensinar.

Agradeço ao pessoal de nosso grupo, aos professores Luiz Araújo e Flávio Caldas, a todos os companheiros de grupo. Agradeço ao Joãozinho pela amizade, pelos serviços e apoio no laboratório.

Agradeço a ajuda e amizade que recebi durante estes dois anos de todos os meus colegas e amigos, com os quais partilhei muitos momentos. A minha mãe Clara Rosa e a meu irmão Andrés, pelo apoio e incentivo.

Agradeço a CAPES pelo apoio financeiro, a Unicamp e ao Brasil pela hospitalidade e por ter permitindo-me continuar com a minha formação.

Resumo

Neste trabalho duas cavidades laser seladas de $^{13}\text{CO}_2$ de diferente capacidade de sintonia (110MHz e 200MHz) foram montadas e caracterizadas para realizar estudos de espectroscopia de absorção fotoacústica no infravermelho (IV) e de emissão laser no infravermelho longínquo (IVL) mediante a técnica de bombeamento óptico de moléculas polares.

Utilizamos o modelo molecular vibro-roto-torcional para moléculas tipo metanol para assim entendermos as regras de seleção e de polarização envolvidas no bombeamento óptico para realizar os estudos de espectroscopia fotoacústica e a geração e caracterização de linhas laser IVL.

Medidas espectroscópicas de absorção fotoacústica de três isótopos do metanol, na fase gasosa, foram obtidas mediante o bombeamento óptico na banda de emissão 9P do laser de $^{13}\text{CO}_2$ com capacidade de sintonia de 110MHz. Os isótopos utilizados foram o $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$, CD_3OD e o $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$. Os espectros para o $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ são obtidos, até onde sabemos, pela primeira vez. Obtivemos um total de 36 espectros de absorção fotoacústica os quais serviram de orientação para conseguirmos, com o bombeamento destas moléculas, a geração de 7 linhas laser IVL, que foram caracterizadas quanto ao seu comprimento de onda, sua dessintonia, pressão ideal de operação, polaridade e intensidade relativas. Duas destas linhas obtidas são linhas novas. Já, os dados de polarização relativa e de dessintonia são novos, mesmo para as linhas já conhecidas.

Abstract

In this work two $^{13}\text{CO}_2$ sealed-off lasers cavities with different tuning range (110 MHz and 200MHz) were mounted and characterized to realize spectroscopy studies of infrared photoacoustic absorption and of far infrared (FIR) laser emission by the optical pumping technique of polar molecules.

We used the vibra-roto-torsional molecular model for like methanol molecules to understand the selection and polarization rules involved in the optical pumping to achieve the photoacoustic spectroscopic and the generation and characterization of FIR laser lines.

Spectroscopic measurements of photoacoustic absorption for three methanol isotopes, in gas phase, were obtained by the optical pumping with the 9P band of the $^{13}\text{CO}_2$ laser with 110MHz of tuning range. The isotopes used were $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$, CD_3OD e o $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$. The spectrums for the $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ are obtained, to our knowledge, by the first time. We have obtained a total of 36 photoacoustic absorption spectra which served as a guide to succeed, by the pumping of these molecules, generation of 7 FIR laser lines, which were characterized according to its wavelength, its offset, ideal pressure of operation, polarity and relative intensity. Two of these lines obtained are new lines. The relative polarization and offset data are new, even for the already known lines.

Sumário

INTRODUÇÃO	1
1 LASERS DE CO₂	4
1.1 Estrutura Roto-Vibracional do CO ₂	4
1.1.1 Modos normais de vibração	5
1.1.2 Rotação	7
1.2 Lasers de CO ₂	9
1.2.1 Transições nas bandas regulares do laser de CO ₂	9
1.2.2 Largura de linha e sintonização	12
1.3 Laser de ¹³ CO ₂ Selado	15
2 MOLÉCULA DE METANOL	21
2.1 O Metanol (CH ₃ OH)	21
2.2 Modelo Vibro-Roto-Torcional	22
2.2.1 Vibração	23
2.2.2 Rotação	27
2.2.3 Torção	31
2.2.4 Perturbação	34
2.3 Regras de Seleção e de Polarização	35
2.4 Bombeamento Óptico de Moléculas Polares	38
3 TÉCNICAS E ARANJOS EXPERIMENTAIS	41

SUMÁRIO

3.1	Bombeamento Óptico do $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$, CD_3OD e do $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$	41
3.2	O Laser IVL	44
3.3	A Montagem Experimental	46
3.4	Espectroscopia Fotoacústica	48
3.5	Geração e Caracterização de Laser IVL	51
4	RESULTADOS	56
4.1	Espectroscopia Fotoacústica	56
4.2	Linhas Laser IVL	59
5	CONCLUSÕES	62
A	"Atlas" dos bombeamentos do $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ na banda 9P	64
B	"Atlas" dos bombeamentos do CD_3OD na banda 9P	66
C	"Atlas" dos bombeamentos do $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ na banda 9P	75
D	Espectroscopia Fotoacústica com um laser curto de $^{13}\text{CO}_2$ de 200MHz de faixa espectral livre	84

Lista de Figuras

1.1	Molécula de CO ₂	4
1.2	Modos normais de vibração da molécula de CO ₂	5
1.3	Modos vibracionais de menor energia da molécula de CO ₂ . A ressonância de Fermi liga níveis de energia como indicado pelas linhas quebradas . . .	7
1.4	Rotação da molécula de CO ₂	7
1.5	Distribuição de Boltzmann para os valores de J [3]	8
1.6	Diagrama das transições das Bandas Regulares do laser de CO ₂	10
1.7	Exemplo de transições Roto-Vibracionais nas bandas regulares	11
1.8	Espectro de emissão das Bandas Regulares do laser de CO ₂ [2]	12
1.9	Ressonador do tipo Fabry-Perot	14
1.10	Espectro de emissão das bandas regulares de alguns dos isótopos do CO ₂	15
1.11	Esquema do Laser de ¹³ CO ₂ Sintonizável. Dependendo do ângulo α do . . .	17
1.12	Modo do laser pela varredura da tensão do PZT	17
1.13	Laser de ¹³ CO ₂ Selado construído	18
2.1	Estrutura tridimensional do Metanol	21
2.2	Estrutura molecular de equilíbrio do metanol	22
2.3	Modos de Vibração (a') da molécula de Metanol	24
2.4	Modos de Vibração (a'') da molécula de Metanol	25
2.5	Espectro a Transformada de Fourier de 700-3000cm ⁻¹ do ¹³ CD ₃ OD	26
2.6	Rotação da molécula de metanol como um pião simétrico	27
2.7	Espectro teórico das bandas rotacionais P, Q, e R do modo vibracional de . . .	31
2.8	Espectro experimental do o modo de estiramento CO do ¹³ CD ₃ OH obtido . . .	31

LISTA DE FIGURAS

2.9	Barreira de Potencial $V(\gamma)$. A tripla degenerescência esta associada	32
2.10	Transições permitidas de absorção e de emissão	37
3.1	Espectro experimental do modo de estiramento C-O do $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ obtido .	42
3.2	Espectro experimental do modo de estiramento C-O do $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ obtido .	42
3.3	Espectro experimental do o modo de estiramento C-O do CD_3OD obtido .	43
3.4	Esquema da cavidade Fabry-Perot onde ocorre a oscilação Laser IVL	45
3.5	Fotografia da cavidade Fabry-Perot	46
3.6	Montagem Experimental	47
3.7	Arranjo experimental do sistema fotoacústico	49
3.8	Espectro de absorção fotoacústica do CD_3OD (curva azul) junto com a curva	51
3.9	A) Emissão laser IVL de $310.4\mu\text{m}$ do CD_3OD	52
4.1	Bombeamento Óptico do $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ com a Linha 9P(16)	58
A.1	Bombeamento Óptico do $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ com a Linha 9P(16) do Laser $^{13}\text{CO}_2$.	64
A.2	Bombeamento Óptico do $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ com a linha 9P(18) do Laser $^{13}\text{CO}_2$. A) Linha THz $149.8\mu\text{m}$ com Off-set -27 MHz. B) Linha THz $228,2\mu\text{m}$ com Off-set -27 MHz.	65
A.3	Bombeamento Óptico do $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ com a Linha 9P(20) do Laser $^{13}\text{CO}_2$. .	65
B.1	Bombeamento Óptico do CD_3OD com a linha 9P(8) do Laser $^{13}\text{CO}_2$	66
B.2	Bombeamento Óptico do CD_3OD com a linha 9P(10) do Laser $^{13}\text{CO}_2$	67
B.3	Bombeamento Óptico do CD_3OD com a linha 9P(12) do Laser $^{13}\text{CO}_2$. A) Linha THz $181.9\mu\text{m}$ com Off-set -27.5MHz.	67
B.4	Bombeamento Óptico do CD_3OD com a linha 9P(14) do Laser $^{13}\text{CO}_2$. A) Linha THz $198.1\mu\text{m}$ com Off-set -16.5MHz.	68
B.5	Bombeamento Óptico do CD_3OD com a linha 9P(16) do Laser $^{13}\text{CO}_2$. A) Linha THz $310.4\mu\text{m}$ com Off-set 29.7MHz.	68
B.6	Bombeamento Óptico do CD_3OD com a linha 9P(18) do Laser $^{13}\text{CO}_2$. A) Linha THz $376.4\mu\text{m}$ com Off-set 22.7MHz.	69
B.7	Bombeamento Óptico do CD_3OD com a linha 9P(20) do Laser $^{13}\text{CO}_2$	69
B.8	Bombeamento Óptico do CD_3OD com a linha 9P(22) do Laser $^{13}\text{CO}_2$	70

LISTA DE FIGURAS

B.9	Bombeamento Óptico do CD ₃ OD com a linha 9P(24) do Laser ¹³ CO ₂	70
B.10	Bombeamento Óptico do CD ₃ OD com a linha 9P(26) do Laser ¹³ CO ₂	71
B.11	Bombeamento Óptico do CD ₃ OD com a linha 9P(28) do Laser ¹³ CO ₂	71
B.12	Bombeamento Óptico do CD ₃ OD com a linha 9P(30) do Laser ¹³ CO ₂	72
B.13	Bombeamento Óptico do CD ₃ OD com a linha 9P(32) do Laser ¹³ CO ₂	72
B.14	Bombeamento Óptico do CD ₃ OD com a linha 9P(34) do Laser ¹³ CO ₂	73
B.15	Bombeamento Óptico do CD ₃ OD com a linha 9P(36) do Laser ¹³ CO ₂	73
B.16	Bombeamento Óptico do CD ₃ OD com a linha 9P(38) do Laser ¹³ CO ₂	74
B.17	Bombeamento Óptico do CD ₃ OD com a linha 9P(40) do Laser ¹³ CO ₂	74
C.1	Bombeamento Óptico do ¹³ CD ₃ OD com a linha 9P(8) do Laser ¹³ CO ₂ . . .	75
C.2	Bombeamento Óptico do ¹³ CD ₃ OD com a linha 9P(10) do Laser ¹³ CO ₂ . .	76
C.3	Bombeamento Óptico do ¹³ CD ₃ OD com a linha 9P(12) do Laser ¹³ CO ₂ . .	76
C.4	Bombeamento Óptico do ¹³ CD ₃ OD com a linha 9P(14) do Laser ¹³ CO ₂ . .	77
C.5	Bombeamento Óptico do ¹³ CD ₃ OD com a linha 9P(16) do Laser ¹³ CO ₂ . .	77
C.6	Bombeamento Óptico do ¹³ CD ₃ OD com a linha 9P(18) do Laser ¹³ CO ₂ . .	78
C.7	Bombeamento Óptico do ¹³ CD ₃ OD com a linha 9P(20) do Laser ¹³ CO ₂ . .	78
C.8	Bombeamento Óptico do ¹³ CD ₃ OD com a linha 9P(22) do Laser ¹³ CO ₂ . .	79
C.9	Bombeamento Óptico do ¹³ CD ₃ OD com a linha 9P(24) do Laser ¹³ CO ₂ . .	79
C.10	Bombeamento Óptico do ¹³ CD ₃ OD com a linha 9P(26) do Laser ¹³ CO ₂ . .	80
C.11	Bombeamento Óptico do ¹³ CD ₃ OD com a linha 9P(28) do Laser ¹³ CO ₂ . .	80
C.12	Bombeamento Óptico do ¹³ CD ₃ OD com a linha 9P(30) do Laser ¹³ CO ₂ . .	81
C.13	Bombeamento Óptico do ¹³ CD ₃ OD com a linha 9P(32) do Laser ¹³ CO ₂ . .	81
C.14	Bombeamento Óptico do ¹³ CD ₃ OD com a linha 9P(34) do Laser ¹³ CO ₂ . .	82
C.15	Bombeamento Óptico do ¹³ CD ₃ OD com a linha 9P(36) do Laser ¹³ CO ₂ . .	82
C.16	Bombeamento Óptico do ¹³ CD ₃ OD com a linha 9P(38) do Laser ¹³ CO ₂ . .	83
D.1	Espectro Fotoacústico do CH ₃ OH bombeado	85
D.2	Bombeamento Óptico do CH ₃ OH com a Linha 10R(26) do Laser ¹³ CO ₂ curto	86

LISTA DE FIGURAS

D.3 Bombeamento Óptico do CH₃OH com a Linha 10R(28) do Laser ¹³CO₂ curto 86

INTRODUÇÃO

Os lasers tem-se consolidado como uma das ferramentas mais importantes no mundo moderno com diferentes aplicações na indústria, na medicina, nas comunicações ópticas, na metrologia e principalmente nas investigações científicas. É por isto que a física de lasers ocupa uma posição de grande relevância a nível mundial, tanto na pesquisa básica quanto aplicada. Devido a sua capacidade de sintonização em frequência junto com seus altos graus de coerência e de pureza espectral os lasers são, particularmente, amplamente usados na espectroscopia e no bombeamento óptico.

Após a sua descoberta, no início da década dos 60, os lasers permitiram um grande desenvolvimento na espectroscopia, e esta por sua vez teve um papel determinante no desenvolvimento da física e na nossa compreensão da estrutura de átomos e de moléculas. Varias técnicas espectroscópicas decorrem da característica de que a alta intensidade dos lasers pode modificar as populações dos níveis atômicos ou moleculares, permitindo novas classes de fenômenos para investigar.

A geração de novas fontes de radiação laser na região de TeraHertz (ou região IVL), com comprimentos de ondas de dezenas a milhares de μm , ganhou um grande interesse pelas suas possíveis aplicações em estudos de espectroscopia atômica e molecular, em física da matéria condensada e da atmosfera; que muitas vezes necessitam de linhas com novos comprimentos de ondas. Devido que a principal característica da radiação de THz é que ela consegue penetrar profundamente uma grande variedade de materiais orgânicos sem os danos associados à radiação ionizante (tais como raios-X), grande parte do recente interesse nesta região espectral se encontra na suas potenciais aplicações na medicina, biologia e em imagem onde permite uma resolução espacial sub-milimétrica.

À medida que as aplicações são desenvolvidas, novas fontes de radiação são requeridas. Muitas técnicas têm sido investigadas para produzir radiação de THz em modo contínuo, como por exemplo, usando *photomixing* de lasers de infravermelho próximo

(NIR) num *photomixer* de arseneto de gálio, crescido a baixas temperaturas e fabricado com um padrão de antena adequada. *Backward-wave oscillators* (BWOs) são tubos de elétrons que podem ser usados para gerar uma saída sintonizável no final da região THz, no entanto, exigem um campo magnético altamente homogêneo de cerca de 10kG. Um grande avanço foram os lasers semicondutores de cascata quântica, capazes de trabalhar em comprimentos de onda no regime dos 4.4THz. Estes lasers são feitos desde até 1500 camadas alternadas (ou fases) de arseneto de gálio e arseneto de gálio alumínio, e tem produzido até alguns mW de potência. Estes lasers atualmente trabalham em apenas alguns poucos Kelvins, mas, no futuro, poderiam tornar-se numa importante fonte de sistemas de THz comerciais.

Em particular, a técnica de bombeamento óptico em moléculas polares para a geração de radiação laser no THz, continua sendo uma das mais eficientes com milhares de transições observadas e caracterizadas, permitindo trabalhar com frequências discretas em modo contínuo, variando de menos de 300GHz ($1,0 \mu\text{m}$) até mais de 10 THz ($30\mu\text{m}$). Os lasers de CO_2 se constituem na mais poderosa ferramenta utilizada como fonte de bombeamento óptico sendo responsável por uma grande porcentagem das linhas laser obtidas a partir de 1970, e o metanol e seus isótopos se constituem nas mais eficientes moléculas usadas como meio ativo para estas transições laser no THz.

A principal limitação da técnica é a coincidência acidental entre uma transição roto-vibracional de absorção da molécula laser ativa e a de emissão de uma transição laser de bombeamento. Para minimizar esta limitação varias técnicas são adotadas tais como: uso de lasers de CO_2 de grande largura de linha (operação em guias de onda e de alta pressão), lasers de CO_2 operando nas bandas quentes e sequenciais, uso de moduladores acustoópticos para ampliação da capacidade de sintonia e uso de laser com mudanças isotópicas. Assim mesmo quanto à moléculas do meio ativo, diferentes espécies isotópicas de metanol são usadas.

Neste trabalho estudaremos os lasers de CO_2 , suas aplicações no bombeamento óptico de moléculas polares para estudos de absorção fotoacústica e geração e caracterização laser no THz.

Usaremos um laser de CO_2 isotopado com a molécula ^{13}C para o bombeamento óptico dos isótopos $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$, CD_3OD e o $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$, procurando as transições de absorção de radiação infravermelha destas moléculas através da espectroscopia fotoacústica. Utilizando a localização das linhas de absorção como guias, tentaremos induzir pelo

bombeamento óptico a geração de radiação laser no THz por estes isótopos, e as novas linhas laser THz serão caracterizadas quanto a comprimento de onda, pressão molecular e intensidade de emissão ótima, polarização e a frequência de absorção em que ocorre a emissão laser por meio da espectroscopia de absorção saturada.

Organização da Tese

Esta Tese foi organizada em 4 capítulos, e no final, apresentamos 3 apêndices contendo os espectros de absorção fotoacústica junto com as linhas laser IVL:

Capítulo I - LASERS DE CO₂: fazemos uma introdução ao funcionamento dos lasers de CO₂. No final, relatamos a montagem e caracterização da cavidade laser selada de ¹³CO₃.

Capítulo II - MOLÉCULA DE METANOL: descrevemos as características das moléculas de metanol. Abordando o modelo molecular vibro-roto-torcional para os níveis de energia da molécula, discorreremos sobre as regras de seleção e de polarização que definem as possíveis transições laser IVL e sobre a técnica de bombeamento óptico nas moléculas tipo metanol.

Capítulo III - TÉCNICAS E ARANJOS EXPERIMENTAIS: trataremos do bombeamento óptico das moléculas ¹³CD₃OH, CD₃OD e do ¹³CD₃OD. Trataremos também da espectroscopia fotoacústica e da geração e caracterização de laser IVL, e veremos a montagem experimental usada.

Capítulo IV - RESULTADOS: é dedicado à apresentação dos resultados experimentais, onde discorreremos sobre a análise nos espectros de absorção fotoacústica e reportaremos as linhas de emissão laser IVL dos isótopos do metanol usados, quanto bombeados pelo laser de ¹³CO₂.

CAPÍTULO 1

LASERS DE CO₂

Neste capítulo apresentaremos aspectos relativos à molécula de Dióxido de Carbono (CO₂) e os princípios físicos do funcionamento dos lasers de CO₂. Em seguinte, descrevemos a montagem e caracterização do **Laser de ¹³CO₂ Selado**, laser a ser utilizado neste trabalho no bombeamento óptico das moléculas ¹³CD₃OH, CD₃OD e ¹³CD₃OD.

1.1 Estrutura Roto-Vibracional do CO₂

O CO₂ é uma molécula triatômica linear centrada no átomo de carbono, com um eixo de simetria ao longo dos núcleos e simetria plana perpendicular a este eixo, conforme mostrado na Figura 1.1 [1].

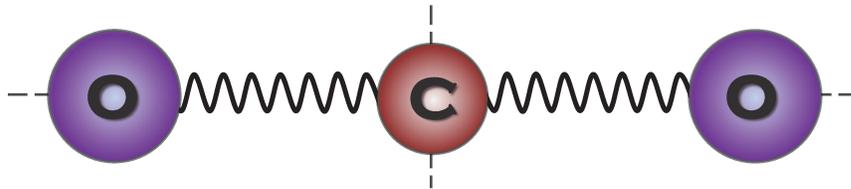


Figura 1.1: Molécula de CO₂

O conhecimento da estrutura de níveis de energia da molécula de CO₂ é essencial para o entendimento do seu processo de emissão laser. Os comprimentos de onda da emissão do laser são determinados principalmente pelos níveis de energia rotacionais e vibracionais da molécula de CO₂. Este modelo de espectro é conhecido como Modelo Roto-Vibracional. A seguir estudaremos cada um dos termos deste modelo separadamente.

1.1.1 Modos normais de vibração

Para determinar o número de modos normais de vibração de uma molécula (N) precisamos conhecer o número total $3n$ de coordenadas para descrever o movimento relativo dos átomos na molécula (onde n é o número de átomos). Como estamos interessados nas vibrações da molécula o movimento translacional do sistema e a rotação da molécula como um todo não interessam. Estes graus de liberdade translacional e rotacional são descritos pelas três coordenadas do centro de massa e por três coordenadas que fixam a orientação da molécula (considerada como rígida). Mas para moléculas lineares são suficientes duas coordenadas para fixar a orientação da molécula. Portanto, para a molécula de CO₂ temos que o número de modos normais é [1]:

$$N = 3n - 5 = 4. \quad (1.1.1)$$

Desses quatro modos normais dois são degenerados, portanto temos três modos vibracionais fundamentais: o modo de estiramento simétrico ν_1 ao longo do eixo molecular, o modo de flexão ν_2 com o movimento do átomo de carbono num plano perpendicular ao eixo molecular, e o modo de estiramento assimétrico ν_3 . A Figura 1.2 mostra os três modos fundamentais de vibração do CO₂.

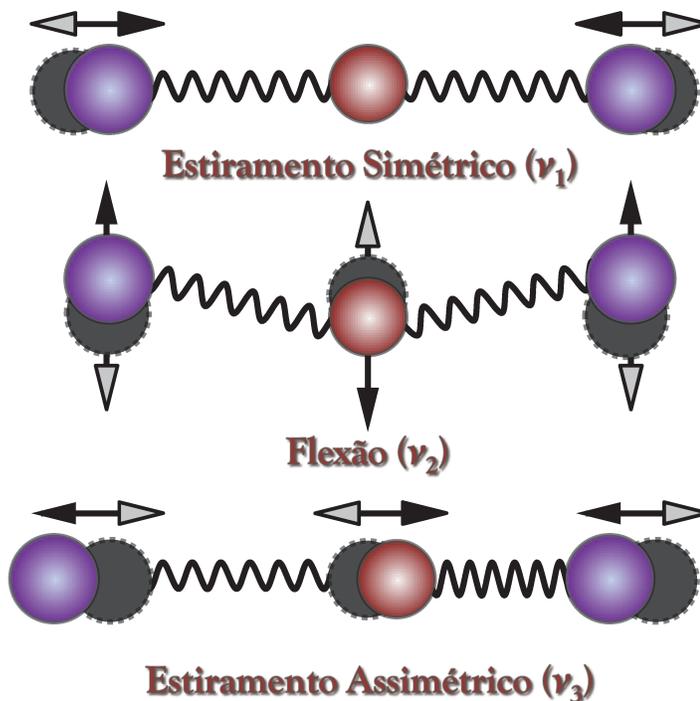


Figura 1.2: Modos normais de vibração da molécula de CO₂

Os modos ν_2 e ν_3 têm a propriedade que a distância entre os átomos de oxigênio não muda na oscilação. O modo ν_2 é o modo degenerado devido à possibilidade da flexão do átomo de carbono ser nas duas coordenadas ortogonais no plano de simetria da molécula. No entanto esta degenerescência é quebrada quando estamos acima do primeiro estado excitado de flexão ($\nu_2 \geq 2$).

Utilizando a aproximação de oscilador harmônico não perturbado para descrever o potencial de interação entre os átomos da molécula (aproximação que é válida para energias de interação próximas ao estado fundamental), temos que cada modo têm uma frequência vibracional [2]:

- $\omega_1 = 1351.2 \text{ cm}^{-1}$
- $\omega_2 = 672.2 \text{ cm}^{-1}$
- $\omega_3 = 2396.4 \text{ cm}^{-1}$.

Então, no modelo mecânico quântico a energia de um estado vibracional da molécula tem valores discretos chamados níveis vibracionais de energia, onde a molécula pode vibrar em um o mais modos normais simultaneamente. Assim, usando os números quânticos vibracionais n_1 , n_2 e n_3 para descrever o grau de excitação de cada um dos modos, temos que a energia vibracional total da molécula é uma soma sobre os modos normais:

$$E_v = \hbar\omega_1 \left(n_1 + \frac{1}{2} \right) + \hbar\omega_2 \left(n_2 + \frac{1}{2} \right) + \hbar\omega_3 \left(n_3 + \frac{1}{2} \right). \quad (1.1.2)$$

Os estados normais vibracionais são descritos pelos números quânticos n_i , no entanto outro número quântico l é necessário para caracterizar completamente o estado vibracional da molécula de CO₂. Este número quântico l define a distribuição e fase dos quantas de vibração do modo ν_2 nas duas coordenadas ortogonais. Para cada número n_2 há $n_2 + 1$ valores possíveis para l . Assim, podemos descrever completamente o estado vibracional da molécula de CO₂ da forma (n_1, n_2^l, n_3) , notação conhecida como de Herzberg [3]. Na Figura 1.3 temos as energias dos estados vibracionais do CO₂ com energias de até 3000cm^{-1} , em relação ao estado fundamental.

Os níveis de energia mostrados na Figura 1.3 são calculados usando o modelo do oscilador harmônico não perturbado. Para uma descrição mais exata é necessário considerar anarmonicidades na interação dos átomos assim como uma mutua ligação entre

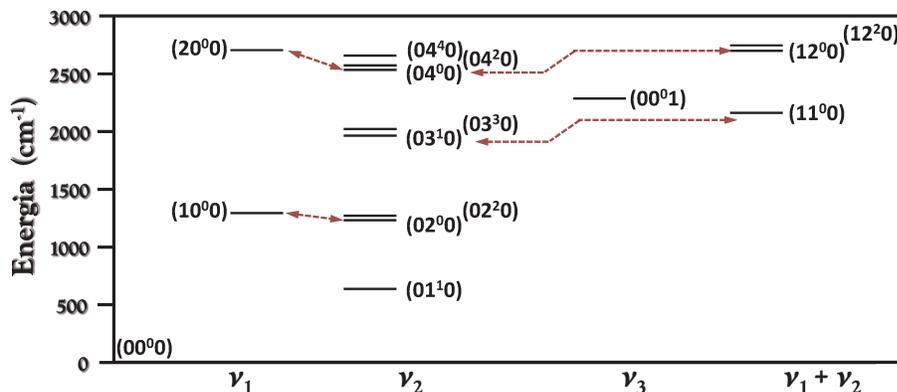


Figura 1.3: Modos vibracionais de menor energia da molécula de CO₂. A ressonância de Fermi liga níveis de energia como indicado pelas linhas quebradas

os três modos vibracionais. Também, é necessário considerar a ressonância de Fermi, a qual tem uma importância particular no processo laser do CO₂.

A ressonância de Fermi resulta da proximidade entre alguns dos níveis de energia vibracionais, os quais são fortemente ligados entre si pelas forças anarmônicas entre as vibrações, como é indicado pelas linhas quebradas na Figura 1.3. Isto, causa uma separação entre os níveis ligados, por exemplo, faz que o estado (10⁰) seja deslocado para cima na energia e que o nível (02⁰) seja deslocado abaixo na energia. Agora, já não teremos mais designações independentes para os estados vibracionais envolvidos, teremos uma mistura nas funções de onda assim como nos movimentos vibracionais [3].

1.1.2 Rotação

Além do movimento vibracional a molécula de CO₂ tem a liberdade de rodar. Somente a rotação num eixo perpendicular ao eixo da molécula, mostrada na Figura 1.4, tem importância devido a que somente esta rotação tem momento de inércia significativo [1].

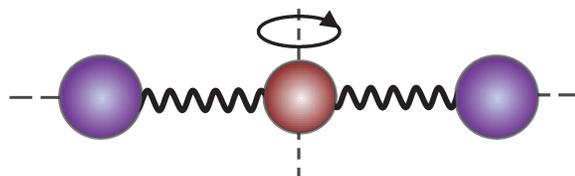


Figura 1.4: Rotação da molécula de CO₂

Segundo o modelo do rotor rígido os níveis discretos da energia rotacional são dados como uma expansão em segunda ordem do numero quântico j para o estado rotacional (J), da forma:

$$E_r = B_v j(j + 1) + D_v j^2(j + 1)^2, \quad (1.1.3)$$

onde B_v e D_v são parâmetros moleculares que dependem ligeiramente do nível vibracional ν da molécula.

A energia armazenada num nível rotacional é da ordem de alguns cm^{-1} , muito menor do que a energia armazenada num nível vibracional que é da ordem de centenas a milhares de cm^{-1} . Então, podemos pensar os níveis de energia rotacionais como sobrepostos a cada nível de energia vibracional.

Numa amostra macroscópica, dentro de cada estado vibracional com uma população N_v a distribuição das moléculas nos diferentes estados rotacionais $N_{v,j}$ obedecem, para uma temperatura T , uma distribuição de Boltzmann, da forma [3]:

$$N_{v,J} = N_v \left(\frac{2B_v}{KT} \right) (2j + 1) \exp \left(\frac{-E_r}{KT} \right). \quad (1.1.4)$$

O nível rotacional no máximo da distribuição para uma temperatura T dada pode ser calculado aproximadamente como:

$$j_{max} \approx \sqrt{\frac{KT}{2B}} - \frac{1}{2}. \quad (1.1.5)$$

Para temperaturas típicas do gás ($T \approx 400\text{K}$) o nível ao redor de $J=19$ tem a população maior. A Figura 1.5 mostra a distribuição dos níveis rotacionais de energia do CO₂ segundo os valores de J .

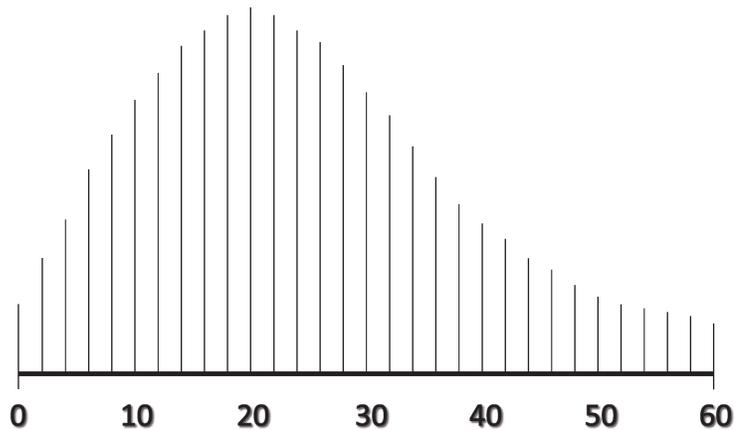


Figura 1.5: Distribuição de Boltzmann para os valores de J [3]

1.2 Lasers de CO₂

O laser de CO₂, inventado em 1964 [4], é um dos mais importantes lasers na indústria, na medicina e nas aplicações científicas. A sua importância é devida a sua alta eficiência na conversão de energia elétrica para óptica (>10%), a sua grande estabilidade em frequência e potência podendo operar em modo TM₀₀. Sua potência varia de uns poucos Watts em lasers selados pequenos até mais de 10KW em lasers de alta potência com fluxo de gás.

A riqueza do espectro Roto-Vibracional da molécula de CO₂ permite que o laser de CO₂ apresente centenas de linhas na região do infravermelho médio do espectro eletromagnético, linhas entre os 9 μ m e 11 μ m. Existem varias transições vibracionais na molécula de CO₂ as quais podem gerar bandas de emissão laser. A Tabela 1.1 mostra um sumário destas transições vibracionais.

Banda de Emissão	Transição Vibracional
Regular 10 (10 μ m)	(00 ⁰ 1) \rightarrow (10 ⁰ 0)
Regular 9 (9 μ m)	(0 ⁰ 01) \rightarrow (02 ⁰ 0)
Quente 10H	(01 ¹ 1) \rightarrow (11 ¹ 0)
Quente 9H	(01 ¹ 1) \rightarrow (03 ¹ 0)
Seqüencial 10S	(00 ⁰ 2) \rightarrow (10 ⁰ 1)
Seqüencial 9S	(00 ⁰ 2) \rightarrow (02 ⁰ 1)

Tabela 1.1: Principais bandas de emissão laser do CO₂

A emissão nas bandas regulares é mais intensa do que nas bandas seqüenciais e quentes devido a que apresentam um maior ganho. Portanto, para observar as bandas seqüenciais e quentes algum auxílio adicional é necessário para suprimir a emissão das bandas regulares. É por isto que a maioria dos lasers de CO₂ funcionam nas bandas regulares 9 e 10 que são as mais eficientes e nos serviram como exemplo para as demais.

1.2.1 Transições nas bandas regulares do laser de CO₂

As energias dos primeiros níveis vibracionais do CO₂ são da mesma ordem de grandeza da energia térmica ($KT \approx 25.5meV$). Portanto a população do nível vibracional laser superior (00⁰1) é sempre menor do que os níveis laser inferiores (10⁰0) ou (02⁰0).

Para conseguir uma inversão de população uma descarga elétrica é normalmente usada para excitar o CO₂. Contudo, popular seletivamente o nível superior das bandas regulares é difícil no CO₂ puro devido do fato que a seção transversal de excitação dos diferentes níveis vibracionais (independente da energia dos elétrons) é da mesma grandeza. Por isto, os lasers de CO₂ têm como meio ativo uma mistura de gases: dióxido de carbono (CO₂), Nitrogênio (N₂) e Helio (He), para maximizar a eficiência do laser.

O N₂ é uma molécula diatômica e portanto somente tem um modo vibracional. Como é uma molécula homo-nuclear não tem momento de dipolo elétrico permanente e assim não tem decaimento radiativo dos estados vibracionais. Com sua grande seção transversal de excitação para elétrons, mais do que o 50% das moléculas do N₂ são excitadas com a descarga elétrica. O seu primeiro nível vibracional é metaestável e possui quase a mesma energia do que o nível superior laser (00⁰1) do CO₂ ($\Delta E = -2.2\text{meV}$). Então, através de colisões com o N₂ excitado eletricamente é possível popular rápida e seletivamente o nível laser superior do CO₂. Na Figura 1.6, temos o diagrama das transições envolvidas nas bandas regulares, onde notamos o envolvimento dos três gases.

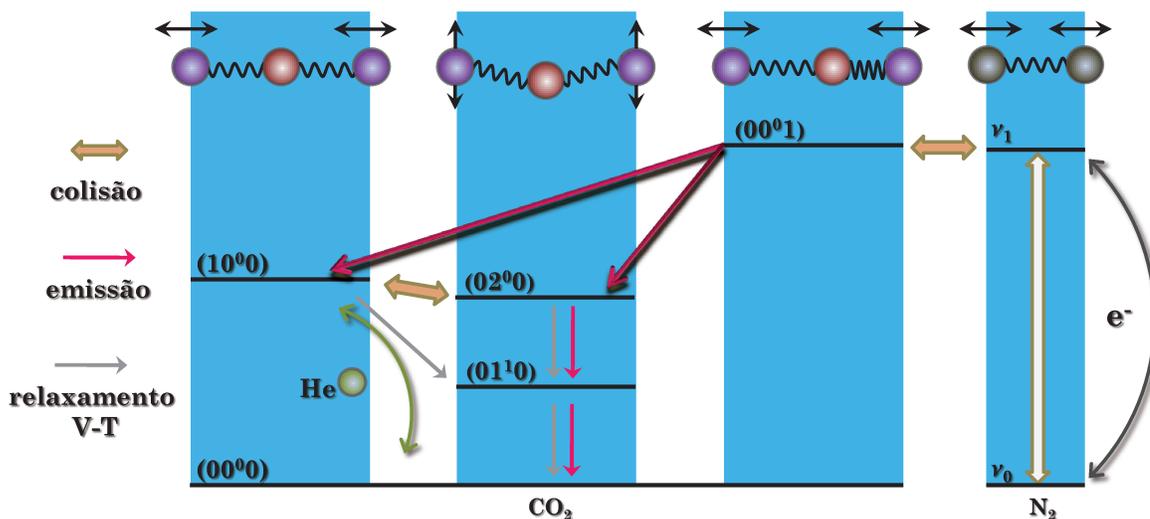


Figura 1.6: Diagrama das transições das Bandas Regulares do laser de CO₂

Para manter uma grande inversão de população, uma eficiente refrigeração é necessária para evitar a população térmica dos níveis baixos (10⁰), (01⁰) e (02⁰). O Helio com sua alta condutividade térmica tem a função de depopular colisionalmente estes níveis baixos, melhorando assim a eficiência do laser.

As duas bandas regulares, regular 9 e regular 10 centradas nos comprimentos de

onda ao redor de 9.4μm e 10.4μm, respectivamente, obedecem à regra de seleção de radiação de dipolo elétrico para uma transição rotacional, isto é:

$$\Delta j = j_2 - j_1 = \pm 1. \quad (1.2.1)$$

Então, somente certas transições são permitidas. Para o nível rotacional final j_1 existem duas possibilidades diferentes para a emissão. Assim em cada uma das duas bandas regulares temos dois ramos: um com $\Delta j = -1$ chamado de ramo P e outro com $\Delta j = +1$ chamado de ramo R. Portanto nas bandas regulares temos 4 ramos: 9P, 9R, 10P e 10R.

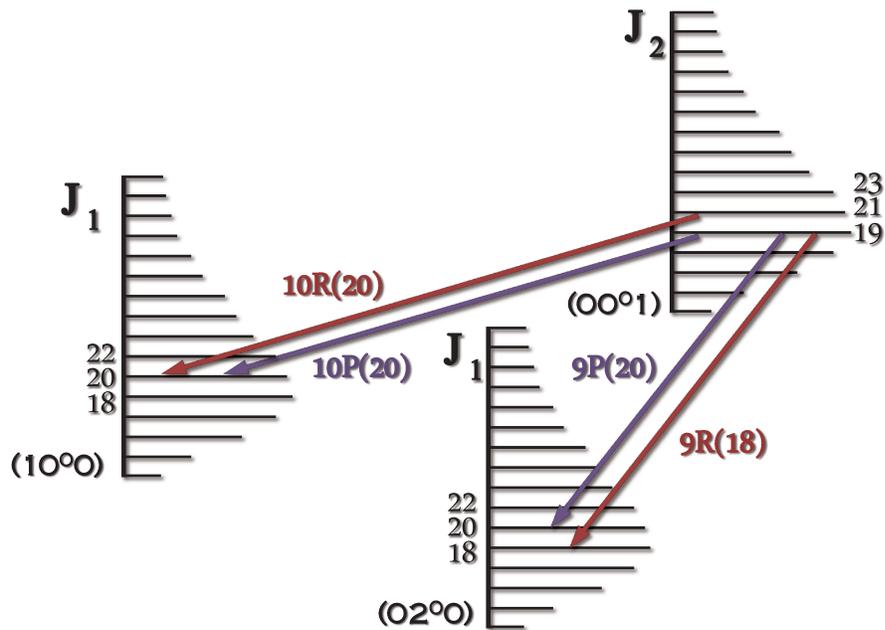


Figura 1.7: Exemplo de transições Roto-Vibracionais nas bandas regulares

Devido a propriedades de simetria e paridade das funções de onda os níveis vibracionais laser inferiores (10⁰) e (02⁰) só apresentam estados rotacionais de j pares e no nível superior (0⁰1) só estão presentes j ímpar.

De acordo com a Equação (1.1.3), as energias rotacionais são não-equidistantes, então diferentes transições apresentam diferentes comprimentos de onda. Estas transições são etiquetadas com o número quântico rotacional j_1 do nível inferior e indicando o ramo da transição, como é mostrado na Figura 1.7. Existem referências bibliográficas e bases de dados espectroscópicos com a posição exata das linhas de emissão do laser de CO₂ [5–7]. A Figura 1.8 mostra o ganho relativo das linhas de emissão nas bandas regulares do laser de CO₂. [2].

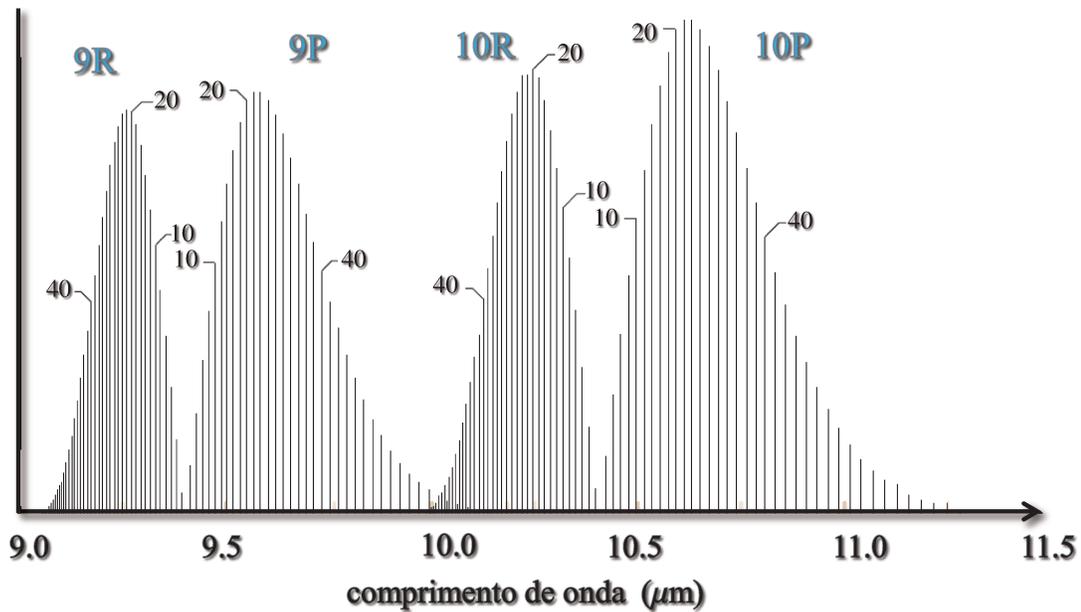


Figura 1.8: Espectro de emissão das Bandas Regulares do laser de CO₂ [2]

1.2.2 Largura de linha e sintonização

Muitas interações presentes na mistura de gases fazem que a emissão estimulada no CO₂ não seja perfeitamente ressonante com as frequências das transições vibro-rotacionais. O efeito de tais interações perturbadoras é o de alargar a linha da transição numa distribuição espectral. Estas interações podem ser homogêneas ou inhomogêneas.

A altas pressões (>50 Torr) predominam as homogeneidades. Existem dois principais mecanismos de alargamento homogêneo no laser de CO₂:

Alargamento colisional: devido à deformação nas moléculas causada pela colisão com outras moléculas, íons e elétrons livres do meio. Colisões não induzem um decaimento radiativo, mas limitam o tempo de vida dos níveis modulando as frequências de emissão. Este efeito depende do caminho médio das moléculas o qual depende fortemente da pressão do gás.

Alargamento natural: por depender do tempo de vida para emissão espontânea de cada nível é referido como natural. Devido ao princípio da incerteza, um tempo finito de vida para a transição (τ_e) implica numa incerteza na energia: $\Delta\nu = 1/2\pi\tau_e$

A baixas pressões (<10 Torr) inhomogeneidades devido ao efeito Doppler alargam as linhas de emissão do CO₂. Devido ao movimento das moléculas as frequências de ressonância de cada molécula são deslocadas. O deslocamento depende da velocidade das

moléculas. No gás as velocidades são distribuídas numa distribuição Maxwelliana, isto causa uma distribuição das frequências de ressonância numa faixa espectral. A velocidade das moléculas no gás é proporcional à raiz quadrada da sua temperatura absoluta, então, o alargamento Doppler também é: $\Delta\nu \propto \sqrt{T}$

Embora uma molécula emitindo tenha seu alargamento natural, sua largura (alguns décimos de um Hz) é muito menor do que a largura Doppler. Por exemplo, a $T = 300K$, para $\lambda=9.55\mu m$ (linha de emissão 9P(20) do Laser CO₂), a largura Doppler é da ordem de 58MHz.

Para os Lasers de CO₂ os fatores mais relevantes são os efeitos Doppler e o Colisional. A forma de linha por efeito Colisional é descrita por uma função Lorentziana e sua largura pode ser aproximada pela seguinte expressão [8]:

$$\Delta\nu = 2P (\Psi_{CO_2} b_{CO_2} + \Psi_{N_2} b_{N_2} + \Psi_{He} b_{He}) \times \left(\frac{300}{T} \right)^n . \quad (1.2.2)$$

Onde Ψ_i é a fração do gás i , T e P são a temperatura e pressão total. O expoente n da temperatura é de 0.58 a pressão constante com valores variando de 0.5 a 0.7 [8]. Os coeficientes b_i de alargamento por pressão resultantes pelas colisões com o gás i , são dados por [8]:

$$\begin{aligned} b_{CO_2} &= (3.4 - 0.0272 |m|) \quad \text{MHz} \quad hPas^{-1} \\ b_{N_2} &= (2.35 - 0.127 |m|) \quad \text{MHz} \quad hPas^{-1} \\ b_{He} &= (1.77 - 0.00083 |m|) \quad \text{MHz} \quad hPas^{-1}. \end{aligned}$$

Onde $m = -J$ para o ramo P e $m = J + 1$ para o ramo R. A temperatura ambiente esta largura de linha (Equação 1.2.2) é da ordem de 5.3MHz/Torr. Por exemplo, a 60 Torr a linha 9P(20) teria uma largura de linha Lorentziana da ordem de 318MHz. Sua largura Doppler é apreciável. Assim, a forma de linha pode ser considerado uma forma de linha de Voigt em vez de uma Lorentziana pura [9].

Num laser o meio amplificador é colocado dentro de um ressonador (ou cavidade laser) capaz de manter algumas configurações do campo eletromagnético em algumas frequências ópticas selecionadas. Modos e frequências de ressonância da cavidade, respectivamente. Embora o meio amplificador possa emitir em todas as frequências dentro das suas larguras de linha, num laser as suas emissões costumam ser bem mais estreitas.

Este estreitamento de linha é devido à alta probabilidade de emissão, e por tanto, à amplificação preferencial de comprimentos de onda perto do centro da linha de emissão. Isto se deve ao fato de que os lasers são geralmente cavidades do tipo Fabry-Perot compostas por dois espelhos, conforme mostrado na Figura 1.9. Este tipo de cavidades funcionam como filtro interferométrico de múltiplas passagens, selecionando apenas frequências próximas às de ressonância desta cavidade [10].

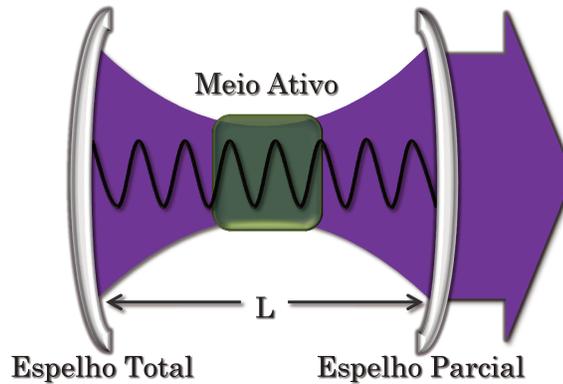


Figura 1.9: Ressonador do tipo Fabry-Perot

Somente quando a frequência da onda se propagando na cavidade corresponde à frequência de ressonância da cavidade, a mudança de fase depois de uma viagem ida e volta da onda dentro da cavidade é zero, ou um múltiplo inteiro de 2π . Isto é, $2kL = 2n\pi$, assim as amplitudes das ondas sucessivamente refletidas são acrescentadas em fase em qualquer ponto arbitrário. Logo, as frequências de ressonância são:

$$\nu_n = n \left(\frac{c}{2L} \right). \quad (1.2.3)$$

Isto torna possível sintonizarmos a frequência de um laser variando-se a distância entre seus espelhos (L). De acordo com a Equação 1.2.3, a diferença de frequência entre dois modos consecutivos, diferindo por 1 no índice de modo longitudinal (n), é dado por:

$$\Delta\nu = \frac{c}{2L}. \quad (1.2.4)$$

Este máximo de sintonia ($\Delta\nu$) é conhecido como faixa espectral livre (free spectral range - F.S.R.).

1.3 Laser de ¹³CO₂ Selado

Apesar do grande número de linhas disponíveis do laser de CO₂ sua emissão apresenta muitos espaços vazios no espectro de frequências que não são cobertas por estes lasers devido ao distanciamento entre as linhas de emissão, que geralmente é maior que 1cm⁻¹ (1cm⁻¹≡30GHz). Uma das maneiras de minimizar estes vazios é a utilização de Lasers de CO₂ isotopados.

Existem muitas aplicações que envolvem bombeamento óptico ou eficiente deslocamento de frequência, onde uma absorção estreita é mais bem alcançada por uma das transições laser dos isótopos do CO₂. Isótopos apresentam centros de banda e constantes rotacionais (B_v e D_v) diferentes, mas também alguns deles contêm as transições ímpar nas bandas P e R. A utilização de lasers isotopados resulta assim numa maior cobertura da região espectral do infravermelho (IV) como é mostrado na Figura 1.10.

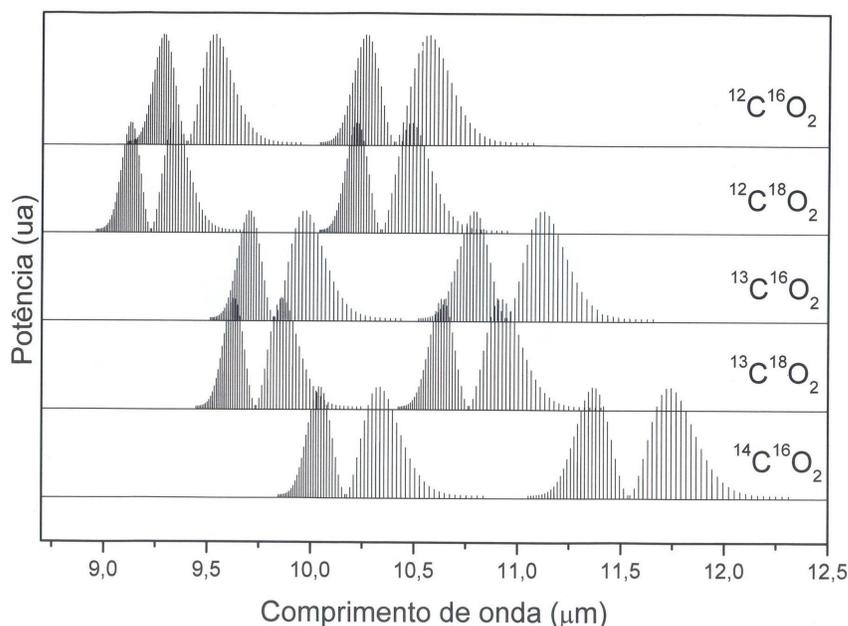


Figura 1.10: Espectro de emissão das bandas regulares de alguns dos isótopos do CO₂

No uso de lasers isotopados cuidadosa escolha das técnicas deve ser feita para que não tenha lugar troca nenhuma de átomos do isótopo durante a operação do laser. Além disso, mudanças isotópicas do CO₂ são custosas. Por isto a maioria dos lasers isotopados costumam ser lasers selados. Em 1965 Witteman [11] demonstrou algumas das primeiras técnicas necessárias para a operação de lasers de CO₂ selados, e assim facilitou a utilização das espécies isotópicas em laser.

Neste trabalho foi utilizado um laser de ¹³CO₂ selado que foi montado e caracterizado nos laboratórios do Grupo de Lasers e Aplicações do IFGW da UNICAMP, e que apresenta uma sintonia de 110MHz ao redor de cada linha de emissão. Este laser pode ser dividido em cinco partes: o tubo de descarga elétrica, o sistema óptico, o de alimentação elétrica, o de refrigeração e o de suporte mecânico, que serão descritos em seguida.

Tubo de Descarga Elétrica

O tubo de descarga elétrica é um tubo comercial selado de quartzo (*LT250-636* da *LTG Lasertech Group Inc*), de 1.25m de comprimento e 1cm de diâmetro interno. Conectado ao tubo se encontram dois eletrodos separados por 1.0m (comprimento da região ativa). Nas extremidades do tubo temos duas janelas de ZnSe em ângulo de Brewster que funcionam como selecionadores de polarização. Internamente ao tubo se tem como meio ativo a mistura: ¹³CO₂-N₂-He-Xe, onde estimamos pressões parciais da ordem de 3:5:14:1, respectivamente, o que significa um alargamento de 118MHz

Sistema Óptico

O Sistema Óptico do ressonador é composto por uma grade de difração com substrato de ouro e um espelho parcial de ZnSe com 90% de reflexão. A grade de difração apresenta 150 linhas/milímetro e permite, mediante o ajuste de seu ângulo com o eixo óptico da cavidade, selecionarmos individualmente uma linha de emissão do laser dispersando as demais. O espelho parcial de ZnSe com 10m de radio de curvatura é responsável pela saída da radiação laser. A cavidade óptica grade-tubo-espelho onde ocorre a amplificação laser, tem um comprimento de aproximadamente 1.35m, o que significa (Equação 1.2.4), uma faixa espectral livre de 110MHz. O espelho de ZnSe está acoplado a uma cerâmica piezoelétrica (PZT) que permite sintonizarmos frequências dentro desta faixa espectral livre, fazendo uma varredura do modo longitudinal do laser, mediante a aplicação de uma tensão de até 1200V. As Figuras 1.11 e 1.12 mostram o esquema do laser de ¹³CO₂ sintonizável e um registro típico da varredura do modo, respectivamente.

Sistema de Alimentação Elétrica

Uma fonte de alta tensão adquirida comercialmente (*LT3010* da *LTG Lasertech Group Inc*) é responsável pelo fornecimento de energia ao laser, através de uma descarga elétrica de

alta tensão em forma de plasma (*glow*) diretamente na mistura gasosa através dos dois eletrodos de aço-inox do tubo.

A fonte de alta tensão opera em regime contínuo (DC) permitindo ajustar a tensão num intervalo de 0-30KV, enquanto a corrente pode variar de 0-10mA. O tubo selado de ¹³CO₂ degrada com a descarga elétrica de alta tensão, 25KV são necessários para o funcionamento de laser, limitando o tempo de vida útil do tubo. Para aperfeiçoar o tempo de vida do tubo a corrente elétrica de trabalho do laser é de 8mA de maneira a conseguirmos potências ópticas na saída do laser de até 10W nas linhas de maior ganho, em operação contínua (cw).

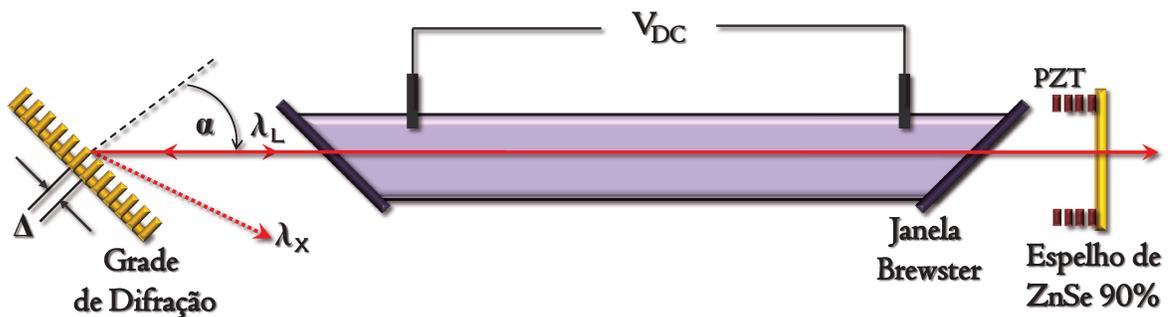


Figura 1.11: Esquema do Laser de ¹³CO₂ Sintonizável. Dependendo do ângulo α do feixe de entrada em relação à superfície normal da grade, apenas uma linha de emissão de comprimento de onda específico λ_L é refletida

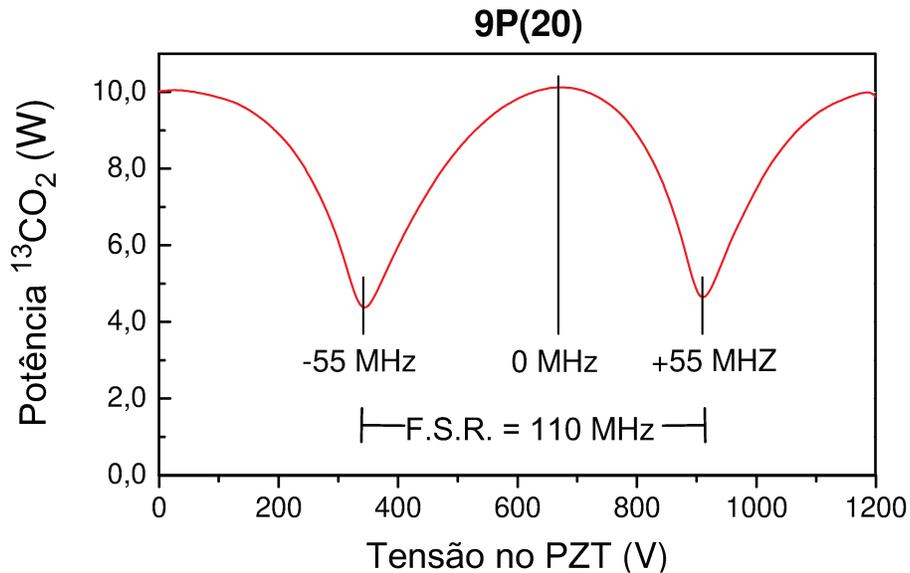


Figura 1.12: Modo do laser pela varredura da tensão do PZT

Sistema de Refrigeração

A refrigeração é responsável pela subtração de calor da mistura gasosa. Fazendo uso da condutividade térmica do gás o calor é conduzido rumo às paredes do tubo interno contendo o meio ativo. A refrigeração se realiza pelo fluxo de uma mistura de etanol-etilenoglicol num circuito fechado entre um tanque refrigerado e um sistema de duas "camisas" na superfície externa do tubo interno. Este circuito é regulado para manter a temperatura do fluxo entre -10°C e -12°C.

Suporte Mecânico

O Suporte Mecânico composto por barras de invar presas em cabeçotes de duralumínio garantem a estabilidade mecânica. Os cabeçotes apoiam suportes moveis para a grade de difração e o espelho parcial de ZnSe permitindo o alinhamento do Sistema Óptico por meio de parafusos micrométricos. Um micrômetro localizado no suporte da grade permite a seleção da linha de emissão do laser.

Na Figura 1.13 temos uma foto do laser de ¹³CO₂ selado utilizado por nós e na Tabela 1.2 temos as frequências de emissão das linhas das bandas regulares do laser.

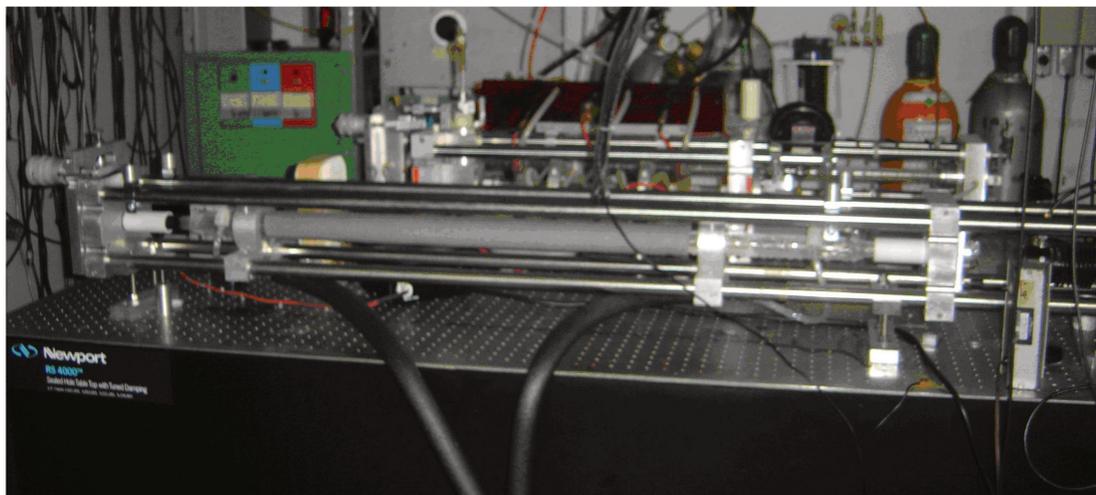


Figura 1.13: Laser de ¹³CO₂ Selado construído nos laboratórios do GLA do IFGW da UNICAMP

j	9R	9P	10R	10P
0	1018.43387	1017.65933	914.19955	913.42500
2	1019.96110	1016.08839	915.73396	911.86124
4	1021.45916	1014.48834	917.24878	910.27796
6	1022.92804	1012.85922	918.74396	908.67515
8	1024.36774	1011.20110	920.21948	907.05285
10	1025.77827	1009.51402	921.67528	905.41104
12	1027.15963	1007.79807	923.11133	903.74974
14	1028.51193	1006.05332	924.52755	902.06895
16	1029.83513	1004.27987	925.92391	900.36865
18	1031.12930	1002.47781	927.30032	989.64883
20	1032.39450	1000.64726	928.65672	896.90948
22	1033.63081	998.78833	929.99305	895.15057
24	1034.83829	996.90115	931.30921	893.37207
26	1036.01703	994.98586	932.60512	891.57395
28	1037.16713	993.04260	933.88070	889.75616
30	1038.28870	991.07153	935.13584	887.91867
32	1039.38184	989.07282	936.37044	886.06142
34	1040.44668	987.04663	937.58440	884.18435
36	1041.48334	984.99314	938.77760	882.28741
38	1042.49196	982.91255	939.94993	880.37051
40	1043.47269	980.82504	941.10124	878.43359
42	1044.42567	978.67083	942.23141	876.47656
44	1045.35108	976.51012	943.34030	874.49934
46	1046.24908	974.32313	944.42776	872.50182
48	1047.11983	972.11009	945.49364	870.48390
50	1047.96353	969.87123	946.53777	868.44546
52	1048.78036	967.60678	947.55998	866.38640
54	1049.57052	965.31700	948.56009	864.30658
56	1050.33420	963.00214	949.53792	862.20586
58	1051.07161	960.66244	950.49326	860.08409

Tabela 2.1: Frequência das transições nas bandas regulares do Laser de ¹³CO₂ (cm⁻¹)

Referências Bibliográficas

- [1] G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure II - Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold Co. (1945).
- [2] F. Träger (Editor). *Handbook of Lasers and Optics*, Springer (2007).
- [3] W. J. Witteman. *The CO₂ Laser*, Spring Series in Optical Sciences, Vol 53, Springer-Verlag (1987).
- [4] C.K.N. PATEL. *Physical Review Letters* 12, 588 (1964).
- [5] Bradley, K. Soohoo, C. Freed. Absolute frequencies of lasing transitions in nine CO₂ isotopic species, *IEEE J. Quantum Electron.* 22(2), 234-267 (1986).
- [6] S. Rothman, D. Jacquemart, A. Barbe, D. Chris, Benner, et al. The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 96(2), 139-204 (2005).
- [7] T. Gamache, L. S. Rothman. Extension of the HITRAN database to non-LTE applications, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiation Transfer* 48(5/6), 519-525 (1992).
- [8] R. K. Brimacombe, J. Reid: Accurate measurements of pressure-broadened linewidths in a transversely excited CO₂ discharge, *IEEE J. Quantum Electron.* 19(11), 1668-1673 (1983)
- [9] J. H. Clark, R. E. Hester (Eds.): *Spectroscopy in Environmental Science, Advances in Spectroscopy*, Vol. 24 (Wiley, New York 1995)
- [10] J. T. Verdeyen. *Laser Electronics*, Prentice-Hall Inc, Englewood Cliffs, New Jersey, (1981)
- [11] W. J. Witteman, Increasing continuous laser action on CO₂ rotational vibrational transitions through selective depopulation of lower laser level by means of water vapor, *Physisc. Letters*. Vol. 18, p. 125, (1965)

CAPÍTULO 2

MOLÉCULA DE METANOL

Neste capítulo estudaremos a estrutura de níveis de energia da molécula de Metanol (CH_3OH) utilizando o modelo molecular Vibro-Roto-Torcional para assim entendermos, utilizando as regras de seleção e de polarização envolvidas, a técnica de bombeamento óptico para realizar a espectroscopia fotoacústica e a geração de radiação laser IVL.

2.1 O Metanol (CH_3OH)

O metanol, também conhecido como carbinol ou álcool metílico, é o mais simples dos alcoóis o qual em condições normais de temperatura e pressão (25°C e 1atm) apresenta-se como um líquido polar, incolor, volátil, inflamável e tóxico.

A molécula, composta de 6 átomos, pode ser dividida em duas partes: o grupo metílico (CH_3) e a hidroxila (OH). De evidências espectroscópicas e químicas a estrutura molecular do metanol é muito bem conhecida. Considerando os raios atômicos e as distâncias moleculares: $\text{C-H}=1.09\text{Å}$, $\text{C-O}=1.43\text{Å}$ e $\text{O-H}=0.93\text{Å}$ [1], na Figura 2.1 temos uma representação da estrutura tridimensional do metanol.

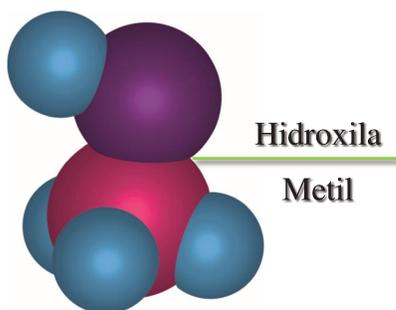


Figura 2.1: Estrutura tridimensional do Metanol

O metanol pertence ao grupo de simetria C_s [2], uma vez que possui apenas um plano de simetria (reflexão) que contém as ligações C-O-H. Esta molécula de forma pro-lata é ligeiramente assimétrica. Podemos imaginar um eixo de semi-simetria perpendicular ao plano do grupo metílico e quase paralelo à ligação C-O ($\Theta \approx 3^\circ$), como é visto na Figura 2.2. A molécula também apresenta momentos de dipolo elétrico permanente, tanto paralelamente ($\mu_{\parallel}=0.9$ Debye) quanto perpendicularmente ($\mu_{\perp}=1.4$ Debye) ao seu eixo de semi-simetria [1].

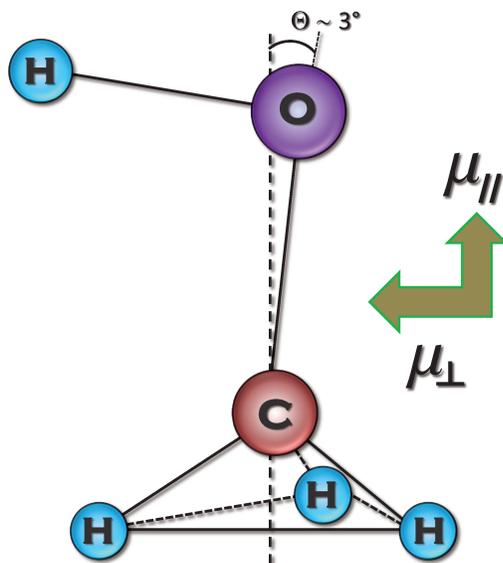


Figura 2.2: Estrutura molecular de equilíbrio do metanol

O metanol tem sido objeto de numerosas investigações espectroscópicas, sendo uma molécula particularmente interessante na geração laser no infravermelho longínquo (IVL), onde centenas de linhas têm sido geradas por essa molécula e alguns dos seus isótopos. Para compreender a riqueza das linhas IVL e identificá-las precisamos estudar a estrutura de níveis de energia da molécula de metanol. Para isto utilizaremos o modelo de espectro Vibro-Roto-Torcional para moléculas tipo metanol e que estudaremos a seguir.

2.2 Modelo Vibro-Roto-Torcional

Para a identificação completa dos números quânticos associados aos níveis de energia na ação laser IVL utilizaremos o modelo teórico mais completo que existe para moléculas tipo metanol e que teve um grande desenvolvimento a partir da contribuição dada por Lees e Baker [3] e principalmente Kwan e Dennison [4, 5]. Para isto usaremos a teoria de

perturbações onde a Hamiltoniana é considerada como sendo composta de uma parte não perturbada \mathbf{H}_0 e a perturbação $\hat{\mathbf{H}}$.

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}^0 + \hat{\mathbf{H}} \quad (2.2.1)$$

Neste modelo a molécula é considerada como um rotor rígido simétrico (pião) com um grau de liberdade de rotação interna onde o grupo hidroxila e o grupo metil podem rodar um em relação ao outro (rotação interna impedida ou torção). Então, a Hamiltoniana não perturbada é escrita como a contribuição de três tipos de movimentos moleculares independentes: vibração pura, rotação da molécula por inteiro e torção.

$$\mathbf{H}^0 = \mathbf{H}_{vib} + \mathbf{H}_{rot} + \mathbf{H}_{tor} \quad (2.2.2)$$

Devido a que o hidrogênio do grupo hidroxila (o qual se encontra fora do eixo molecular) é leve e ao pequeno ângulo Θ , pode-se considerar a molécula como simétrica em torno do seu eixo de semi-simetria. Os efeitos devidos à pequena assimetria da molécula e à distorção centrífuga associada à rotação interna serão considerados na Hamiltoniana de perturbação a qual será avaliada em separado e veremos posteriormente.

2.2.1 Vibração

O número de modos vibracionais da molécula de metanol (N) pode ser calculado multiplicando seu número de átomos ($n = 6$) pelo número de graus de liberdade tridimensionais (3). Como não estamos interessados na translação e rotação da molécula como um todo subtraímos do total os graus de liberdade as três coordenadas do centro de massa e as três coordenadas que fixam a orientação da molécula [6], então:

$$N = 3n - 6 = 12. \quad (2.2.3)$$

Estes 12 modos vibracionais fundamentais podem ser divididos em dois conjuntos [1]:

- Oito modos que preservam o plano de simetria, conhecidos como modos no plano (\mathbf{a}') mostrados na Figura 2.3.
- Quatro modos que não preservam o plano de simetria, conhecidos como modos fora do plano (\mathbf{a}'') mostrados na Figura 2.4.

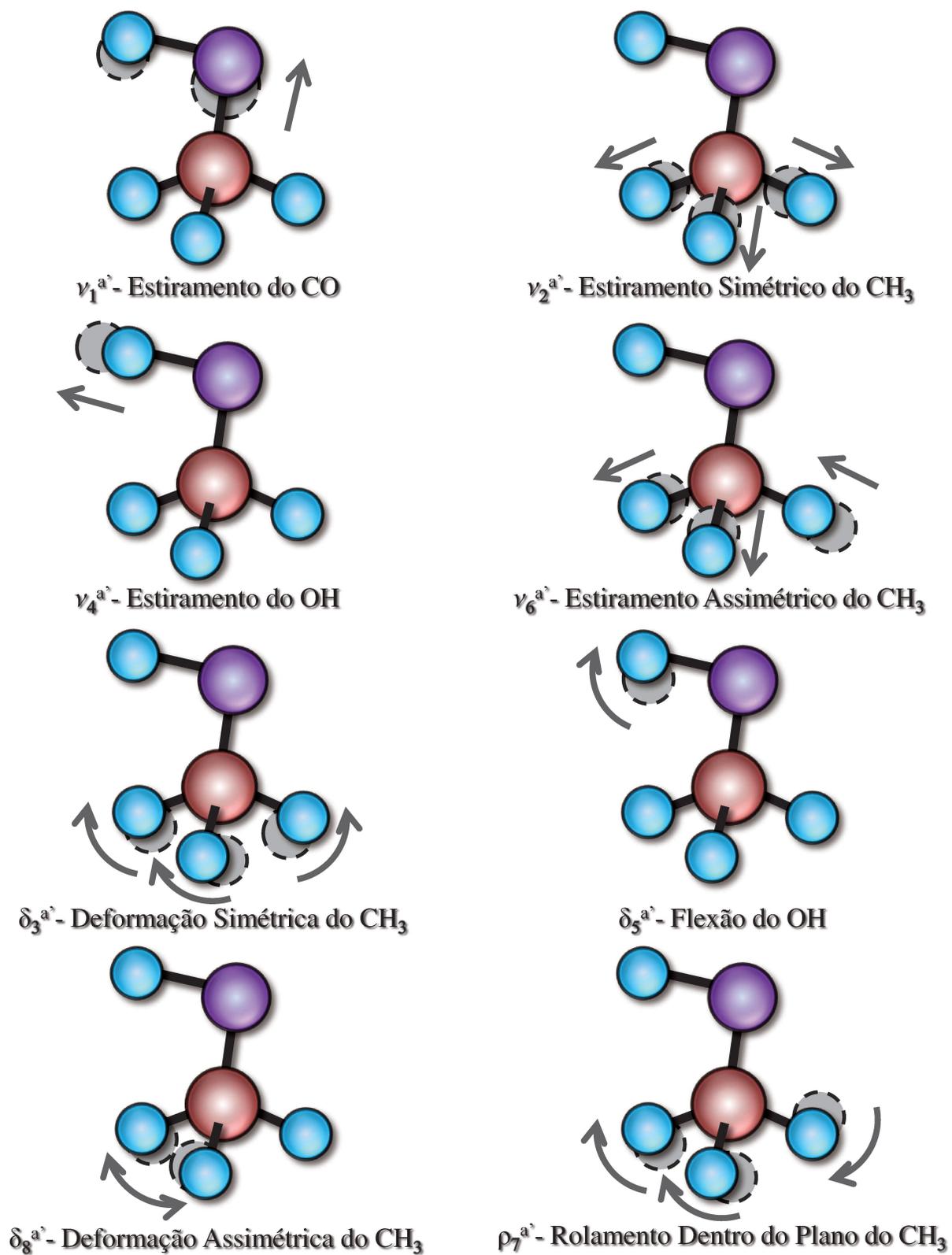


Figura 2.3: Modos de Vibração (a') da molécula de Metanol que preservam o plano de simetria

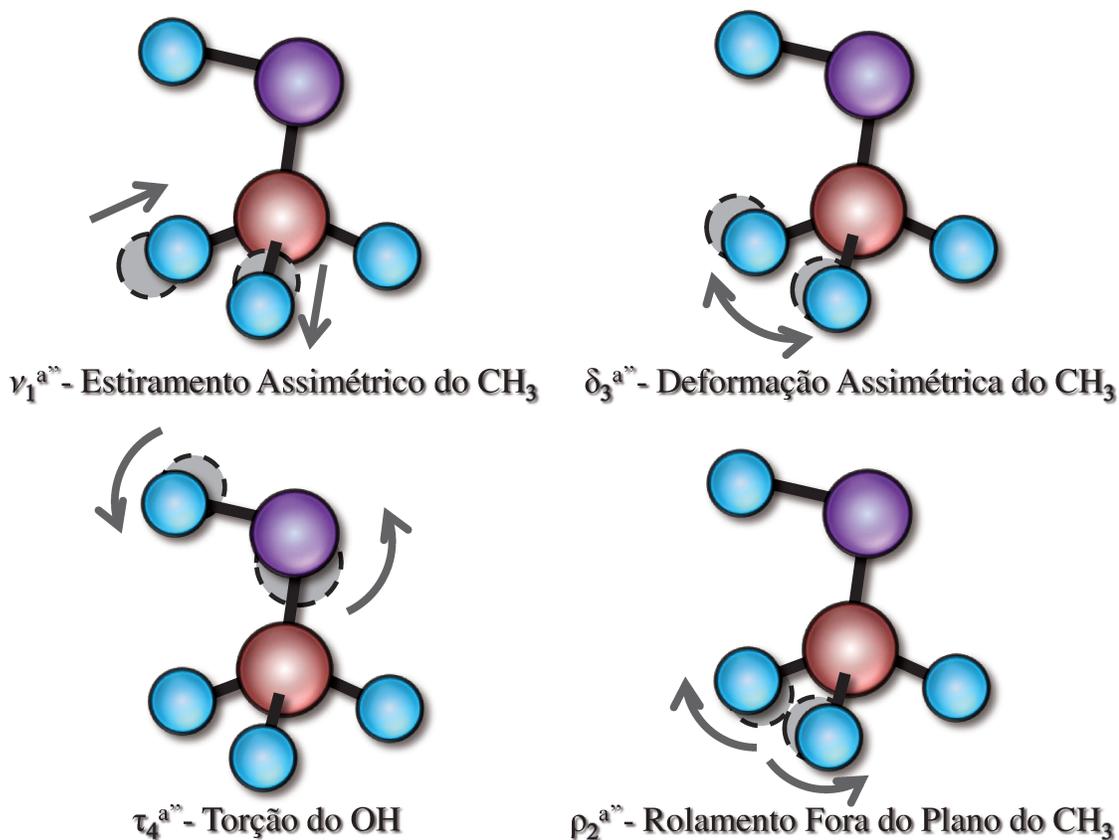


Figura 2.4: Modos de Vibração (a'') da molécula de Metanol que não preservam o plano de simetria

Como foi visto Secção 1.1, podemos utilizar a aproximação de oscilador harmônico simples para os potenciais vibracionais. Desta forma a energia vibracional pura associada aos movimentos dos átomos da molécula é dada por:

$$E_{vib} = hc \left(v + \frac{1}{2} \right) \nu_{vib} \quad (2.2.4)$$

onde v é o número quântico vibracional e ν_{vib} é a frequência vibracional em cm^{-1} .

Devido às ordens típicas de energias envolvidas, estes modos vibracionais normalmente são infravermelho ativos e se encontram na região de 200 a 4000 cm^{-1} . Na Tabela 2.1 temos, por exemplo, os valores das frequências que foram medidas para os diferentes modos do metanol comum (CH_3OH) e do seu isótopo deuterado $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ [7].

Modo	$^{12}\text{CH}_3\text{OH}$		$^{13}\text{CD}_3\text{OH}$	
	Observado	Calculado	Observado	Calculado
$\nu_1^{a'}$ (CO)	1033.5	1035.5	980.2	978.8
$\nu_2^{a'}$ (CH ₃)	2844.2	2857.4	2068.5	2048.0
$\nu_4^{a'}$ (OH)	3681.5	3687.1	3683.8	3686.1
$\nu_6^{a'}$ (CH ₃)	2999.0	3000.0	-	2224.2
$\delta_3^{a'}$ (CH ₃)	1454.5	1457.9	1111.5	1108.5
$\delta_5^{a'}$ (OH)	1339.5	1348.1	1291.7	1286.4
$\delta_8^{a'}$ (CH ₃)	1478.4	1481.4	-	1059.1
$\rho_7^{a'}$ (CH ₃)	1074.5	1077.8	855.0	852.4
$\nu_1^{a''}$ (CH ₃)	2970.0	2969.7	2194.4	2198.7
$\delta_3^{a''}$ (CH ₃)	1465.0	1476.4	-	1060.8
$\rho_2^{a''}$ (CH ₃)	1145.0	1155.1	-	882.8
$\tau_4^{a''}$ (OH)	-	272.1	-	258.2

Tabela 2.1: Frequências dos modos vibracionais fundamentais do $^{12}\text{CH}_3\text{OH}$ e do $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ (cm^{-1}) [7]

Na Figura 2.5, temos o espectro do isótopo de metanol $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ realizado num espectrômetro a Transformada de Fourier, na região de 700cm^{-1} até 3000cm^{-1} com resolução de 4cm^{-1} , onde podemos visualizar alguns dos seus modos vibracionais [7].

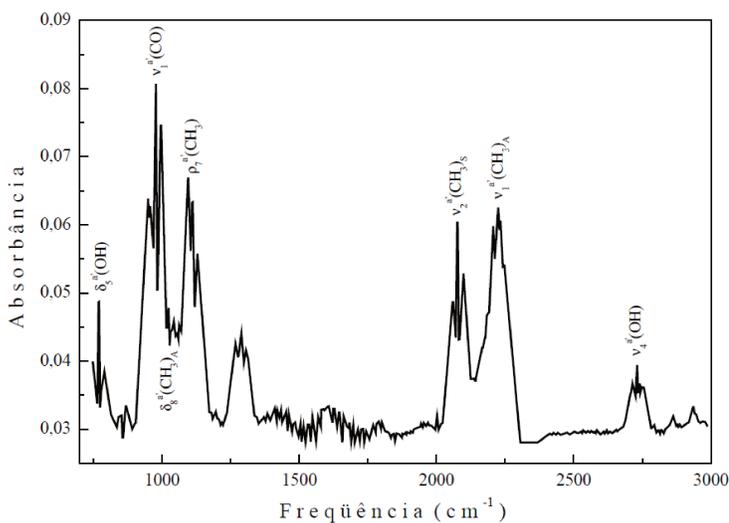


Figura 2.5: Espectro a Transformada de Fourier de $700\text{-}3000\text{cm}^{-1}$ do $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ com resolução de 4cm^{-1} [7]

Podemos notar a existência de vários modos com freqüências próximas a 1000cm^{-1} (principalmente o modo de estiramento C-O) caindo, portanto, na região de emissão dos lasers de CO_2 . Isto faz os lasers de CO_2 se tornarem uma importante fonte de bombeamento óptico tanto para o metanol como para as suas formas isotopadas e duteradas, já que o deslocamento isotópico provocado na banda de absorção do modo C-O é pequeno, caindo ainda na região de emissão destes lasers [8].

Dos 12 modos vibracionais fundamentais, aquele que é chamado de torção do grupo hidroxila com respeito ao grupo metil, tem sido amiúde chamado de rotação impedida. À medida que o hidrogênio do grupo hidroxila roda num círculo cujo eixo é o eixo de semi-simetria, ele vai encontrar um potencial com a mesma tripla simetria (três mínimos) do grupo metil. Isto, associado a outras características desse modo, como a mudança no momento de dipolo elétrico ao longo do eixo de quase simetria da molécula bem como perpendicular a ele, faz com que a molécula de metanol apresente um rico e complexo espectro rotacional, onde as transições laser IVL que ocorrem pelo bombeio óptico estão todas associadas a esse modo de rotação interna e faz as regras de seleção sejam menos restritivas quanto comparadas com moléculas do tipo pião simétrico [9].

2.2.2 Rotação

Como foi discutido, a molécula de metanol possui um eixo de semi-simetria em torno do qual podemos aproximar a rotação desta molécula como sendo a de um pião simétrico, conforme a Figura 2.6.

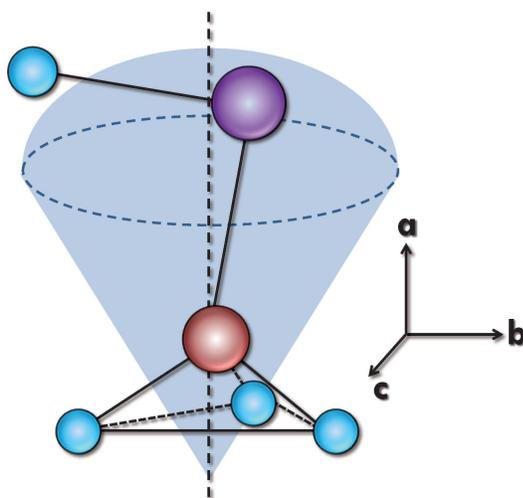


Figura 2.6: Rotação da molécula de metanol como um pião simétrico

CAPÍTULO 2: MOLÉCULA DE METANOL

Seguindo a convenção de Lees e Baker [3], temos que I_a , I_b e I_c são os momentos de inércia entorno dos eixos \mathbf{a} , \mathbf{b} e \mathbf{c} . O eixo \mathbf{a} é paralelo ao eixo de semi-simetria, \mathbf{b} é paralelo ao plano COH e \mathbf{c} é perpendicular a ele, Figura 2.6. Desta forma, temos que a Hamiltoniana da rotação por inteiro da molécula de metanol e as suas autofunções são as mesmas de um rotor simétrico, e são dadas por [6]:

$$\mathbf{H}_{rot} = \frac{P_a^2}{2I_a} + \frac{P_b^2}{2I_b} + \frac{P_c^2}{2I_c}, \quad (2.2.5)$$

e

$$\Psi_{rot} = \frac{1}{2\pi} \Theta_{JKM}(\theta) e^{iM\phi} e^{iK\psi}. \quad (2.2.6)$$

Onde P_a , P_b e P_c são os momentos angulares; θ , ϕ e ψ são os ângulos modificados de Euler; Θ são os harmônicos esféricos; J é o número quântico do momento angular total; K é o número quântico da projeção do momento angular total ao longo do eixo de semi-simetria e M é o número quântico magnético. Desta forma, os auto-valores de energia rotacional por inteiro associados aos auto-estados dessas auto-funções podem ser expressos como [6]:

$$E_{vJK}^{rot} = \frac{(B_v + C_v)}{2} J(J+1) + \left[A_v - \frac{B_v + C_v}{2} \right] K^2 - D_{JJ} J^2 (J+1)^2 - D_{JK} J(J+1) K^2 - D_{KK} K^2 \quad (2.2.7)$$

Onde A_v , B_v e C_v são as constantes de rotação para um particular estado vibracional (uma vez os momentos de inércia são dependentes do estado vibracional); D_{JJ} , D_{JK} e D_{KK} são as constantes de distorção centrífuga que podem ser consideradas constantes independentes do estado vibracional. No metanol, os eixos \mathbf{a} , \mathbf{b} e \mathbf{c} na verdade, não são os eixos principais da molécula, devido à pequena assimetria existe um produto de inércia I_{ab} ao redor dos eixos \mathbf{a} e \mathbf{b} . Costumeiramente, o momento de inércia I_a é separado em duas partes: I_{a1} defini-se como o momento de inércia do grupo hidroxila ao redor do eixo \mathbf{a} , e I_{a2} como o momento de inércia do grupo metil ao redor do mesmo eixo:

$$I_a = I_{a1} + I_{a2}. \quad (2.2.8)$$

Desta forma as constantes rotacionais efetivas A_v , B_v e C_v podem ser calculadas a partir da dos momentos de inércia e são dadas por:

$$A_v = \frac{\hbar}{4\pi} \left(\frac{I_a + I_b}{I_a I_b - I_{ab}^2} - \frac{I_b}{I_b^2 + I_{ab}^2} \right) \approx \frac{\hbar}{4\pi} \left(\frac{1}{I_{a1} + I_{a2}} \right), \quad (2.2.9)$$

$$B_v = \frac{\hbar}{4\pi} \left(\frac{I_b}{I_b^2 + I_{ab}^2} \right) \approx \frac{1}{I_b} \frac{\hbar}{4\pi}, \quad (2.2.10)$$

$$C_v = \frac{\hbar}{4\pi} \frac{1}{I_c}. \quad (2.2.11)$$

Onde os valores aproximados são validos quando se omite o produto de inércia I_{ab} . Uma vez essas constantes são determinadas, podemos encontrar el parâmetro de assimetria:

$$\kappa = \frac{2B_v - A_v - C_v}{A_v - C_v}, \quad (2.2.12)$$

que toma os valores 1,0 e -1. Se a molécula é simétrica prolata $\kappa=-1$.

Com os autovalores dados pela Equação 2.2.7, podemos fazer uma análise roto-vibracional de média resolução do espectro de absorção do metanol. Consideremos uma transição do estado fundamental vibracional v_0 para o primeiro estado excitado v_1 do estiramento C-O. Devido que o momento de dipolo elétrico para o modo do estiramento C-O é dirigido ao longo do eixo de semi-simetria da molécula, nenhum torque é exercido sobre ele e então K deve permanecer o mesmo na transição vibracional ($\Delta K=0$). Desta maneira espera-se uma única banda paralela que obedece à mesma regra de seleção do pião simétrico:

$$\Delta J = -1, 0, +1; \text{ ramos P, Q e R respectivamente}$$

Visto que as constantes $A_v, B_v, C_v, D_{JJ}, D_{JK}$ e D_{KK} permanecem essencialmente iguais no primeiro estado excitado v_1 que no estado fundamenta vibracional v_0 (e que $\Delta K=0$), podemos escrever a variação de energia na transição para cada um dos ramos como:

Ramo P ($J \rightarrow J': J'=J+1$)

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{v'J'K'} - E_{vJK} \\ &= \hbar\omega - (\check{B}_{v'} + \check{B}_v)J + (\check{B}_{v'} - \check{B}_v - D_{J'J'} + D_{JJ})J^2 + \\ &\quad 2(D_{J'J'} + D_{JJ})J^3 - (D_{J'J'} - D_{JJ})J^4 \end{aligned}$$

Ramo Q ($J \rightarrow J': J'=J$)

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{v'J'K'} - E_{vJK} \\ &= \hbar\omega - (\check{B}_{v'} + \check{B}_v)J + (\check{B}_{v'} - \check{B}_v - D_{J'J'} + D_{JJ})J^2 - \\ &\quad 2(D_{J'J'} - D_{JJ})J^3 - (D_{J'J'} - D_{JJ})J^4 \end{aligned}$$

Ramo R ($J \rightarrow J'$: $J' = J + 1$)

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{v'J'K'} - E_{vJK} \\ &= \hbar\omega - (2\check{B}_{v'} - 4D_{JJ}) + (3\check{B}_{v'} - \check{B}_v - 12D_{J'J'})J + \\ &\quad (\check{B}_{v'} - \check{B}_v - 13D_{J'J'} + D_{JJ})J^2 - (6D_{J'J'} - 2D_{JJ})J^3 - (D_{J'J'} - D_{JJ})J^4 \end{aligned}$$

Onde temos feito a renomeclatura $\check{B}_v \Leftrightarrow 1/2(B + C)$ por facilidade no calculo.

Modo	¹³ CD ₃ OH	
	Fundamental	Estiramento C-O
I _b	42.930168	43.055156
I _c	44.1904	44.510708
I _{ab}	-0.220218	-0.220218
I _{a1}	1.254129	1.254129
I _{a2}	10.621643	10.621643
D _{KK}	1.0x10 ⁻⁵	1.0x10 ⁻⁵
D _{JK}	5.257x10 ⁻⁶	5.257x10 ⁻⁶
D _{JJ}	0.947322x10 ⁻⁶	0.947322x10 ⁻⁶

Tabela 2.2: Momentos de Inercia (g·cm²×10⁻⁴⁰) e constantes de distorção centrífuga (cm⁻¹) do isótopo ¹³CD₃OH [10]

Na Tabela 2.2 temos só valores típicos das constantes moleculares para o isótopo ¹³CD₃OH. Sabendo como vimos na Secção 1.1.2, que em uma amostra macroscópica a uma temperatura dada as populações relativas dos níveis rotacionais obedecem a uma distribuição de Boltzmann segundo os valores de J, e com os valores das constantes $\check{B}_{v'}$, $D_{J'J'}$, \check{B}_v e D_{JJ} , na Figura 2.7 temos um espectro teórico de absorção para as bandas P, Q e J na transição do estado vibracional fundamental para o primeiro nível excitado do estiramento C-O do metanol [11].

Na Figura 2.8 temos o espectro de absorção do modo vibracional de estiramento C-O do ¹³CD₃OH [7], e podemos ver que a absorção de este isótopo ainda cai na região de emissão dos lasers de CO₂.

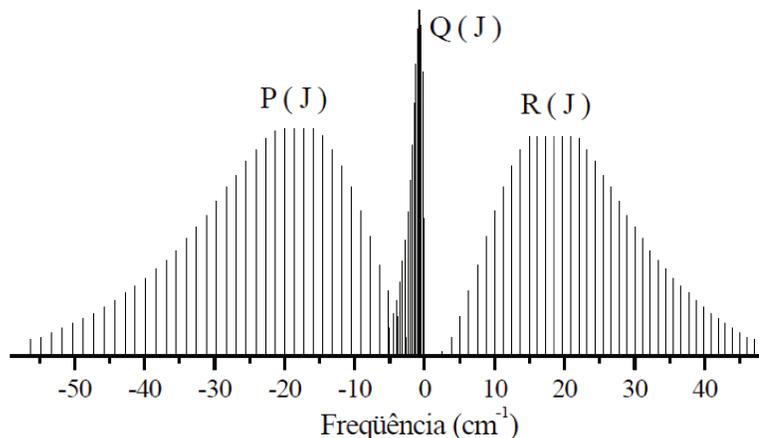


Figura 2.7: Espectro teórico das bandas rotacionais P, Q, e R do modo vibracional de estiramento C-O do metanol, com o zero sendo a origem da banda Q (ν_0) [11]

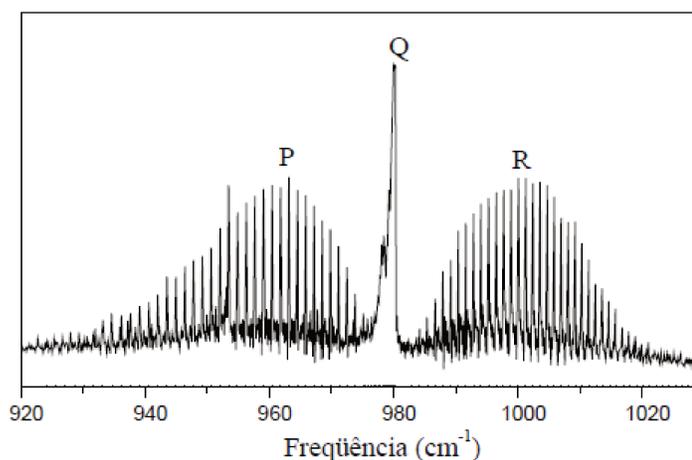


Figura 2.8: Espectro experimental do modo de estiramento CO do $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ obtido por espectroscopia a transformada de Fourier com resolução de 0.12cm^{-1} [7]

Nesta primeira análise não temos considerado o efeito da torção o qual que será visto na próxima secção.

2.2.3 Torção

Dos modos vibracionais fundamentais do metanol surge um interesse pelo modo de torção. Este modo de certa forma se constitui na característica mais importante do metanol devido que o grupo hidroxila não roda livremente respeito do grupo metílico, mas está sujeito a um potencial de impedimento com a mesma triple simetria do grupo metílico.

Como podemos ver na Tabela 2.1 a frequência do modo de torção (250cm^{-1}) comparada com o resto das frequências fundamentais é relativamente pequena (a de menor grandeza é da ordem de 1000cm^{-1}), conseqüentemente, as forças que dão origem à torção são muito mais fracas do que as forças que produzem o resto das vibrações fundamentais [12]. Portanto, dentro de uma boa aproximação, é possível no tratamento da torção considerar os grupos hidroxila e metílico como independentes cujo movimento mútuo consiste unicamente pela rotação de um respeito do outro (mantendo constante o ângulo H-O-C) submetida a um potencial de impedimento (rotação impedida) $V(\gamma)$ finito e triplamente degenerado como mostrado na Figura 2.9.

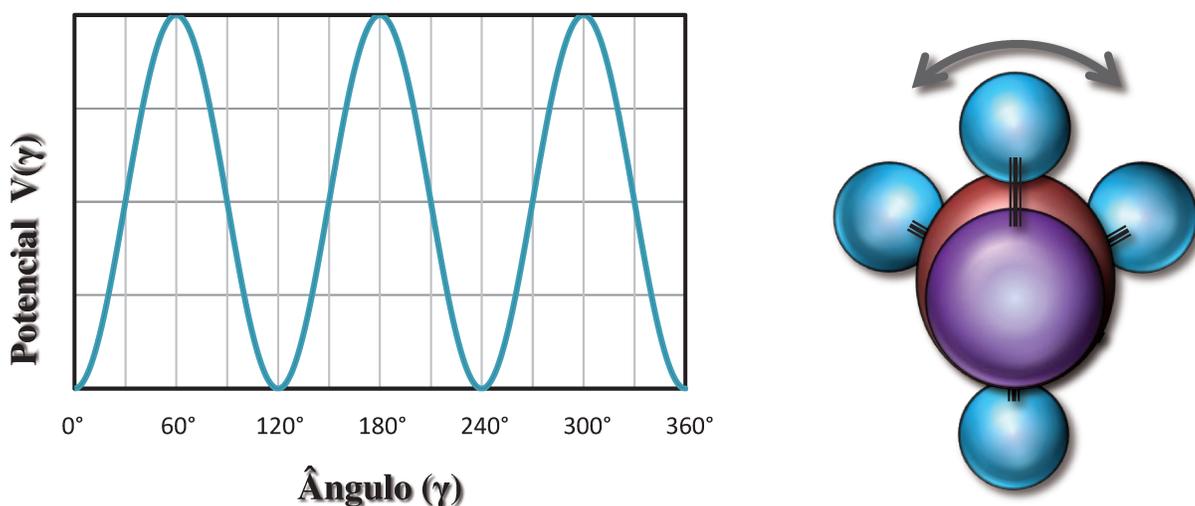


Figura 2.9: Barreira de Potencial $V(\gamma)$. A tripla degenerescência esta associada às três posições equivalentes do grupo OH em relação ao grupo CH_3

Para este potencial decorrente da interação de longo alcance entre os átomos de hidrogênio dos grupos OH e CH_3 é costume assumir uma simples forma sinusoidal general expressa em termos de uma expansão de Fourier da forma:

$$V(\gamma) = \frac{1}{2} \sum_i V_{3i} [1 - \text{Cos}(3i\gamma)], \quad (2.2.13)$$

o qual tem a mesma periodicidade do grupo metílico e onde γ é o ângulo da rotação mútua. Utilizaremos esta forma para o potencial enquanto ele é apenas uma aproximação correta que representa as mais importantes características do espectro [12].

Se o potencial de barreira separando os mínimos é o suficientemente alto permitira ao grupo OH realizar vibrações (do tipo oscilador harmônico com uma frequência de

torção) com uma probabilidade de tunelamento ($E < V_0$). Se as barreiras são o suficientemente baixas o movimento do hidrogênio vai aproximar uma rotação livre do grupo hidroxila respeito do metílico.

Como o primeiro termo da expansão (2.2.13) é muito maior do que os demais termos ($V_3/V_6 \approx 10^{-3}$) [3], é uma razoável aproximação descrever a rotação impedida por um potencial de impedimento efetivo:

$$V(\gamma) \cong \frac{1}{2}V_3 [1 - \text{Cos}(3\gamma)], \quad (2.2.14)$$

com o segundo termo da expansão entrando na Hamiltoniana de perturbação. Assim a Hamiltoniana não perturbada da torção da molécula pode ser escrita como [5]:

$$\mathbf{H}_{tor} = \mathbf{F}\mathbf{P}_\gamma^2 + \frac{1}{2}V_3 [1 - \text{Cos}(3\gamma)]. \quad (2.2.15)$$

Onde

$$\mathbf{F} = \frac{\hbar}{4\pi c} \left[\frac{\mathbf{I}_a\mathbf{I}_b - \mathbf{I}_{ab}^2}{\mathbf{I}_{a1}\mathbf{I}_{a2}\mathbf{I}_b - \mathbf{I}_{a2}\mathbf{I}_{ab}^2} \right] \quad (2.2.16)$$

e

$$\mathbf{P}_\gamma = \frac{1}{i} \left(\frac{\partial}{\partial \gamma} \right) \quad (2.2.17)$$

é o momento canônico associado ao ângulo de rotação. $[\mathbf{F}, \mathbf{P}_\gamma]$ é a energia cinética canonicamente conjugada.

As autofunções de esta Hamiltoniana são as autofunções de Mathiew [9]:

$$R_{n\tau K}^{tor}(\gamma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} a_m e^{i(3m+\sigma)\gamma}. \quad (2.2.18)$$

Desta forma, podemos escrever os autovalores da energia de torção como:

$$E_{n\tau K}^{tor} = \mathbf{F} \langle \mathbf{P}_\gamma^2 \rangle + \frac{1}{2}V_3 \langle 1 - \text{Cos}(3\gamma) \rangle, \quad (2.2.19)$$

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

Estes autovalores de energia dependeram de três números quânticos: n , K , τ . O número quântico $n=0,1,2,\dots$ está associado aos estados estacionários do modo vibracional de torção do OH e é triplamente degenerado. O número K é a mesma projeção do momento angular sobre o eixo de semi-simetria tratada na rotação. O número τ é decorrente da probabilidade de tunelamento do grupo OH pelas três posições equivalentes do potencial de impedimento, podendo valer 1, 2 ou 3.

Uma notação alternativa e comum, é classificar os três estados de tunelamento de acordo com a sua simetria pelas espécies A , E_1 e E_2 do grupo de simetria C_3 segundo a relação [13]:

$$\begin{aligned} se : \tau + K = 3N &\Rightarrow E_1, \\ se : \tau + K = 3N + 1 &\Rightarrow A, \\ se : \tau + K = 3N + 2 &\Rightarrow E_2; \quad N = 0, 1, 2, \dots \end{aligned}$$

Isto será muito relevante quando tratarmos as regras de seleção pelo fato de que o metanol, tanto na emissão como na absorção de radiações eletromagnéticas, não altera sua simetria torcional (E_1 , A ou E_2).

2.2.4 Perturbação

Até agora temos resolvido a Hamiltoniana H^0 não perturbada da molécula que possui autovalores de energia $E_{v n \tau K}^0$ que é a soma dos autovalores de vibração (E_v), de rotação (E_{vJK}^{rot}) e de torção ($E_{n\tau K}^{tor}$) dadas pelas Equações (2.2.4), (2.2.7) e (2.2.19), respectivamente.

O próximo passo consiste no cálculo dos vários termos de perturbação usando as autofunções de base não perturbadas. Tomando a uma base $\{|\Psi\rangle_{v n \tau K J}\}$ formada pelo produto das autofunções de vibração, de rotação e de torção; podemos, utilizando teoria de perturbações, calcular a energia de perturbação como segue [5]:

O primeiro termo é a aproximação de segunda ordem do potencial de impedimento, que será dependente de n , τ e K , e é dado por:

$$\frac{1}{2} V_6 \langle 1 - \text{Cos}(6\gamma) \rangle.$$

Onde $\langle \rangle$ representa o valor esperado na base $\{|\Psi\rangle_{v n \tau K J}\}$.

O segundo termo será devido às distorções centrífugas causadas pela torção e é dado em função de 7 parâmetros (k_1, k_2, \dots, k_7) conhecidos como constantes empíricas de Kirtman [14]:

$$\alpha = k_1 K^3 \langle P_\gamma \rangle + k_2 K^2 \langle P_\gamma^2 \rangle + k_3 K \langle P_\gamma^3 \rangle + k_4 \langle P_\gamma^4 \rangle + k_5 K^2 \langle 1 - \cos 3\gamma \rangle + k_6 K \langle P_\gamma (1 - \cos 3\gamma) \rangle + k_7 \langle P_\gamma^2 (1 - \cos 3\gamma) \rangle.$$

O terceiro termo vem da distorção centrífuga de um rotor simétrico possuindo um grau de liberdade de rotação interna (interação rotação-torção) e é dado por:

$$\beta J(J+1) = \left[G_v \langle P_\gamma^2 \rangle + L_v K \langle P_\gamma \rangle + F_v \langle 1 - \cos 3\gamma \rangle \right] J(J+1).$$

O quarto e ultimo termo está associado à assimetria da molécula. Essa assimetria causa uma quebra da dupla degenerescência dos estados com simetria torcional A (para $K \neq 0$) desdobrando-os em estados A^+ e A^- . Este desdobramento é dado por [15]:

$$\Delta E = \frac{(J+K)!}{(J-K)!} [S_K + J(J+1)T_K].$$

Onde os coeficientes S_k e T_k caem rapidamente com o aumento de K de modo que ΔE só é significativo para $K \leq 6$. A assimetria da molécula não remove a degenerescência dos estados com simetria torcional E_1 e E_2 . Estes permanecerão degenerados tendo uma simetria tripla no ângulo de torção γ .

Desta forma podemos expressar a energia total como:

$$E_{vntJK}^0 = E_{vntJK}^0 + \check{E}_{vntJK}. \quad (2.2.20)$$

Onde

$$E_{vntJK}^0 = hc\left(v + \frac{1}{2}\right)v_{vib} + E_{vJK}^{rot} + E_{n\tau K}^{tor}, \quad (2.2.21)$$

é a energia não perturbada, e

$$\check{E}_{vntJK} = \frac{1}{2}V_6 \langle 1 - \cos(6\gamma) \rangle + \alpha + \beta J(J+1) + \Delta E \quad (2.2.22)$$

é a energia de perturbação.

2.3 Regras de Seleção e de Polarização

Vamos estudar as regras de seleção para transições de dipolo elétrico envolvidas nas transições vibro-rototorcionais na molécula de metanol que dão lugar à ação laser IVL.

Para isto, vamos considerar por separado a absorção de radiação IV da emissão de radiação IVL.

Para a absorção voltaremos a considerar transições vibracionais do modo fundamental v_0 para o primeiro modo excitado v_1 do estiramento C-O. Como já dissemos, o momento de dipolo elétrico para o modo de estiramento C-O é essencialmente dirigido ao longo do eixo de semi-simetria, não sendo portanto sujeito a torque nenhum, de maneira que não ocorre mudança na componente K . Desta forma, as transições obedecem às mesmas regras que as bandas paralelas do pião simétrico. Além, se espera que a simetria torcional se conserve, isto é, o valor de τ não muda. Em resumo as regras de seleção para absorção de radiação IV são:

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

Para a emissão consideraremos apenas transições roto-torcionais que ocorrem dentro de um mesmo estado vibracional ($\Delta v = 0$). Agora, temos regras de seleção menos restritivas e devido ao metanol ter momento de dipolo elétrico permanente ao longo do eixo de semi-simetria (eixo **a**) bem como perpendicular a ele (eixo **b**), dependendo do momento de dipolo elétrico permanente envolvido teremos dois tipos de transições permitidas no processo de emissão:

Emissão tipo a (μ_{\parallel}): Ou banda paralela, que como no caso da absorção não tem mudança no K :

$$\Delta v = 0; \quad \Delta J = +1, 0, -1; \quad \Delta K = 0; \quad \Delta n = 0; \quad \Delta \tau = 0.$$

Emissão tipo b (μ_{\perp}): Ou banda perpendicular que envolve mudanças no momento de dipolo elétrico nas direções perpendiculares ao eixo de semi-simetria levando a uma mudança no K :

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

com o $\Delta \tau$ determinado com tal de conservar a simetria torcional, ou seja, determinado quanto manter:

$$\begin{aligned} se : \tau + K &= 3N && \Rightarrow E_1, \\ se : \tau + K &= 3N + 1 && \Rightarrow A, \\ se : \tau + K &= 3N + 2 && \Rightarrow E_2; \quad N = 0, 1, 2, \dots \end{aligned}$$

Devido ao estado A ser desdobrado em estados A^+ e A^- , estes estados apresentam uma regra adicional segundo:

$$\begin{aligned} \pm &\longrightarrow \pm \text{ se } |\Delta J| = 1 \\ \pm &\longrightarrow \mp \text{ se } |\Delta J| = 0 \end{aligned}$$

A Figura 2.10 resume as diferentes transições permitidas pelas regras de seleção de absorção e de emissão para uma simetria torcional dada (E_1 , E_2 ou A).

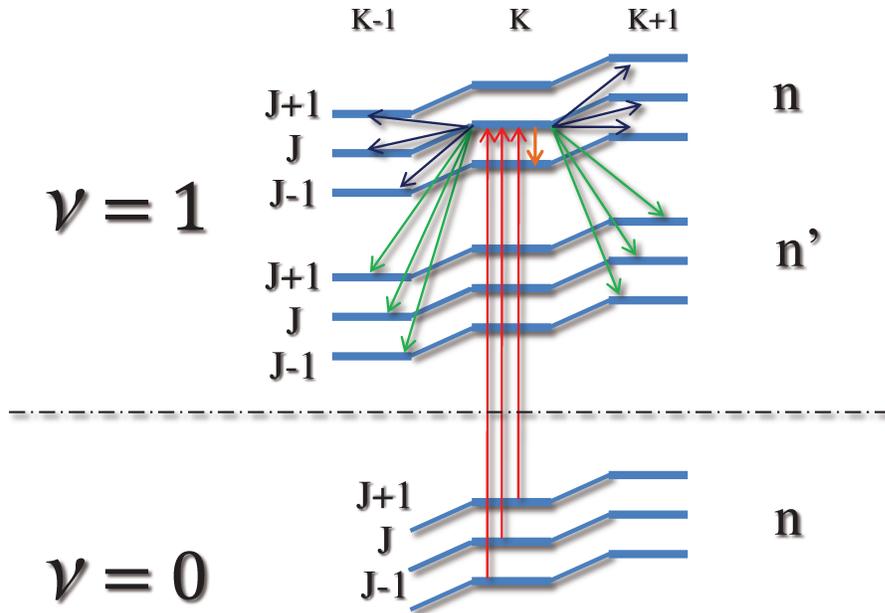


Figura 2.10: Transições permitidas de absorção e de emissão para moléculas tipo metanol

Um fator importante na caracterização das linhas laser IVL é a identificação da polarização destas linhas de emissão. Verifica-se experimentalmente que, quando ocorre uma emissão laser IVL como resultado da absorção de radiação IV linearmente polarizada, o feixe IVL resulta polarizado paralela ou perpendicularmente à radiação IV e obedece a seguinte regra empírica [4]:

$$\Delta J_{\text{absorção}} + \Delta J_{\text{emissão}} = \begin{cases} \text{par} \Rightarrow \text{a emissão é paralela à absorção } (\parallel) \\ \text{ímpar} \Rightarrow \text{a emissão é perpendicular à absorção } (\perp) \end{cases}$$

Esta regra é de grande importância na identificação dos níveis envolvidos na ação laser IVL quando dados de polarização são disponíveis.

2.4 Bombeamento Óptico de Moléculas Polares

O Bombeamento Óptico em moléculas polares tem-se mostrado o modo mais efetivo na geração de radiação eletromagnética estimulada no infravermelho longínquo. Introduzida pela primeira vez por Chang e Bridges[16], a técnica consiste em usar uma apropriada fonte de radiação infravermelha para induzir uma inversão de população pela excitação seletiva de uma transição vibro-rotacional num gás molecular o qual é usado como meio ativo. A emissão estimulada de radiação ocorre, então, por um decaimento puramente rotacional do nível populado. Essa emissão esta, normalmente, compreendida no infravermelho longínquo, Figura 2.10.

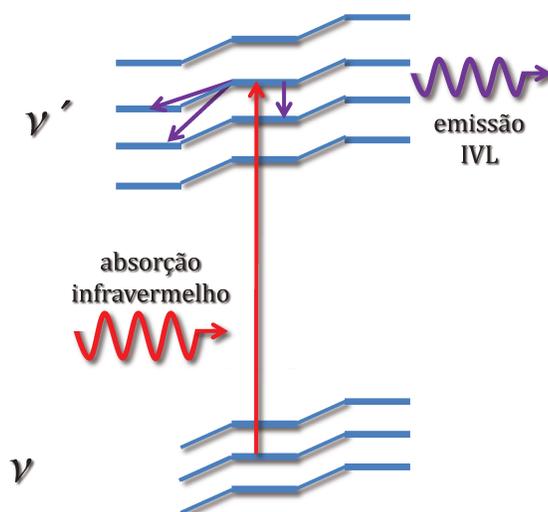


Figura 2.10: Bombeamento Óptico

Esta técnica se converte numa ferramenta muito importante devido a sua alta seletividade uma vez que dispomos de fontes de radiação IV com bandas de emissões estreitas permitindo popular os níveis individualmente pela coincidência acidental entre a linha de bombeio e a de uma transição roto-vibracional da molécula. Isto não ocorre, por exemplo, com uma excitação por descarga elétrica. Este aumento seletivo da população de um determinado nível pode levar à condição de inversão de população para o meio se tornar um amplificador de radiação possibilitando a construção de um sistema Laser IVL.

No Bombeamento Óptico, o metanol é uma molécula particularmente interessante. A partir do primeiro trabalho utilizando-a como meio ativo, centenas de linhas laser IVL tem sido descobertas por essa molécula. As principais razões para esse sucesso são:

CAPÍTULO 2: MOLÉCULA DE METANOL

- a molécula ser bastante polar apresentando momento de dipolo elétrico permanente tanto paralelamente quanto perpendicularmente ao eixo de semi-simetria uma vez que as probabilidades de transição de dipolo elétrico são proporcionais ao quadrado dos momentos de dipolo.

- a excelente superposição de alguns modos vibracionais do metanol com o espectro de emissão dos lasers de CO_2 (ao redor de 1000cm^{-1}). Estes lasers com as suas centenas de linhas de emissão se convertem numa adequada fonte de bombeamento óptico.

- a muito pouca população térmica dos modos vibracionais excitados pelo bombeio ($1000\text{cm}^{-1} \approx 5KT$) faz que um bombeamento para qualquer nível rotacional represente normalmente uma inversão de população para os demais níveis rotacionais desse modo aumentando as possibilidades de transições laser.

Igualmente importante para a riqueza de linhas IVL é a complexidade espectral do metanol que advém do grau de liberdade de torção fazendo as regras de seleção menos restritivas que para moléculas simétricas.

Uma das limitações desta técnica é a sintonizabilidade em frequência da emissão do CO_2 com a coincidência acidental entre a frequência de absorção da molécula e da frequência de emissão da fonte de bombeio. Uma forma de minimizar isto é por meio da utilização de configurações especiais dos lasers de CO_2 como lasers guia de ondas ou com mudanças isotópicas. Além disto, as mudanças isotópicas no metanol: $\text{H} \rightarrow \text{D}$, $^{12}\text{C} \rightarrow ^{13}\text{C}$ e $^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}$ não alteram substancialmente nem a estrutura molecular, nem os momentos de dipolo elétrico e nem a energia dos modos vibracionais, fazendo todos os isótopos do metanol candidatos para o bombeamento óptico.

Referências Bibliográficas

- [1] S. B. Zhao, S.N. Ghosh. *Journal of Infrared and Millimeter Waves* *Infrared Milli* 16,3,547 (1995)
- [2] L.M. Sverdlov, M.A. Kovner, E.P. Krainov. *Vibrational Spectra of Polyatomic Molecules*, John Wiley Sons, New York, 473 (1974)
- [3] R. M. Lees and J. G. Baker. *Journal of Chemical Physics* 48, 12, 5299 (1968)
- [4] E.V. Ivash, D.M. Dennison. *Journal of Chemical Physics* 21, 10, 1084 (1953)
- [5] Y.Y. Kwan, D.M. Dennison. *Journal of Molecular Spectroscopy* 43, 291 (1972)
- [6] G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure II - Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold Co. (1945).
- [7] F.C. Cruz , A. Scalabrin, D. Pereira, P.A.M. Vazquez, Y. Hase, F. Strumia. *Journal of Molecular Spectroscopy* 156, 22 (1992)
- [8] A. Scalabrin, E. C. C. Vasconcellos, C. H. Brito Cruz and H. L. Fragnito - in *Lasers and Applications*, Springer Series V26, 222 (1980)
- [9] D. Pereira, Tese de Doutorado, IFGW, Unicamp (1985)
- [10] W. H. Weber, P. D. Maker. *Journal of Molecular Spectroscopy* 93, 131 (1982)
- [11] Ronaldo Celco Viscovini, Tese de Doutorado, IFGW, Unicamp (2000)
- [12] Donald G. Burkhard and David M. Dennison. *Physical Review*, 48, 3, 408 (1951)
- [13] C. C. Lin and J. D. Swalen. *Review of Modern Physics*, 31 ,841 (1959)
- [14] B. Kirtman. *Journal of Chemical Physics* 37, 11, 2516, (1962)
- [15] E. V. Ivash, D. M. Denninson. *Physical Review* 89, 895, (1953)
- [16] T.Y. Chang e T.J. Bridges, *Optics Communications* 1, 9, (1970)

CAPÍTULO 3

TÉCNICAS E ARANJOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo trataremos das técnicas, dos equipamentos e da montagem experimental utilizados no bombeamento óptico do $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$, CD_3OD e do $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ com um Laser de $^{13}\text{CO}_2$ para conseguir os principais resultados de este trabalho que são dados de Espectroscopia de Absorção Fotoacústica e a Geração e Caracterização Laser IVL.

3.1 Bombeamento Óptico do $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$, CD_3OD e do $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$

Como vimos no capítulo anterior, as moléculas isotópicas e formas deuteradas do metanol são excelentes candidatos para o bombeamento óptico devido à superposição de alguns de seus modos vibracionais com o espectro de emissão dos lasers de CO_2 . Em particular, o $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$, CD_3OD e o $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ apresentam uma significativa superposição do modo vibracional de estiramento C-O com as algumas linhas de emissão do laser de $^{13}\text{CO}_2$, como é visto nas Figuras 3.1, 3.2 e 3.3.

Esta superposição torna o laser de $^{13}\text{CO}_2$, especialmente nas bandas 9P e 10R, uma importante fonte de bombeamento para este modo molecular destas moléculas. Neste trabalho iremos realizar o bombeamento óptico da forte banda de absorção do estiramento C-O destas moléculas utilizando um laser de $^{13}\text{CO}_2$ selado que foi montado e caracterizado nos laboratórios do Grupo de Lasers e Aplicações do IFGW da UNICAMP, e que apresenta uma sintonia de 110MHz ao redor de cada linha de emissão (Secção 1.3).

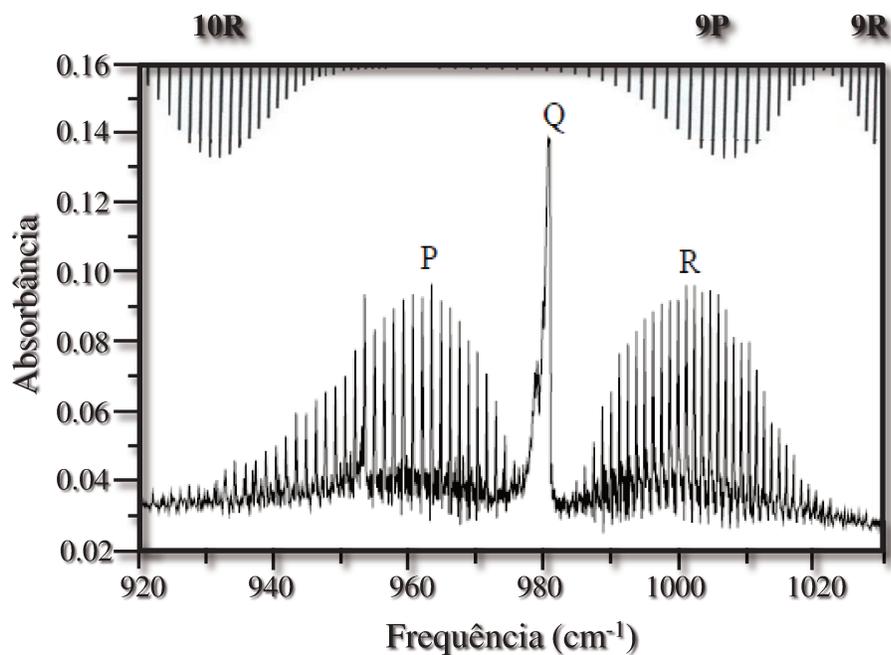


Figura 3.1: Espectro experimental do modo de estiramento C-O do $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ obtido por espectroscopia a Transformada de Fourier com resolução de 0.12cm^{-1} [1]

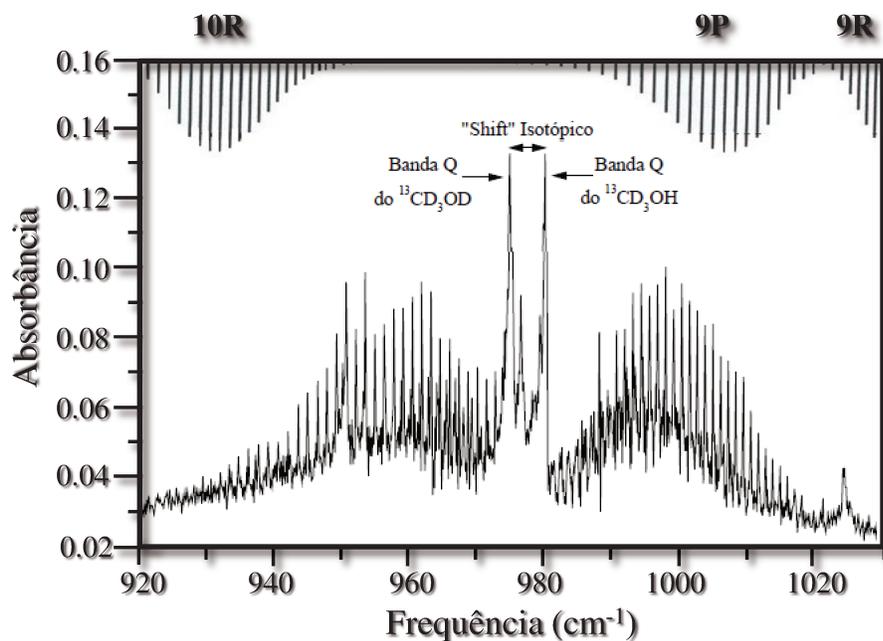


Figura 3.2: Espectro experimental do modo de estiramento C-O do $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ obtido por espectroscopia a Transformada de Fourier com resolução de 0.12cm^{-1} [1]

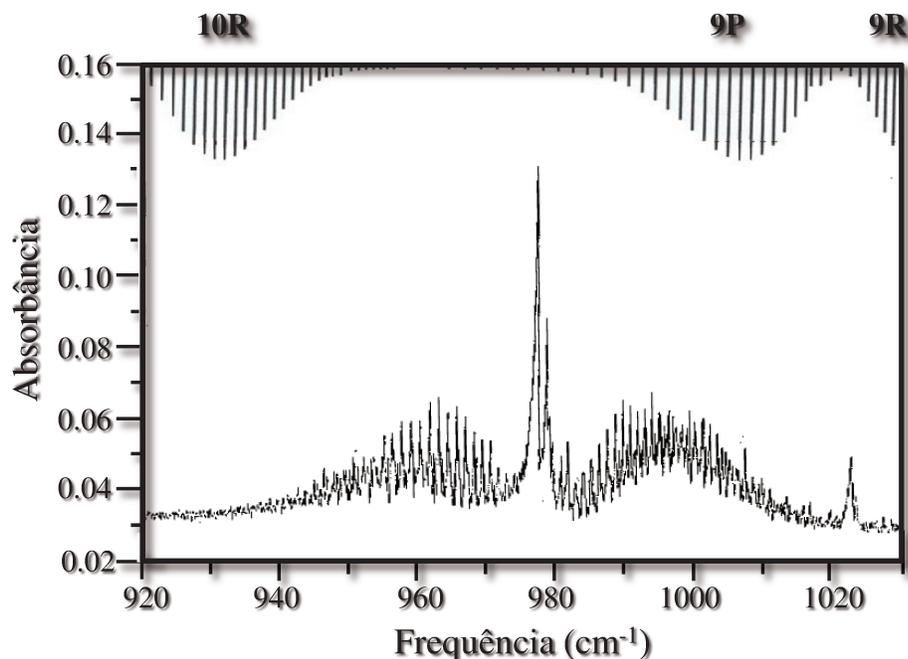


Figura 3.3: Espectro experimental do modo de estiramento C-O do CD_3OD obtido por espectroscopia a Transformada de Fourier com resolução de 0.12cm^{-1} [2]

Pela primeira vez será usado um laser de $^{13}\text{CO}_2$ para bombear a molécula $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$. As moléculas $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ e CD_3OD já tem sido bombeadas com um laser de $^{13}\text{CO}_2$ e tem-se mostrado muito eficientes na geração de radiação de laser IVL [3]. Como até então só existe um trabalho para o $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ [4] e dois trabalhos [5, 6] para o CD_3OD com este bombeamento, o interesse então é expandir as investigações nestas moléculas. Para o CD_3OD surge um interesse particular devido à existência de algumas interrogações respeito a dados de polarização e de dessintonias (*offset*) para a posição exata da absorção das linhas IVL descobertas com este bombeamento. Além disso, existem duvidas com relação a algumas das linhas encontradas nesta molécula devido ao fato de que em presença de vapor de água (H_2O) ou outras impurezas contendo hidrogênios, alcoóis com hidroxilas deuteradas tendem a trocar seus deutérios por hidrogênios, como por exemplo:



Isto causa uma contaminação por CD_3OH na amostra CD_3OD e por $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ na amostra $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ como, por exemplo, vemos na Figura 3.2. Como os espectros de transformada de Fourier envolvem um tempo grande na obtenção dos dados (≈ 2 horas) a

contaminação acaba sendo observada mesmo em amostras de alta pureza. Devido à contaminação algumas linhas laser IVL muito fortes ou fortes do CD_3OH ($^{13}\text{CD}_3\text{OH}$) podem ser observadas durante o bombeamento óptico do CD_3OD ($^{13}\text{CD}_3\text{OD}$). Na espectroscopia fotoacústica, efeitos decorrentes da contaminação aparecem sob forma de linhas de absorção coincidentes com as da amostra "contaminação", que tendem a aumentar suas intensidades quando é interrompido o fluxo gasoso da amostra de prova.

3.2 O Laser IVL

A geração de laser IVL por bombeamento óptico é realizada nas moléculas contidas dentro de um ressonador tipo Fabry-Perot aberto, constituído por dois espelhos esféricos com filme de ouro, com 7.5cm de diâmetro e 140cm de raio de curvatura. Estes espelhos encontram-se nas extremidades de um tubo de Pirex de 100cm de comprimento e 7.5cm de diâmetro interno. Esta cavidade ressonante é utilizada tanto para a Espectroscopia Fotoacústica quanto para a Geração de Laser IVL, e também foi construída pelo grupo de Lasers e Aplicações do IFGW da UNICAMP [7] e na Figura 3.4 temos um esquema do Laser IVL onde podemos identificar as varias partes da cavidade.

Um dos espelhos tem um orifício central de 2mm, com uma janela de ZnSe que permite a entrada da radiação IV proveniente do Laser de $^{13}\text{CO}_2$ Selado que é responsável pelo bombeamento. 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 fazendo a varredura da cavidade. Esta varredura é muito importante, como será visto mais adiante, para a Geração e Caracterização Laser IVL uma vez que nos permite achar a ressonância das linhas de emissão.

Dentro da cavidade e perpendicular ao seu eixo óptico, temos um espelho de acoplamento feito de cobre com 6mm de diâmetro, cortado e polido a 45° o qual permite extrair parte da radiação laser IVL produzida, através de uma lente de polietileno para que esta radiação possa ser caracterizada ou utilizada. Este espelho pode ser posicionado a varias distancias do eixo da cavidade Fabry-Perot para variar o acoplamento da radiação oscilando com diferentes comprimentos de onda, com a saída.

Um microfone de eletreto, colocado em contato com o gás molecular contido na cavidade, é responsável pela detecção dos sinais fotoacústicos para, como veremos, poderemos realizar a Espectroscopia Fotoacústica.

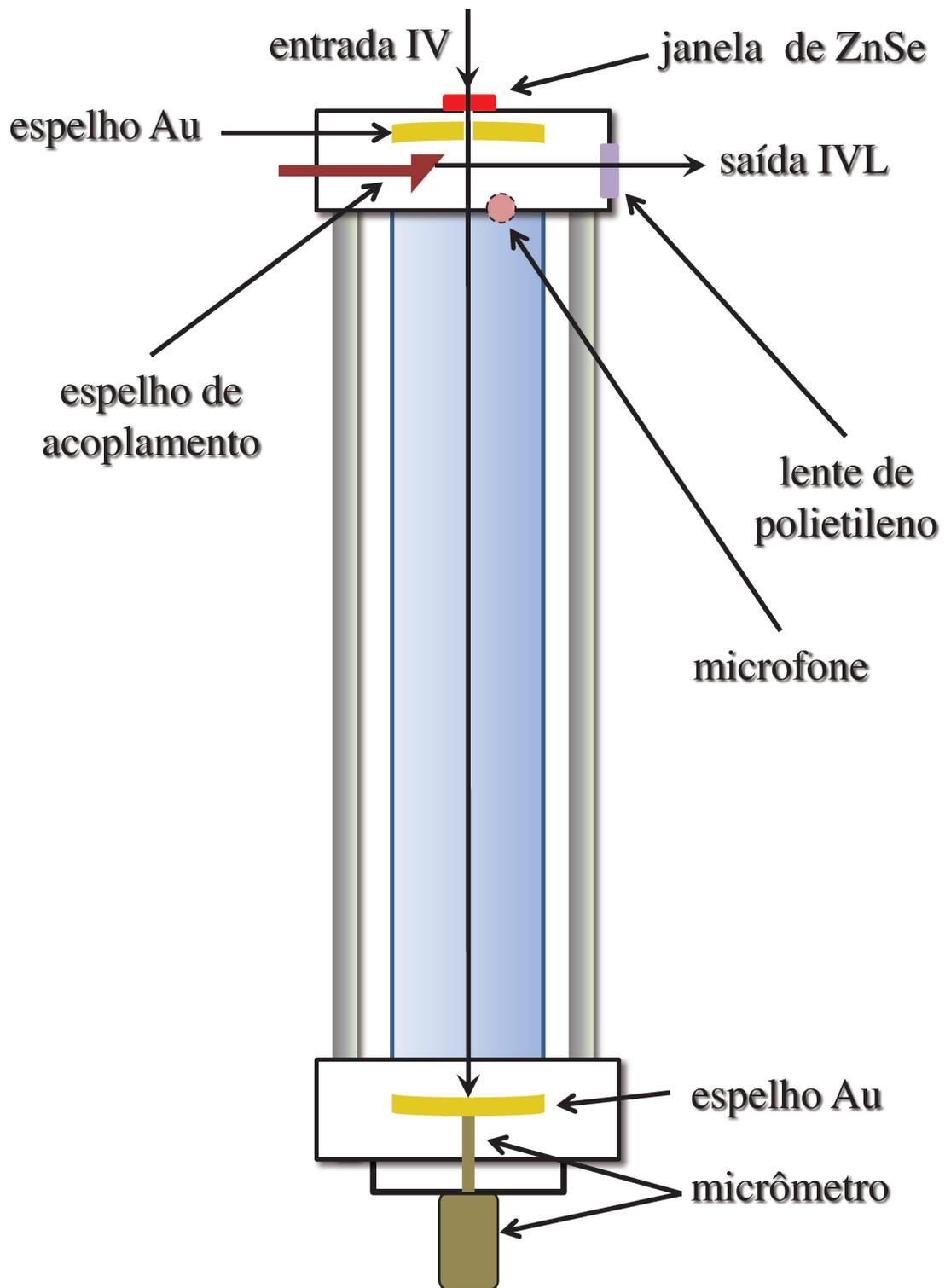


Figura 3.4: Esquema da cavidade Fabry-Perot onde ocorre a oscilação Laser IVL

Com uma entrada de gás regulada por uma válvula agulha e uma saída de gás para uma bomba de vácuo mecânica, a qual nos permite alcançar pressões de fundo de até 40mTorr, podemos controlar o fluxo de gases ao interior da cavidade. A pressão é medida diretamente num manômetro conectado à cavidade. Este controle da pressão é muito importante uma vez que os sinais fotoacústicos dependem diretamente da pressão e além permite-nos achar a pressão ideal de trabalho da oscilação laser IVL. O fluxo contínuo é necessário para minimizarmos a contaminação das amostras pela troca de $D \rightleftharpoons H$ nas hidroxilas.

Finalmente, um suporte composto por barras de aço-inox presas em cabeçotes de duralumínio garantem a estabilidade mecânica do Laser IVL. Na Figura 3.5 temos uma fotografia do Laser IVL montada no laboratório.

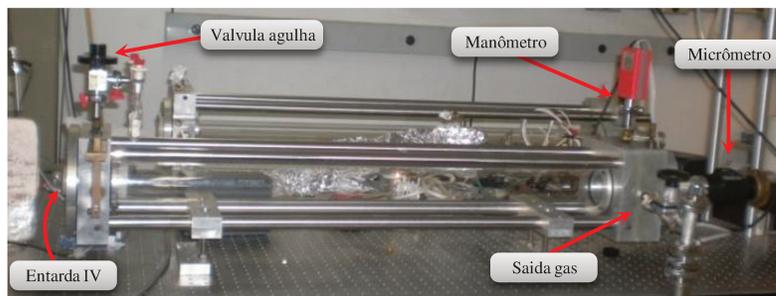


Figura 3.5: Fotografia da cavidade Fabry-Perot

3.3 A Montagem Experimental

A montagem experimental utilizada neste trabalho é esquematizada na Figura 3.6, e pode ser dividida em duas partes: a óptica e a eletrônica de aquisição e análise de dados.

Na parte óptica, temos inicialmente o laser de bombeio de $^{13}\text{CO}_2$ com seu feixe de radiação infravermelho. Na janela de saída em ângulo de Brewster deste laser, juntamos o feixe IV do bombeio com um feixe de luz visível (633nm) proveniente de um laser de HeNe comercial (5mW). Esta luz visível serve de guia para acompanharmos o feixe laser IV. Na frente da saída do laser de $^{13}\text{CO}_2$ é colocado um medidor de potência *power meter* o qual podemos facilmente tirar e voltar a colocar. Um espelho móvel é colocado após do medidor de potência para desviar o feixe misturado ($^{13}\text{CO}_2 + \text{HeNe}$) para um analisador de espectro de CO_2 da *Lasercraft*, toda vez que queremos saber a linha de emissão que o laser de $^{13}\text{CO}_2$ está operando.

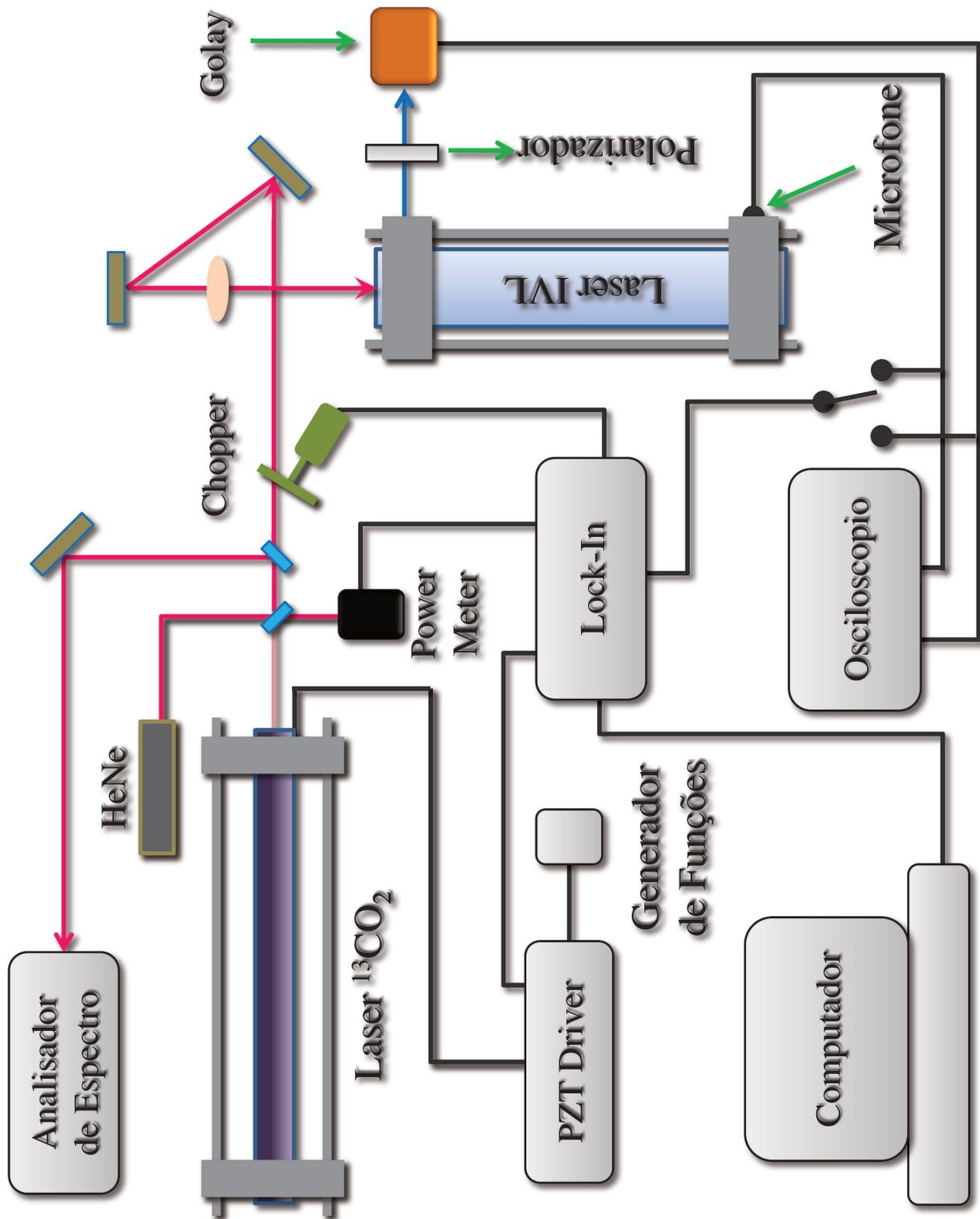


Figura 3.6: Montagem Experimental

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 referência de aproximadamente 30Hz. Posteriormente, este feixe é alinhado por um sistema de dois espelhos e é focalizado por uma lente de ZnSe ($f=10''$) na cavidade Laser IVL pelo orifício central de 2mm. Dentro desta cavidade, a radiação IV reflete entre os espelhos de Au bombeando as moléculas isotópicas do metanol. Procuramos uma ressonância entre uma transição de emissão destas moléculas e um dos modos de ressonância varrendo a cavidade com o sistema micrométrico acoplado ao espelho posterior da cavidade. Quando obtemos oscilação de uma linha laser IVL posicionamos o espelho de acoplamento de forma adequada para desviar parte desta radiação IVL para um detector pneumático do tipo *Golay* colocado na frente da janela de saída da cavidade. Antes da radiação IVL alcançar a *Golay* temos um polarizador móvel que nos permite comparar a polarização relativa do feixe IVL com respeito à polarização do feixe de bombeio IV.

Em quanto à aquisição e tratamento dos dados experimentais, um gerador de funções fornece uma onda em forma de rampa de 0-1200V, a uma fonte de alta tensão, desenvolvida também no grupo, possibilitando controlar a tensão na cerâmica piezoelétrica permitindo sintonizarmos o laser de $^{13}\text{CO}_2$. Desta forma conseguimos uma varredura total da faixa espectral livre do laser (F.S.R.). Um osciloscópio permite monitorarmos tanto o sinal fotoacústico proveniente do microfone de eletreto quanto o sinal laser IVL da *Golay*. O amplificador *lock-in* "SR530" filtra o sinal do microfone (fotoacústico) ou da *Golay* (IVL), segundo a frequência do *chopper*. O sinal resultante é juntado com os provenientes do medidor de potência e o do gerador de funções, e transmitido via comunicação *GPB* a um computador com o software "SR575-v2.13" desenvolvido no grupo que acompanha o *lock-in*.

3.4 Espectroscopia Fotoacústica

Em 1880 Bell [8] observou que quando luz solar modulada em intensidade incidia num sólido contido numa cela selada, som audível era produzido. Além disso, ele observou um efeito semelhante quando luz infravermelha ou ultravioleta era usada. Tyn-dal [9] e Röntgen [10] encontraram que um sinal acústico era produzido realizando a mesma experiência de Bell com gases. Contudo, durante mais de meio século a descoberta de Bell do efeito fotoacústico foi considerada como uma simples curiosidade até que fora reexaminada. Então, o efeito fotoacústico foi bem entendido e estabelecido como uma técnica útil no estudo de gases permitindo análises qualitativas e quantitativas em misturas gasosas. A radiação é absorvida e transformada em calor, então, a

modulação da intensidade produz uma componente alternada de pressão que torna-se audível (ondas de pressão). No entanto, foi o advento dos lasers o que permitiu ao efeito fotoacústico se tornar uma das mais importantes técnicas espectroscópicas existentes, altamente sensível e precisa, uma vez que o sinal fotoacústico contém a informação diretamente da absorção em vez da transmissão como na maioria das técnicas espectroscópicas. Isto permite à técnica diversas aplicações no estudo de sólidos, líquidos e gases.

Na Figura 3.7 temos em separado o arranjo experimental implementado para realizar a espectroscopia fotoacústica das moléculas $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$, $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ e do CD_3OD . Este arranjo é o esquema básico utilizado na espectroscopia fotoacústica em gases.

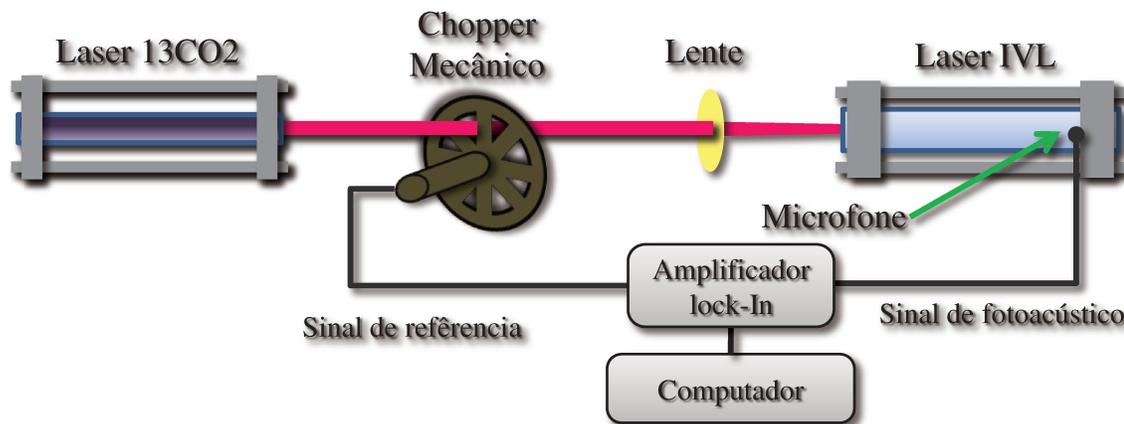


Figura 3.7: Arranjo experimental do sistema fotoacústico

A intensidade da radiação eletromagnética IV proveniente do laser de bombeio de $^{13}\text{CO}_2$ é modulada pelo *chopper* mecânico antes de alcançar a amostra gasosa contida dentro da cavidade Laser IVL. Com o bombeamento óptico aumentamos a população de alguns níveis roto-vibracionais excitados. Estes níveis tendem a decair para outros níveis menos excitados através de processos radiativos (emissão espontânea e estimulada) e, principalmente, processos não radiativos que aumentam a energia térmica do meio. Este efeito de alteração térmica por bombeamento de radiação eletromagnética é conhecido como *Fototérmico*. Essa variação de temperatura em amostras gasosas a volume constante tem associado a ela uma variação de pressão através da equação do gás ideal $PV = nRT$ para n moles do gás. Então, a pressão na cela muda de acordo com a modulação da intensidade do feixe de bombeio produzindo uma onda de som que podemos detectar pelo microfone de eletreto localizado ao interior da cavidade Laser IVL.

A amplitude do sinal fotoacústico depende da intensidade da radiação de bombeamento, da absorbância do meio para esta radiação, da pressão, do volume e da geometria da cela de bombeio [11]. Uma vez mantida as demais condições constantes temos uma relação direta entre a amplitude do sinal fotoacústico e a absorbância, a qual permite realizar a Espectroscopia de Absorção Fotoacústica [11, 12]. Com a fonte intensa de radiação eletromagnética e o amplificador *lock-in*, para aumentar a razão sinal/ruído, podemos obter uma sensibilidade suficiente para detecção de concentrações bem baixas (partes por bilhões). Este sinal fotoacústico é registrado no computador que tira dados de intensidade de absorção (mVol) em função da frequência de bombeio.

Os lasers de CO₂ são particularmente interessantes na espectroscopia fotoacústica, devido a seu grande número de linhas e potência de emissão, tendo sido utilizado para detecção de várias moléculas como o etileno (C₂H₄), o ozônio (O₃), o metanol (CH₃OH) e o próprio dióxido de carbono (CO₂). Em nosso trabalho o sinal fotoacústico servirá de guia para encontrar as transições de absorção das moléculas a bombear, onde temos a maior probabilidade de conseguirmos geração de laser IVL. Na pesquisa de emissões laser IVL, espectros de absorção fotoacústica servem para uma melhor orientação do que espectros a Transformada de Fourier, devido à alta razão sinal/ruído que nós conseguimos. Embora, a espectroscopia fotoacústica seja limitada à sintonizabilidade da fonte de excitação, é interessante notar que este espectro está limitado apenas pela largura Doppler da transição de absorção visto que o laser de ¹³CO₂ possui uma resolução em sintonização da ordem de 1MHz. O alargamento Doppler nas moléculas a estudar a temperatura ambiente é da ordem de 60MHz, o que faz que linhas de absorção muito próximas não sejam distinguidas.

Na Figura 3.8, temos o exemplo de um espectro fotoacústico (curva azul) da molécula CD₃OD em fluxo, sob pressão de 200mTorr, utilizando como fonte de radiação a linha 9P(24) do nosso laser de ¹³CO₂ com seu modo de 110MHz (curva vermelha). Podemos verificar, neste espectro, a existência de uma forte absorção, com *offsets* em aproximadamente -21MHz com respeito do máximo da curva de potência do bombeio.

Embora o sinal fotoacústico tenha uma dependência inversa com o volume (V⁻¹) [11] e a cavidade Fabry-Perot tenha um volume relativamente grande (V ≈ 2x10⁴cm³), o efeito de múltiplas passagens da radiação de bombeamento entre os espelhos da cavidade Laser IVL melhoram a relação sinal/ruído [5,9]. Isto permite, com o auxílio do filtro *lock-in*, termos resultados melhores que os obtidos em celas pequenas com única passagem de radiação.

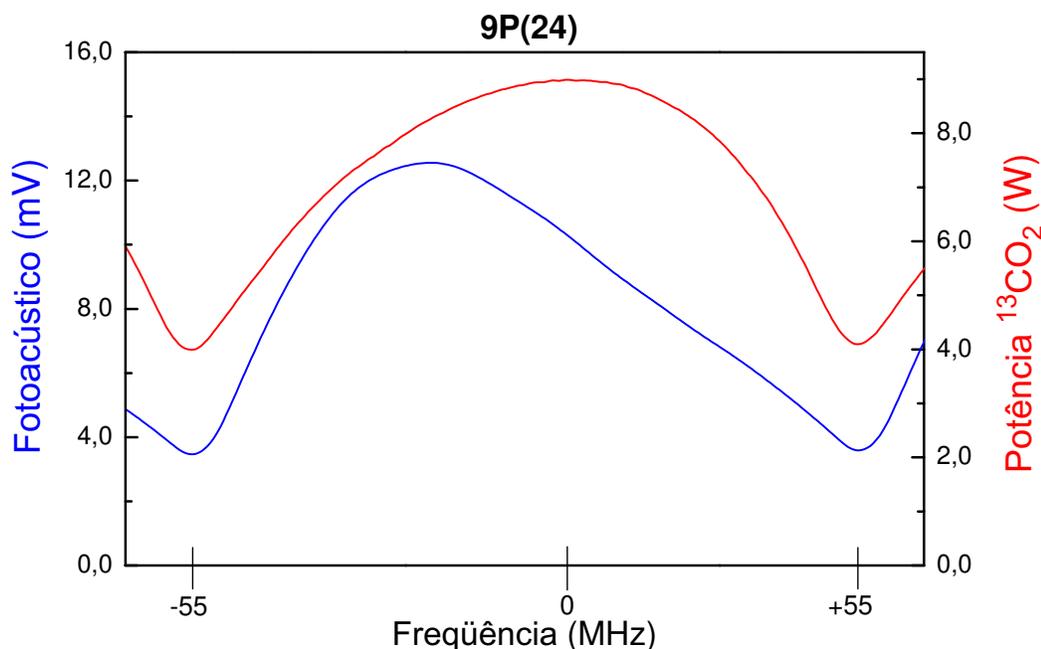


Figura 3.8: Espectro de absorção fotoacústica do CD_3OD (curva azul) junto com a curva de potência da linha 9P(24) do laser $^{13}\text{CO}_2$ (curva vermelha) a 200mTorr

3.5 Geração e Caracterização de Laser IVL

A descoberta dos lasers bombeados opticamente tem desencadeado em milhares de novas linhas lasers na região IVL do espectro eletromagnético. No entanto, esta região espectral tem sido pouco investigada, em parte devido à escassez de fontes confiáveis de radiação IVL. Apesar do aumento do número de linhas Laser IVL, hoje existe uma grande necessidade de novas linhas laser nesta região devido aos avanços em detectores e em potenciais aplicações da radiação laser IVL em muitos campos, como padrões secundários de frequências, estágios intermediários em cadeias de frequência, diagnóstico de plasma e estudos moleculares em astrofísica [13], e mais recentemente em imagem e medicina[14–16]. É por isso que as linhas laser IVL geradas pelo bombeamento óptico são muito importantes para podermos estudar esta região do espectro eletromagnético.

O princípio básico para a geração laser IVL pelo bombeamento óptico é o seguinte: um meio gasoso amplificador contido num ressonador óptico a baixa pressão sofre uma inversão populacional pela excitação seletiva de uma transição vibro-rotacional, obtida pela coincidência acidental entre a linha do laser de bombeio e a de absorção da molécula polar. Então, a emissão de radiação estimula IVL ocorre por uma transição

puramente torso-rotacional do nível populado para um nível não populado no mesmo estado vibracional.

Contudo, conseguir uma oscilação laser IVL em uma cavidade ressonante para algumas inversões populacionais dependera de vários fatores. No nosso caso dependera de fatores tales como: o tempo de vida dos níveis energéticos envolvidos, uma alta potência da radiação de bombeamento e/ou uma alta absorbância do meio para esta radiação, a concordância entre os modos transversais e longitudinais da linha laser e as dimensões da cavidade óptica, do alinhamento óptico do sistema e da pressão do meio ativo. Satisfeitas as condições de ganho e ressonância, teremos a emissão de radiação laser IVL que podemos detectar pela *Golay*.

Na Figura 3.9 temos o exemplo de uma emissão laser IVL (curva preta), juntamente com o espectro fotoacústico do CD_3OD e a curva de potência do Laser de $^{13}\text{CO}_2$ para a linha 9P(16). Podemos notar, como geralmente é constatado, que a transição laser IVL coincide com uma forte absorção fotoacústica. Desta maneira, ao encontramos sinais fotoacústico, varremos a cavidade Fabry-Perot procurando pela ressonância com alguma transição laser IVL.

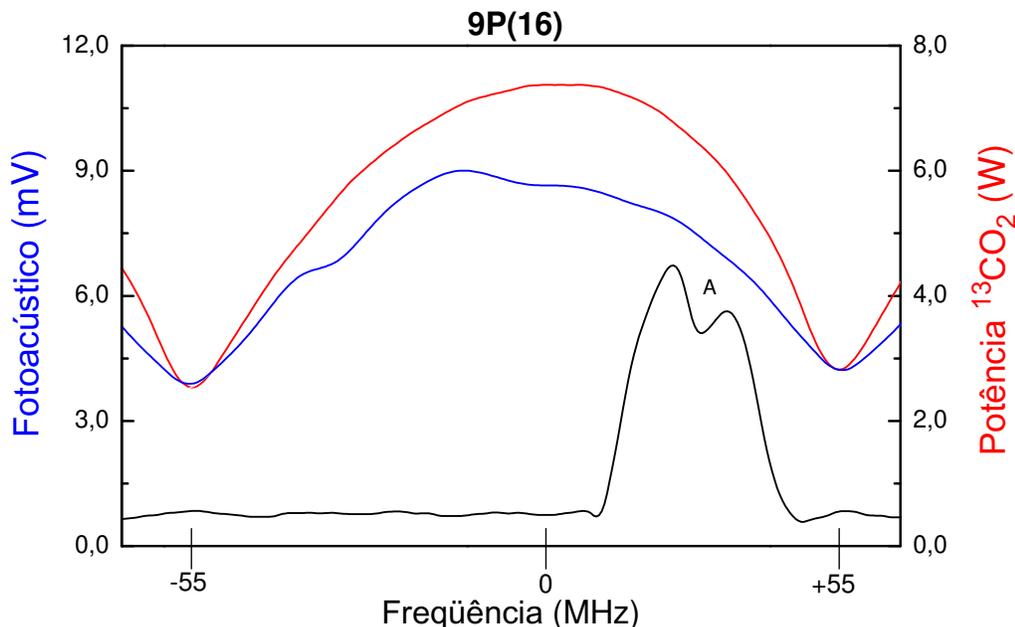


Figura 3.9: A) Emissão laser IVL de $310,4\mu\text{m}$ do CD_3OD na linha 9P(16) do laser de $^{13}\text{CO}_2$

Também podemos notar um decréscimo "*dip*" no sinal laser IVL próximo ao centro da sua curva de emissão. Este fenômeno é devido à saturação quando sintonizamos a frequência do laser de bombeio exatamente na transição de absorção; por tanto diminui o número de átomos que participam na ação laser levando a uma queda na potência de emissão. Utilizando-se deste fenômeno, chamado de *Lamb-dip* transferido, podemos determinar com precisão ($\approx 1\text{MHz}$) a frequência de bombeamento para a transição de absorção, conseguindo assim uma resolução sub-Doppler.

Os comprimentos de onda das oscilações lasers IVL podem ser determinados pela varredura longitudinal da cavidade Frabry-Perot. Assim obtemos uma ressonância entre os modos da cavidade e os modos laser IVL que se repete a cada variação de meio comprimento de onda.

Além do comprimento de onda e da frequência de bombeamento, podemos caracterizar uma linha laser IVL quanto a sua pressão ideal de trabalho e a polaridade relativa entre a linha laser e o feixe de bombeamento. Como a intensidade de emissão depende de muitos fatores como: concordância entre as dimensões e geometria da cavidade Fabry-Perot, potência de bombeamento e/o absorbância para a linha de bombeio, alinhamento da cavidade e pressão do sistema; costumeiramente seu valor é expresso de forma relativa. Utilizaremos, de maneira aproximada, a seguinte convenção para a intensidade [17]: *VS* (muito forte) para linhas com potência $>10\text{mW}$, *S* (forte) com potência entre 1mW e 10mW , *M* (média) entre 0.1mW e 1mW e *W* (fraca) para potências $<0.1\text{mW}$. Esta intensidade é medida quando atingimos seu valor máximo, ou seja, quando alcançamos a condição ideal de trabalho. Quando conseguimos otimizar a linha IVL medimos a polarização com o polarizador móvel que previamente tem sido padronizado com alguma linha já conhecida e identificada.

Referências Bibliográficas

- [1] F.C. Cruz , A. Scalabrin, D. Pereira, P.A.M. Vazquez, Y. Hase, F. Strumia. Journal of Molecular Spectroscopy 156, 22 (1992)
- [2] Flavio C. Cruz, Tese de Mestardo, IFGW, Unicamp (1990)
- [3] D. Pereira, J. C. S. Moraes, E. M. Telles, A. Scalabrin, F. Strumia. Intrenational Journal of Infrared and Millimeter Waves 15, 1 (1994)
- [4] D. Pereira, A. Scalabrin, G. P. Galvão and K. M. Evenson. Intrenational Journal of Infrared and Millimeter Waves 13, 4, 497-506 (1992)
- [5] B. W. Davis, A. Vass, C. R. Pidgeon and G. R. Allan. Optics Comunication 37, 4, 303-305 (1981)
- [6] J. C. Petersen and G. Duxbury. Applied Physics B 37, 209-211 (1985)
- [7] E. M. Telles, J. C. S. Moraes, A. Scalabrin, D. Pereira, A. Moretti and F. Strumia. Applied Physics B 52, 36 (1991)
- [8] A. G. Bell, Am. J. Sci. 20, 305 (1880)
- [9] J. Tyndall, Proc. R. Soc. London 31, 307 (1881)
- [10] W. C. Röntgen , Philos. Mag. 11, 308 (1881)
- [11] Y. Y. Pao. Optoacoustic Spectroscopy an Detection, Academic Press, New York (1977)
- [12] D. Pereira, E. M. Telles, J. C. S. Moraes, A. Scalabrin. Revista de Física Aplicada e Instrumentação 5, 3, 356 (1990)
- [13] Peter H. Siegel, IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques 50, 3 (2002)
- [14] R. Koeler et al.- Nature 417, 156 (2002)

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[15] D. D. Arnoe, C. M. Cielsa, M. Peper. *Physics World* 13, 332 (2000)

[16] Noriaki Horiuchi, *Nature Photonics* 4, 140 (2010)

[17] G. Carelli, N. Ioli, A. Mretti, D. Pereira, F. Strumia. *Applied Physics B* 44, 111 (1987)

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

Este trabalho consistiu num trabalho experimental de realizar o bombeamento óptico em alguns isótopos de metanol para obter as linhas de absorção de radiação IV pela **Espectroscopia Fotoacústica** e para a **Geração e Caracterização de Laser IVL**. Neste capítulo apresentaremos os resultados experimentais da tese.

4.1 Espectroscopia Fotoacústica

Neste trabalho bombeamos as moléculas $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$, CD_3OD e $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ com a banda de emissão 9P do laser de $^{13}\text{CO}_2$ selado, registrando os espectros fotoacústicos e procurando absorções que possam originar transições laser IVL. Como resultado da espectroscopia fotoacústica, obtivemos 36 transições de absorção. Em 6 destas linhas de absorção encontramos 7 transições laser IVL, das quais 2 são linhas novas. Uma vez que tivemos uma pequena quantidade da amostra $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$, só se conseguiu fazer 3 bombeamentos nesta molécula, contudo, uma nova linha laser IVL foi encontrada nesta molécula. Devido ao tempo disponível para concluir o trabalho e devido a que esta molécula não é produzida no Brasil não foi possível conseguir mais durante a realização deste trabalho.

Apresentamos nas Tabelas 4.1, 4.2 e 4.3; os resultados da Espectroscopia Fotoacústica. Segundo a linha de emissão do laser de $^{13}\text{CO}_2$, reportamos o *offset* da absorção observada em relação ao centro da linha de bombeio e a intensidade relativa da absorção em relação à potência de bombeio. Todos os espectros fotoacústicos foram feitos a pressão de 200mTorr.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS

É interessante notar que com exceção do bombeio 9P(18) do $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$, todas as absorções fotoacústicas que apresentam transições laser IVL encontradas neste trabalho possuem uma intensidade relativa à potencia de bombeio $>1.2\text{mV/W}$, portanto, ressaltando a importância de um potente bombeio e/ou uma forte absorção no bombeamento óptico para a geração de laser IVL. Nos apêndices A, B e C temos um "Atlas" dos espectros fotoacústicos observados.

Linha Laser $^{13}\text{CO}_2$	Offset (MHz)	Intensidade (mV/W)	Linhas IVL
9P(16)	-15	0.16	-
9P(18)	-4	0.90	2*
9P(20)	-28	0.27	-

Tabela 4.1: Linhas de Absorção Fotoacústicas do $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ (200mTorr), * linha nova

Linha Laser $^{13}\text{CO}_2$	Offset (MHz)	Intensidade (mV/W)	Linhas IVL
9P(8)	-	0.55	-
9P(10)	-13	2.25	-
9P(12)	-11	2.01	1
9P(14)	-4	1.59	1
9P(16)	-13	1.27	1
9P(18)	+4	1.85	1
9P(20)	-10	0.93	-
9P(22)	+29	0.64	-
9P(24)	-21	1.52	-
9P(26)	-21	1.47	-
9P(28)	+5	0.52	-
9P(30)	+20	0.62	-
9P(32)	-12	0.29	-
9P(34)	+9	0.47	-
9P(36)	-	0.60	-
9P(38)	-	1.92	-
9P(40)	-	1.21	-

Tabela 4.2: Linhas de Absorção Fotoacústicas do CD_3OD (200mTorr)

Linha Laser $^{13}\text{CO}_2$	Offset (MHz)	Intensidade (mV/W)	Linhas IVL
9P(8)	-	0.24	-
9P(10)	-14	0.30	-
9P(12)	+19	0.64	-
9P(14)	-4	0.66	-
9P(16)	-15	0.67	-
9P(18)	+11	0.97	-
9P(20)	-17	0.44	-
9P(22)	-7	1.61	-
9P(24)	+6	0.43	-
9P(26)	-2	2.65	1*
9P(28)	+4	0.52	-
9P(30)	+2	1.11	-
9P(32)	+12	0.61	-
9P(34)	+5	0.88	-
9P(36)	-	0.57	-
9P(38)	-	0.29	-

Tabela 4.3: Linhas de Absorção Fotoacústicas do $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ (200mTorr) * linha nova

Na Figura 4.1 temos o espectro de absorção fotoacústica do $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ bombeado com a linha 9P(32) para duas pressões diferentes: 100mTorr e 300mTorr. Vemos que com a mudança de pressão a linha de absorção somente muda enquanto a sua intensidade conservando a forma de linha. Isto nos mostra, como visto na Secção 3.4, que o alargamento da linha de absorção fotoacústica é, predominantemente, um alargamento Doppler.

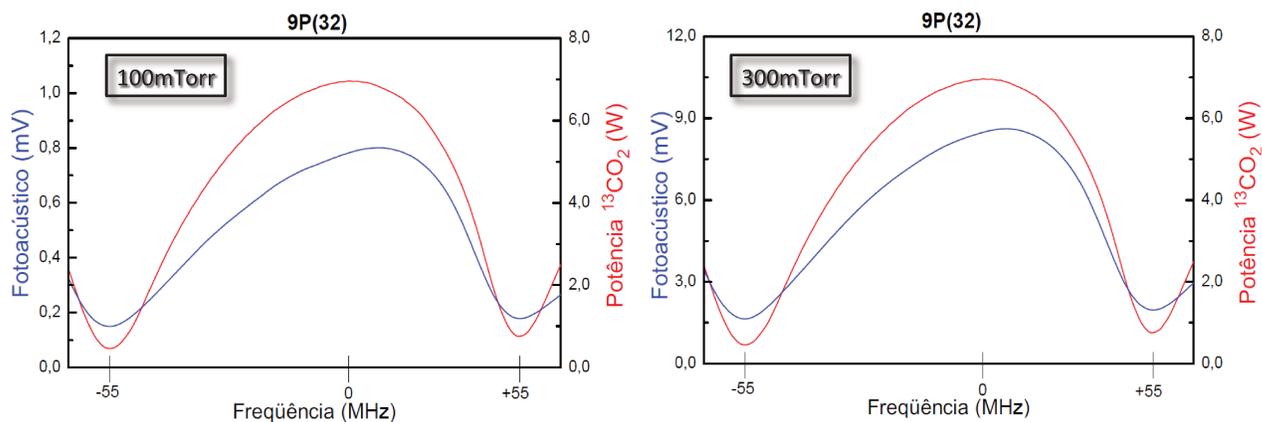


Figura 4.1: Bombeamento Óptico do $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ com a Linha 9P(16) a duas pressões diferentes, 100mTorr e 300mTorr

4.2 Linhas Laser IVL

Com as informações da Espectroscopia Fotoacústica, fizemos então um trabalho sistemático de busca de transições laser IVL mediante o bombeamento óptico com o laser de $^{13}\text{CO}_2$. Em nosso trabalho encontramos 2 linhas de emissão laser IVL novas, caracterizadas quanto a comprimento de onda (λ), dessintonia (*offset*), pressão ideal, polaridade e intensidades relativas de emissão, conforme a Secção 3.5. Além, foram feitas medidas de polaridade e de *offset* que não se tinham para algumas das linhas de emissão IVL conhecidas. Algumas das linhas IVL reportadas do CD_3OD [2], não foram observadas por nós neste trabalho. Ao fazer uma revisão destas linhas não observadas, encontramos que seus comprimentos de onda correspondem a comprimento ($\pm 2\mu\text{m}$) de linhas observadas no CD_3OH , portanto, ressaltamos os efeitos da contaminação. Na realização deste trabalho cuidadosa limpeza da cavidade Laser IVL foi feita antes de bombear. Esta limpeza consistiu em um aquecimento da cavidade (\approx dois dias) para eliminar resíduos da molécula bombeada, antes de iniciar o bombeamento de uma nova molécula. Também para minimizarmos os efeitos da contaminação sempre trabalhamos com fluxo de gás.

Apresentamos na Tabela 4.4 os resultados da caracterização de laser IVL. Segundo a linha de emissão do laser de $^{13}\text{CO}_2$, reportamos o comprimento de onda da linha observada, a polaridade relativa (ao feixe de bombeio) e a pressão ideal de trabalho da mesma, assim como o *offset* da absorção para a linha IVL observada em relação ao centro da linha de bombeio, junto com a intensidade relativa da linha.

Linha Laser $^{13}\text{CO}_2$	Linha IVL (μm)	Offset (MHz)	Polaridade Relativa	Pressão (Pas)	Intensidade Relativa	Referência
$^{13}\text{CD}_3\text{OH}$						
9P(18)	149.8	-27*	//*	16*	M	[1]
	228.2	-27	\perp	11	W	Nova
CD_3OD						
9P(12)	181.9	-27*	//	16	M	[2,3]
9P(14)	168.1	-16*	//	19	M	[2,3]
9P(16)	310.4	30*	//	11	M	[2,3]
9P(18)	376.4	16*	//*	12	W	[2]
$^{13}\text{CD}_3\text{OD}$						
9P(26)	190.2	-18	//	15	M	Nova

Tabela 4.4: Relação das Linhas Lasers IVL do $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$, CD_3OD e do $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$

CAPÍTULO 4: RESULTADOS

Bombeados Opticamente pela Banda 9P do Laser de $^{13}\text{CO}_2$, * medido neste trabalho

Nas gráficas A.2 do Apêndice A; B.3, B.4, B.5 e B.6 do Apêndice B e C.10 do Apêndice C temos as linhas laser IVL encontradas acompanhadas justamente do espectro fotoacústico e do modo de emissão do laser de $^{13}\text{CO}_2$ (como visto na Secção 3.5).

Além dos resultados apresentados, durante a realização deste trabalho também foi montada uma outra cavidade laser de $^{13}\text{CO}_2$ selada, curta de 0.75m de comprimento, o que representa uma faixa espectral livre (F.S.R) de aproximadamente 200MHz. No Apêndice D apresentamos os resultados conseguidos com este laser curto.

Referências Bibliográficas

- [1] D. Pereira, A. Scalabrin, G. P. Galvão and K. M. Evenson. International Journal of Infrared and Millimeter Waves 13, 4, 497-506 (1992)
- [2] B. W. Davis, A. Vass, C. R. Pidgeon and G. R. Allan. Optics Communication 37, 4, 303-305 (1981)
- [3] J. C. Petersen and G. Duxbury. Applied Physics B 37, 209-211 (1985)

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Com a aquisição de dois tubos selados comerciais pudemos realizar a montagem e caracterização de dois Lasers de $^{13}\text{CO}_2$ selados sintonizáveis: um curto de 0.75m (faixa espectral livre de 200MHz) e outro longo de 1.35m (faixa espectral livre de 110MHz) para realizar o Bombeamento Óptico de moléculas Polares para realizar estudos de Absorção pela Espectroscopia Fotoacústica e para a Geração e Caracterização de emissão Laser no infravermelho longínquo (IVL).

Embora não tenham sido observadas linhas IVL bombeando com o laser de $^{13}\text{CO}_2$ curto, este laser com sua capacidade de sintonização de 200MHz, mostrou-se uma ferramenta útil para realizar estudos de espectroscopia fotoacústica mais completos do que com o outro laser (de menor sintonia). Esta característica é bastante importante para a geração laser IVL uma vez que consegue bombear em regiões no alcançadas pelo outro laser.

Nossos principais resultados decorrem do bombeamento óptico das moléculas $^{13}\text{CD}_3\text{-OH}$, CD_3OD e $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ com o Laser de $^{13}\text{CO}_2$ de 110MHz de faixa espectral livre, uma vez que foram conseguidos 36 registros de Absorção Fotoacústica, têm se gerado e caracterizado 7 linhas IVL das quais 2 são linhas IVL novas (apesar da molécula $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ já tenha sido reportada como bombeada, se encontrou uma linha IVL não observada nesse trabalho). Estas novas linhas representam uma importante contribuição para o aumento das fontes de radiação coerente na região IVL. Além, têm se conseguido dados de *offset* para a transição de absorção e dados de polarização, que não se tinham para algumas das linhas reportadas em trabalhos anteriores.

Com isto, o Bombeamento Óptico confirmou, mais uma vez, sua importância em

CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES

áreas como a espectroscopia fotoacústica e a geração de transições lasers IVL.

Estes resultados servem também de incentivo a uma série de novas pesquisas, tais como:

- Completar o Bombeamento Óptico da molécula $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ na banda 9P e realizar também o Bombeamento Óptico das moléculas $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$, CD_3OD e $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$, especialmente na banda 10R com o laser de $^{13}\text{CO}_2$ comprido para assim cobrir o modo estiramento C-O de estas moléculas com este bombeio. Ampliar estes estudos com um laser de maior sintonia como com o laser curto o um de guia de onda.

- Continuar com a utilização dos lasers de CO_2 : de bandas seqüenciais, bandas quentes, de guia de onda e também como de lasers de outras variações isotópicas ($^{14}\text{CO}_2$, C^{18}O_2 , $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$) para o Bombeamento Óptico do metanol e das moléculas isotópicas do metanol.

- Completar os estudos de Geração e Caracterização com análise dos níveis de energia, fazendo a proposição de "assignments" para transições lasers no infravermelho longínquo (IVL), enriquecendo mediante, a compreensão de moléculas como o metanol e seus isótopos.

- Aplicar a radiação laser IVL em estudos de imagem mediante a montagem de um sistema de bombeamento mais potente.

APÊNDICE A

"Atlas" dos bombeamentos do $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ na banda 9P

Contendo: Curva de Potência do Laser de $^{13}\text{CO}_2$ (em vermelho), Sinal Fotoacústico (em azul) e Emissão Laser IVL (em preto). Todos os sinais fotoacústicos foram registrados a uma pressão de 200 mTorr.

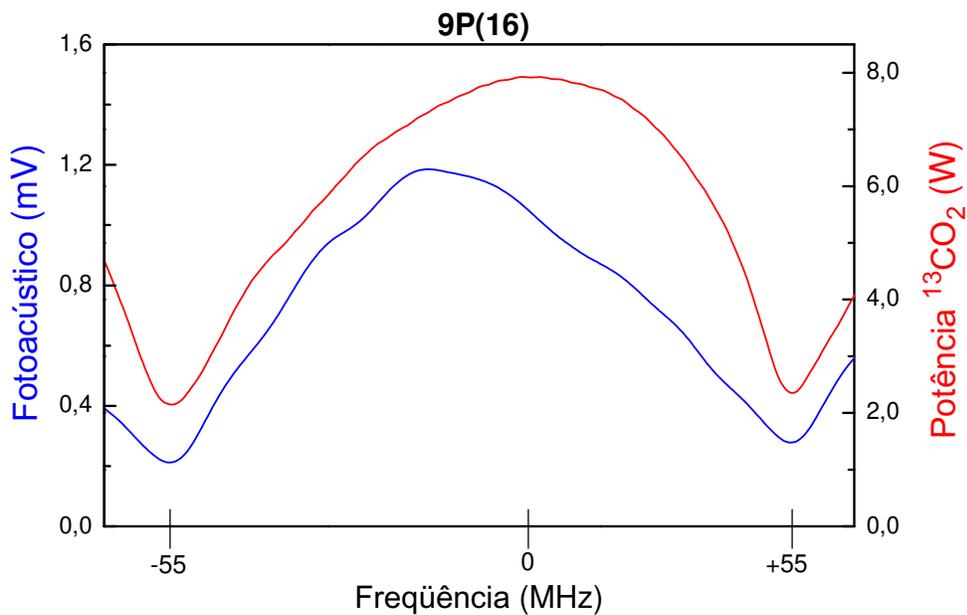


Figura A.1: Bombeamento Óptico do $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ com a Linha 9P(16) do Laser $^{13}\text{CO}_2$

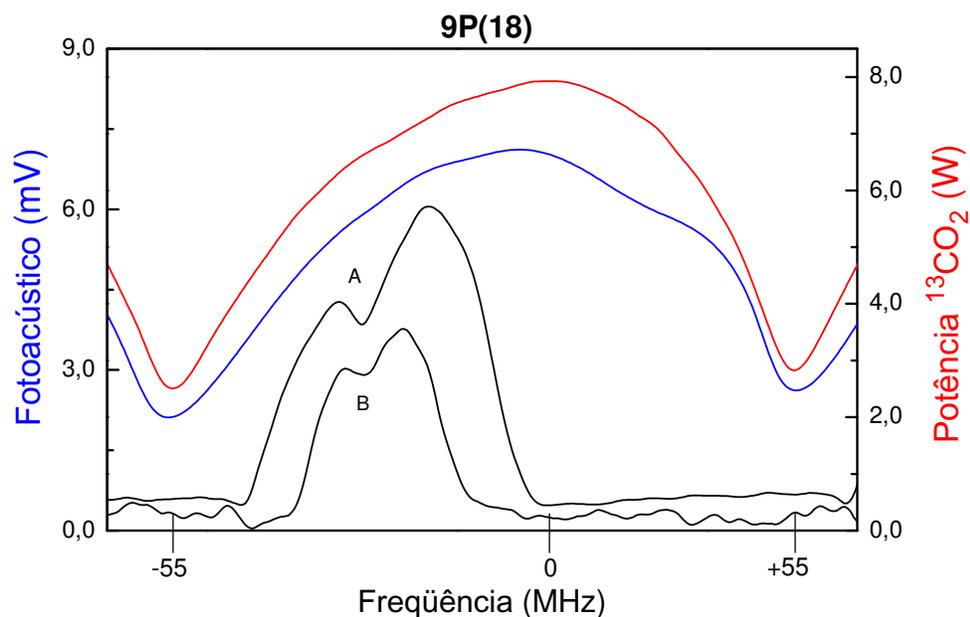


Figura A.2: Bombeamento Óptico do $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ com a linha 9P(18) do Laser $^{13}\text{CO}_2$. A) Linha THz 149,8 μm com Off-set -27 MHz. B) Linha THz 228,2 μm com Off-set -27 MHz.

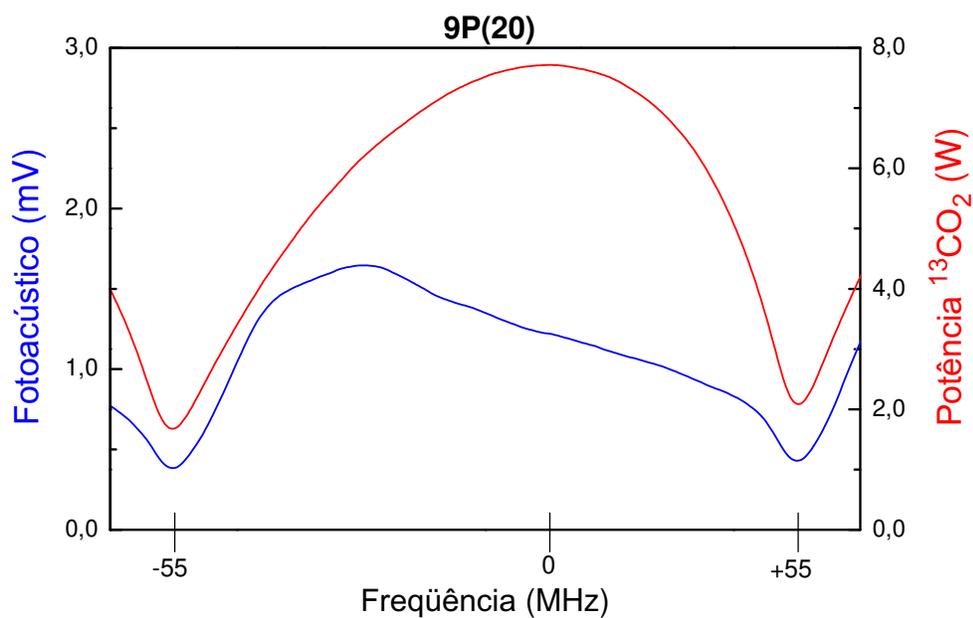


Figura A.3: Bombeamento Óptico do $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ com a Linha 9P(20) do Laser $^{13}\text{CO}_2$

APÊNDICE B

"Atlas" dos bombeamentos do CD_3OD na banda 9P

Contendo: Curva de Potência do Laser de $^{13}\text{CO}_2$ (em vermelho), Sinal Fotoacústico (em azul) e Emissão Laser IVL (em preto). Todos os sinais fotoacústicos foram registrados a uma pressão de 200 mTorr.

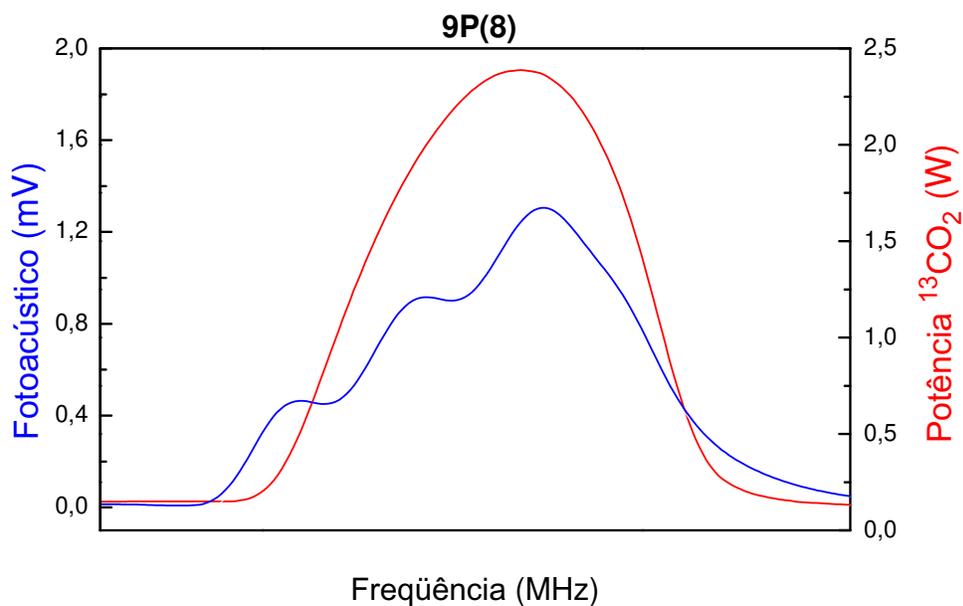


Figura B.1: Bombeamento Óptico do CD_3OD com a linha 9P(8) do Laser $^{13}\text{CO}_2$.

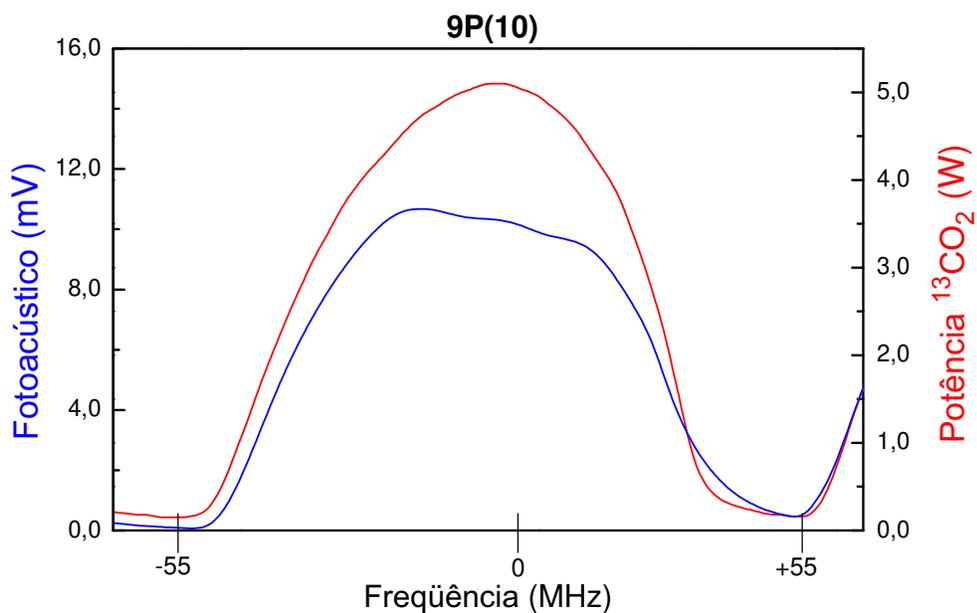


Figura B.2: Bombeamento Óptico do CD₃OD com a linha 9P(10) do Laser ¹³CO₂.

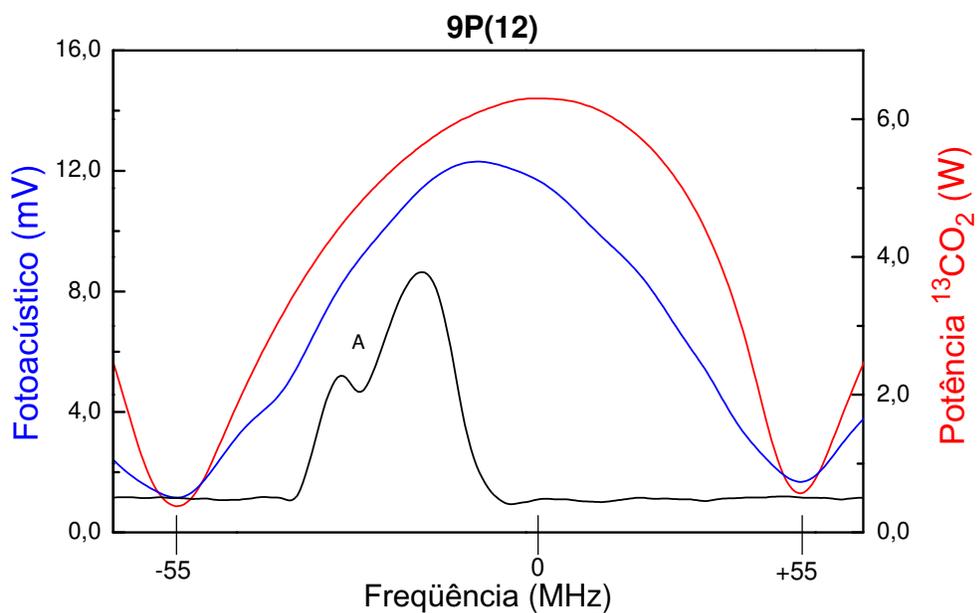


Figura B.3: Bombeamento Óptico do CD₃OD com a linha 9P(12) do Laser ¹³CO₂. A) Linha THz 181,9 μm com Off-set -27,5 MHz.

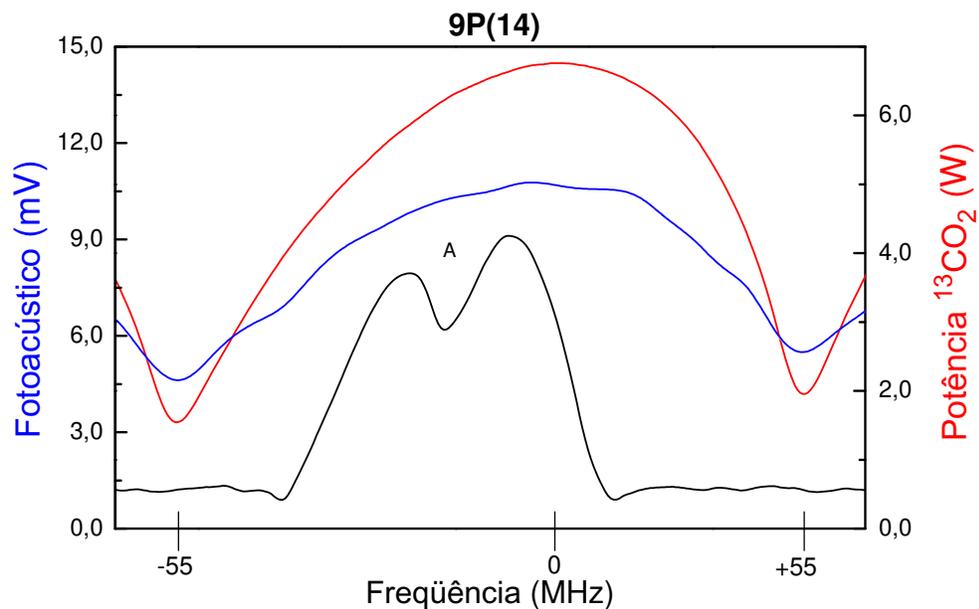


Figura B.4: Bombeamento Óptico do CD₃OD com a linha 9P(14) do Laser ¹³CO₂. A) Linha THz 198.1 μ m com Off-set -16.5MHz.

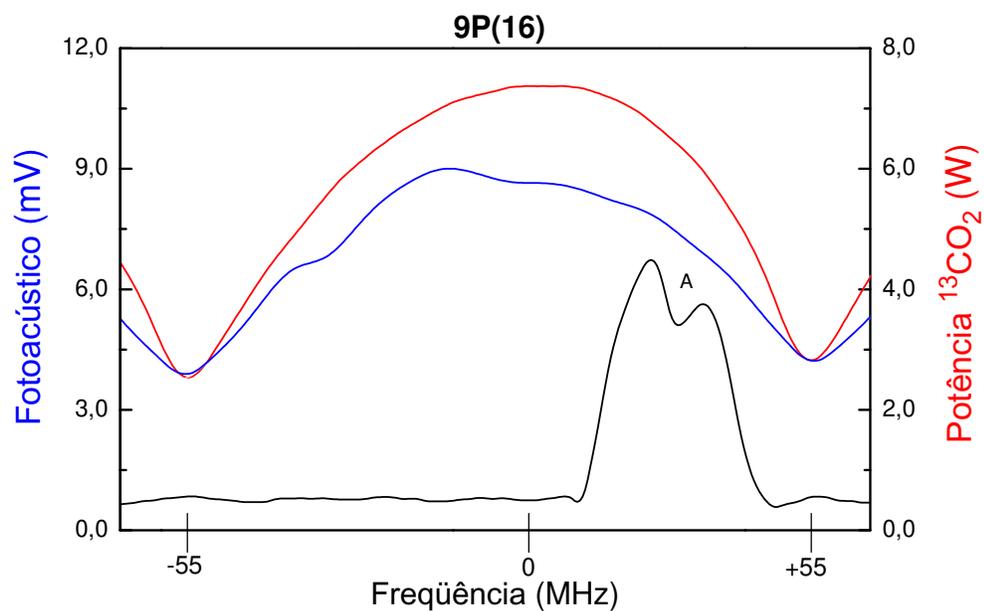


Figura B.5: Bombeamento Óptico do CD₃OD com a linha 9P(16) do Laser ¹³CO₂. A) Linha THz 310.4 μ m com Off-set 29.7MHz.

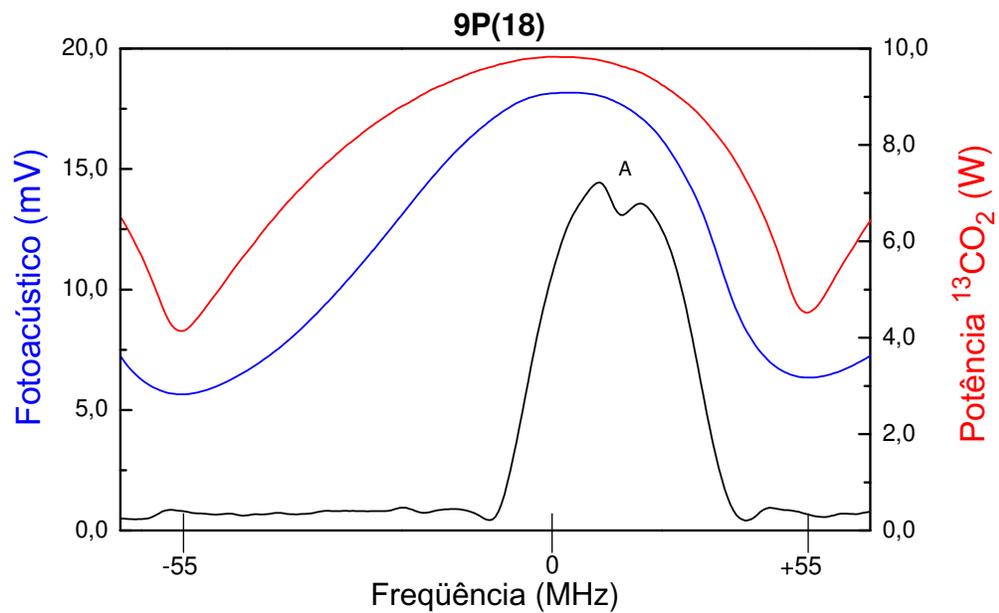


Figura B.6: Bombeamento Óptico do CD₃OD com a linha 9P(18) do Laser ¹³CO₂. A) Linha THz 376.4μm com Off-set 22.7MHz.

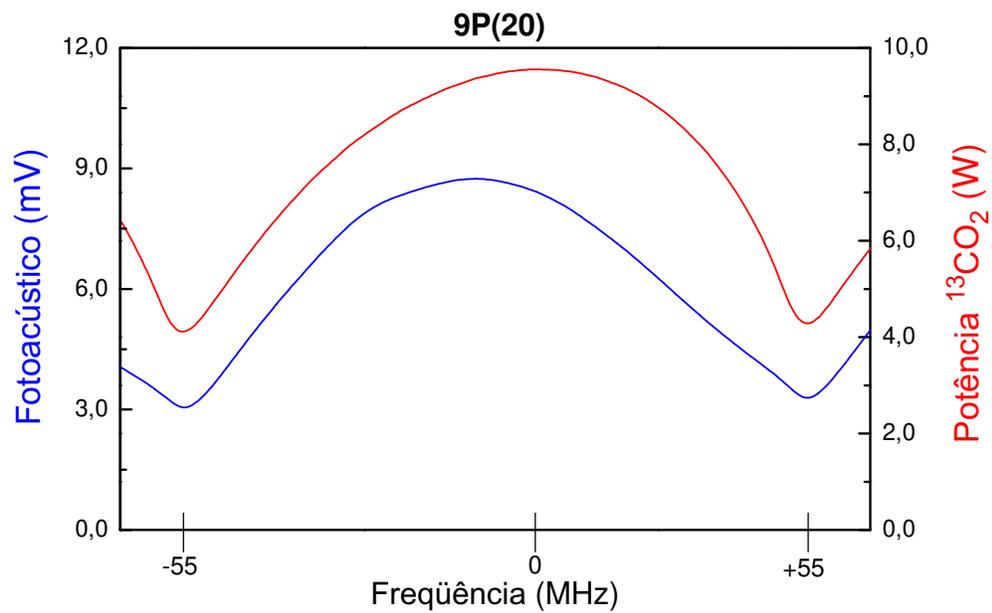


Figura B.7: Bombeamento Óptico do CD₃OD com a linha 9P(20) do Laser ¹³CO₂.

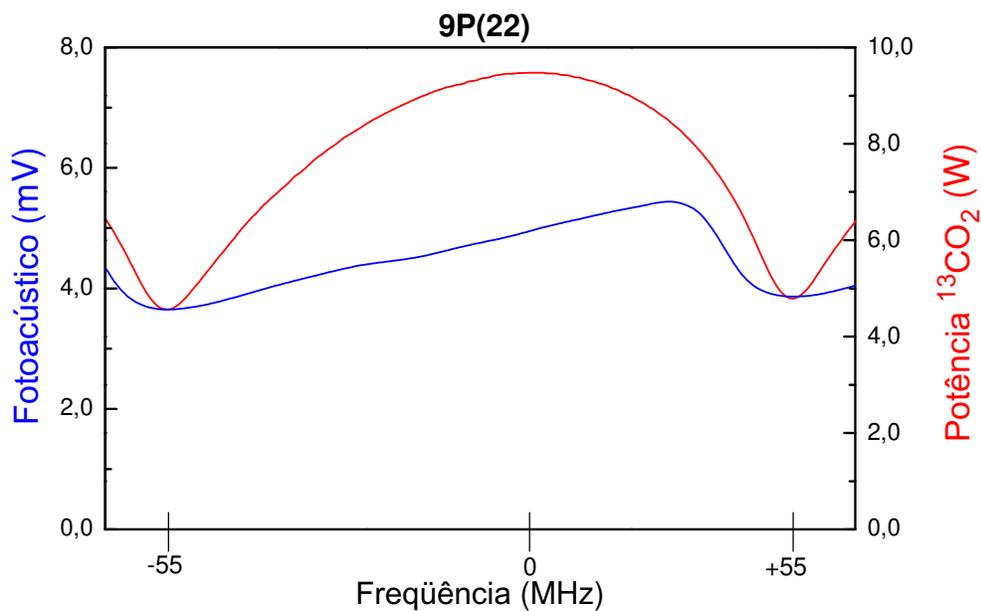


Figura B.8: Bombeamento Óptico do CD₃OD com a linha 9P(22) do Laser ¹³CO₂.

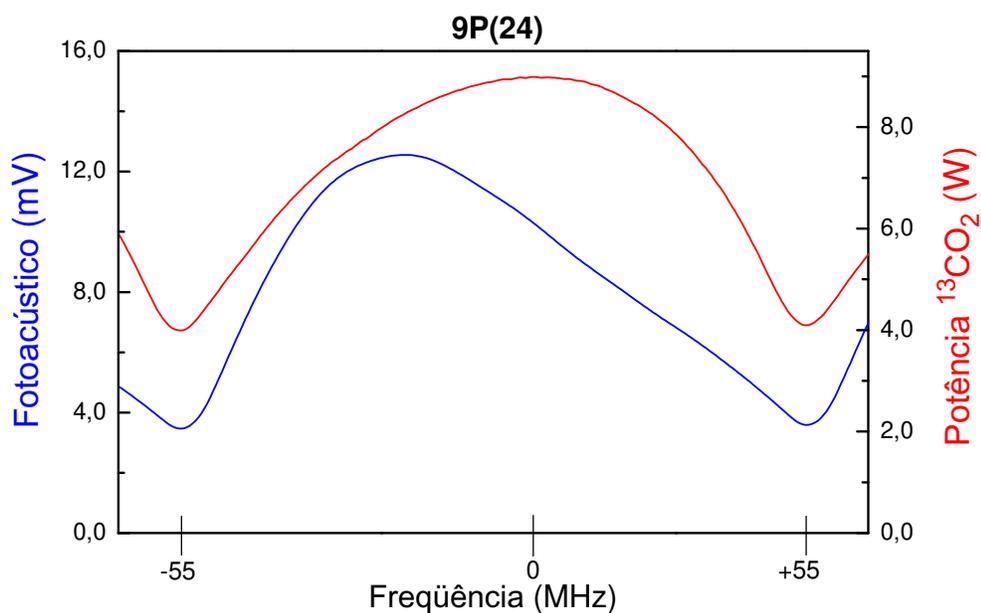


Figura B.9: Bombeamento Óptico do CD₃OD com a linha 9P(24) do Laser ¹³CO₂.

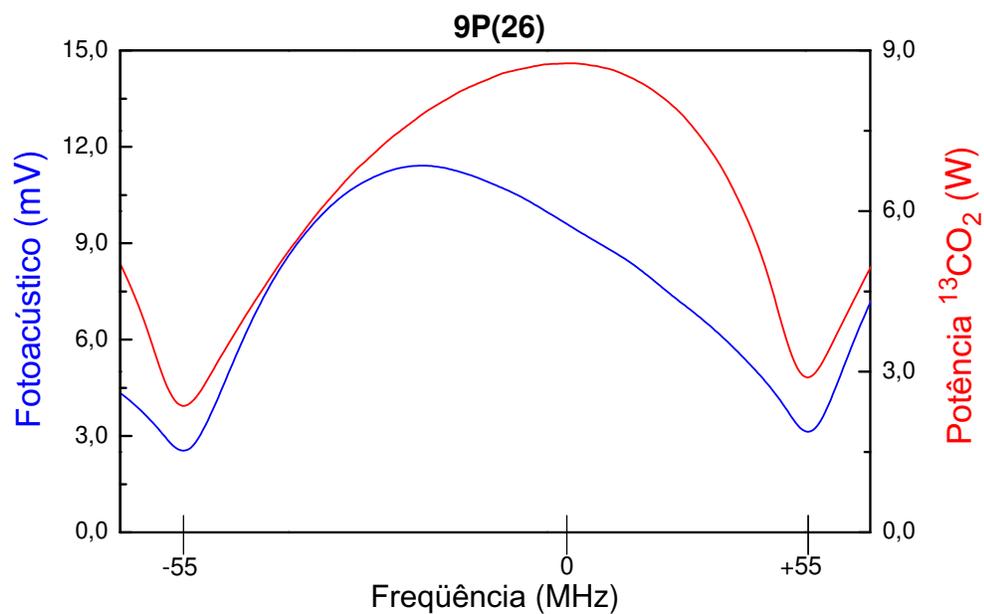


Figura B.10: Bombeamento Óptico do CD₃OD com a linha 9P(26) do Laser ¹³CO₂.

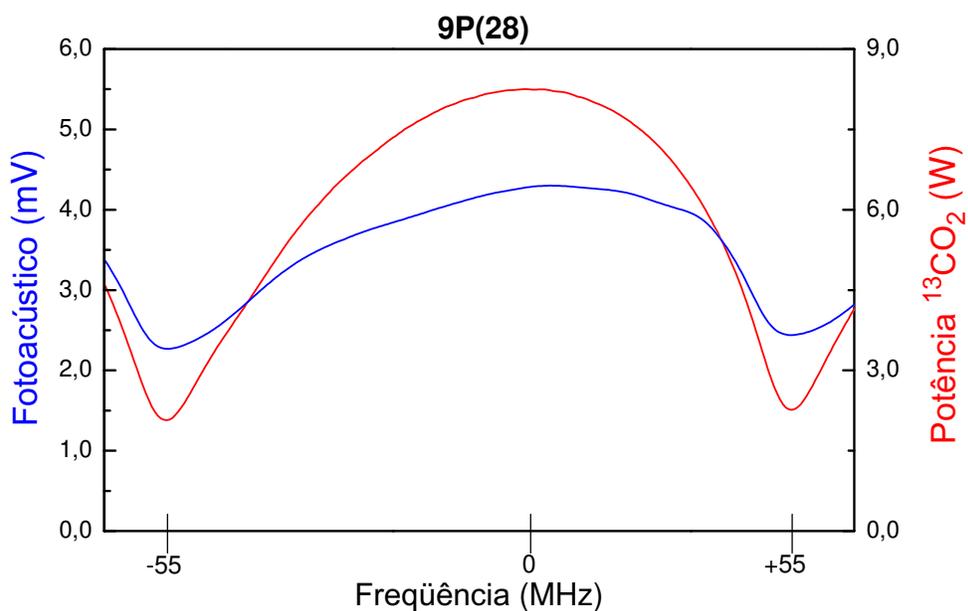


Figura B.11: Bombeamento Óptico do CD₃OD com a linha 9P(28) do Laser ¹³CO₂.

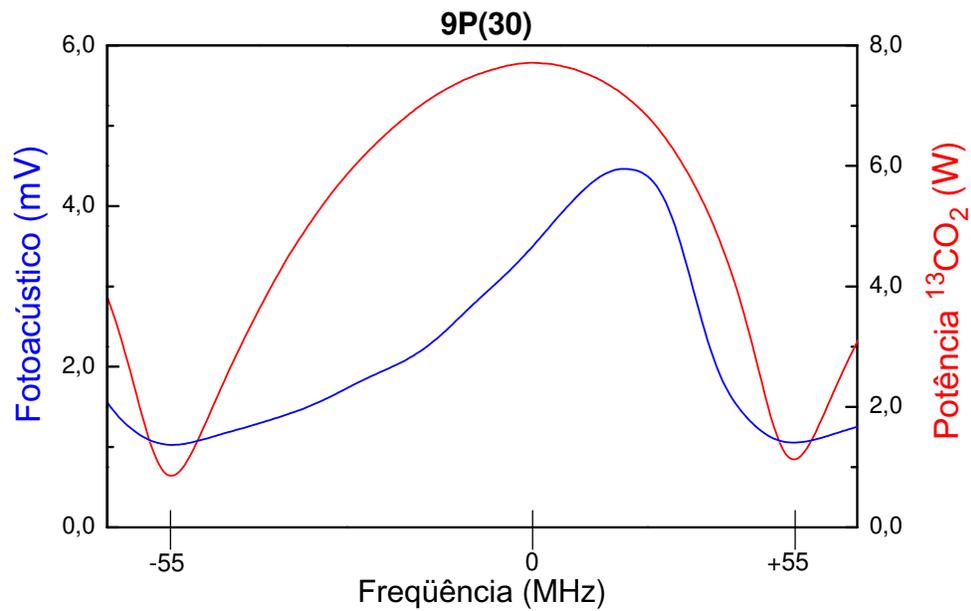


Figura B.12: Bombeamento Óptico do CD₃OD com a linha 9P(30) do Laser ¹³CO₂.

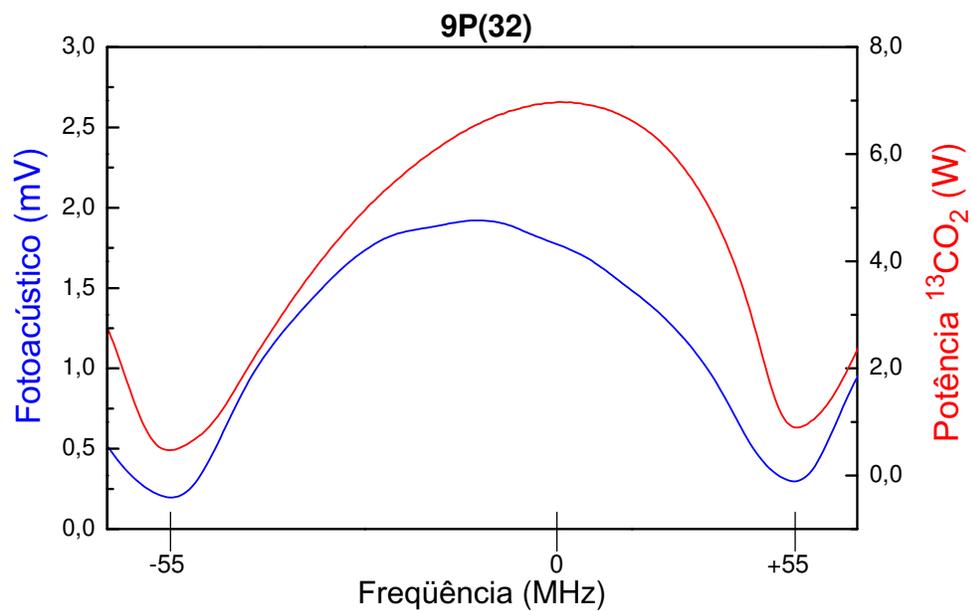


Figura B.13: Bombeamento Óptico do CD₃OD com a linha 9P(32) do Laser ¹³CO₂.

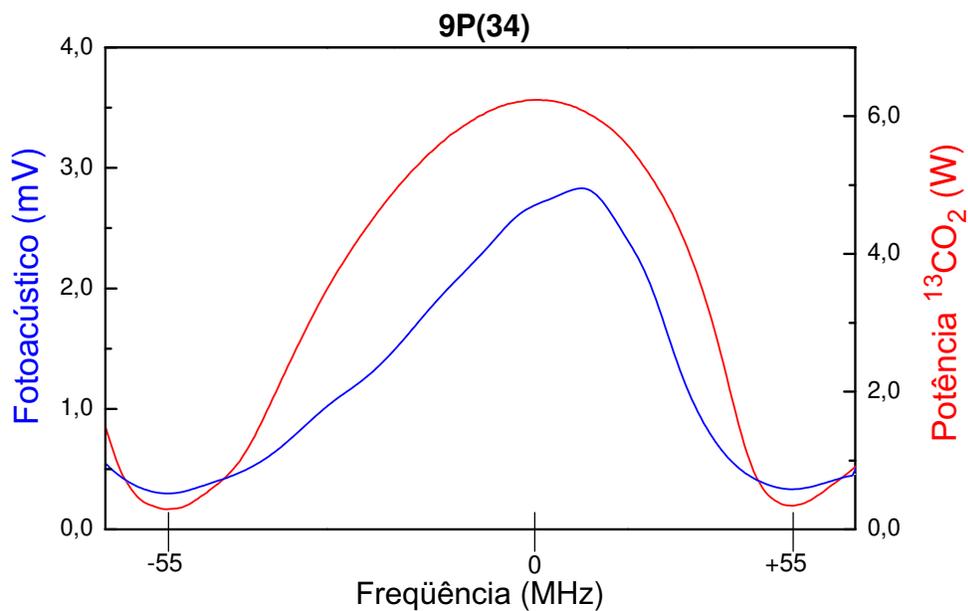


Figura B.14: Bombeamento Óptico do CD₃OD com a linha 9P(34) do Laser ¹³CO₂.

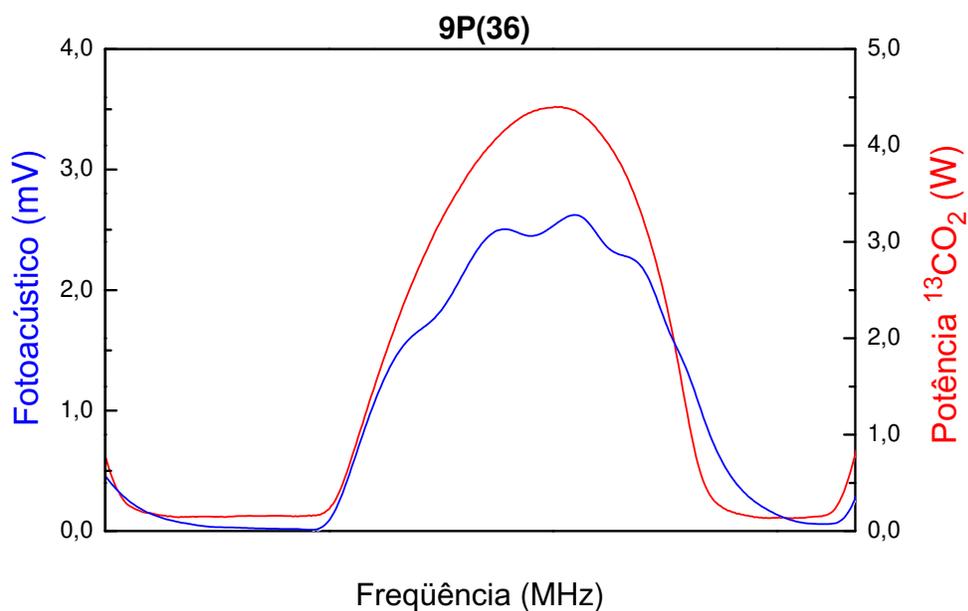


Figura B.15: Bombeamento Óptico do CD₃OD com a linha 9P(36) do Laser ¹³CO₂.

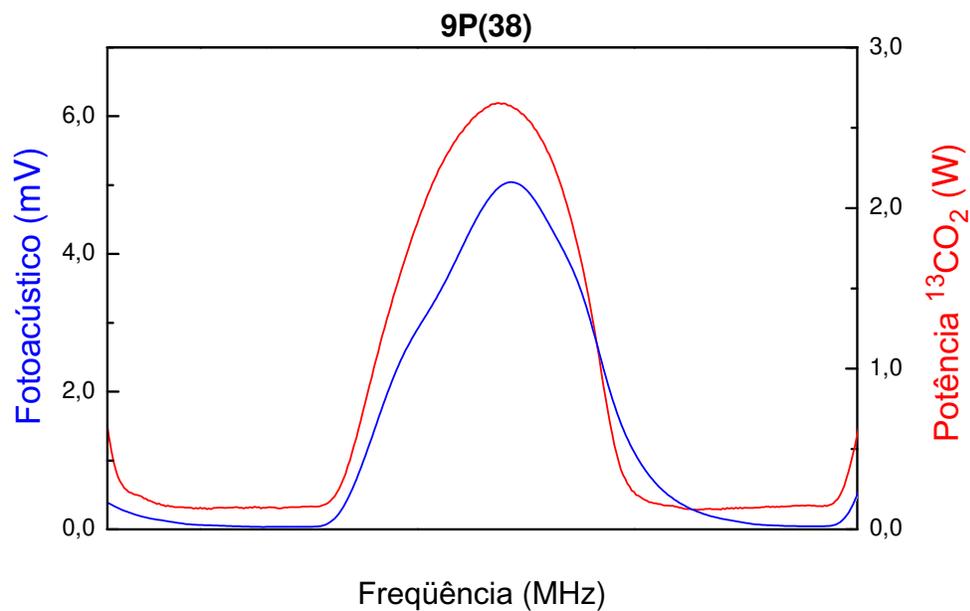


Figura B.16: Bombeamento Óptico do CD₃OD com a linha 9P(38) do Laser ¹³CO₂.

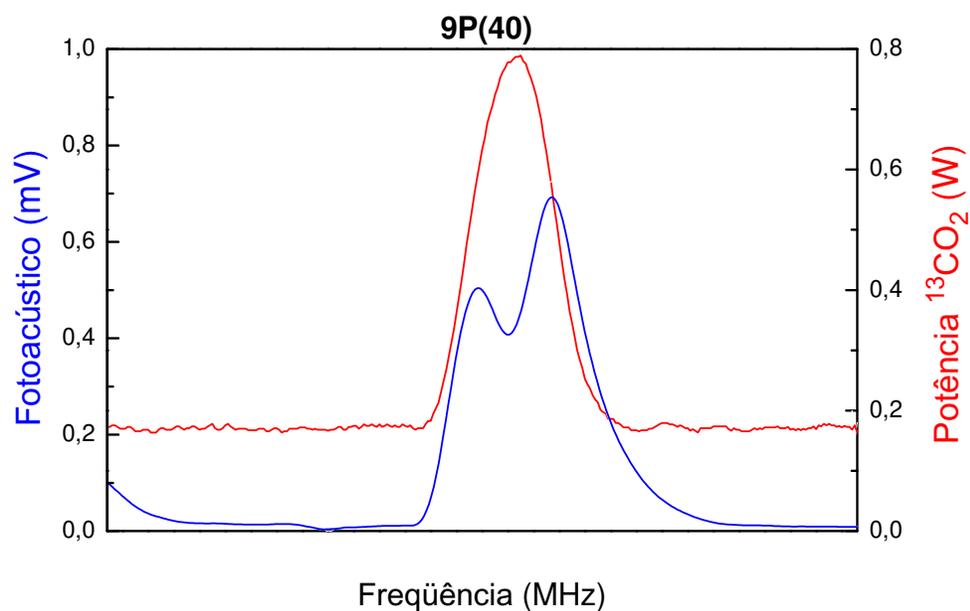


Figura B.17: Bombeamento Óptico do CD₃OD com a linha 9P(40) do Laser ¹³CO₂.

APÊNDICE C

"Atlas" dos bombeamentos do $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ na banda 9P

Contendo: Curva de Potência do Laser de $^{13}\text{CO}_2$ (em vermelho), Sinal Fotoacústico (em azul) e Emissão Laser IVL (em preto). Todos os sinais fotoacústicos foram registrados a uma pressão de 200 mTorr.

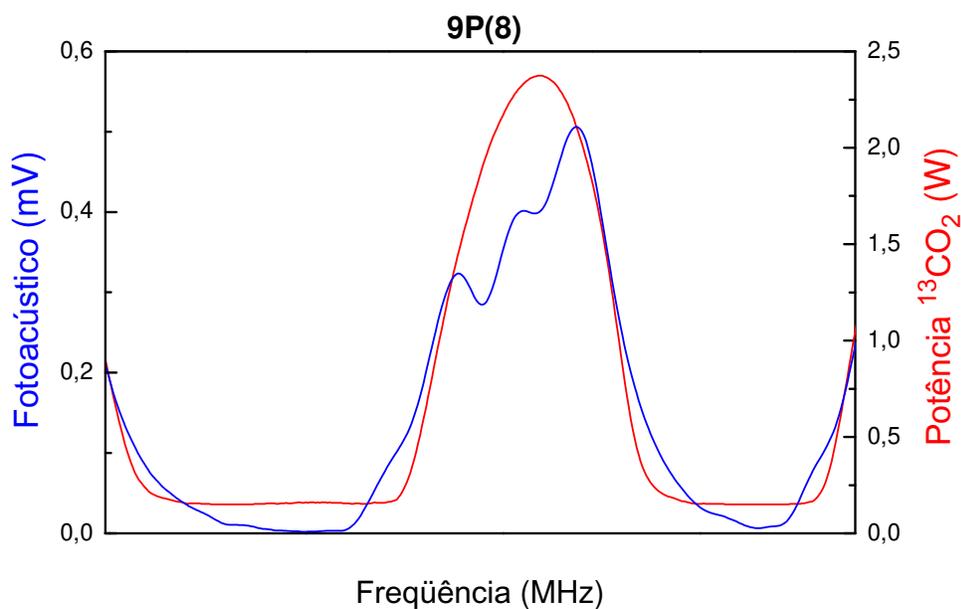


Figura C.1: Bombeamento Óptico do $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ com a linha 9P(8) do Laser $^{13}\text{CO}_2$.

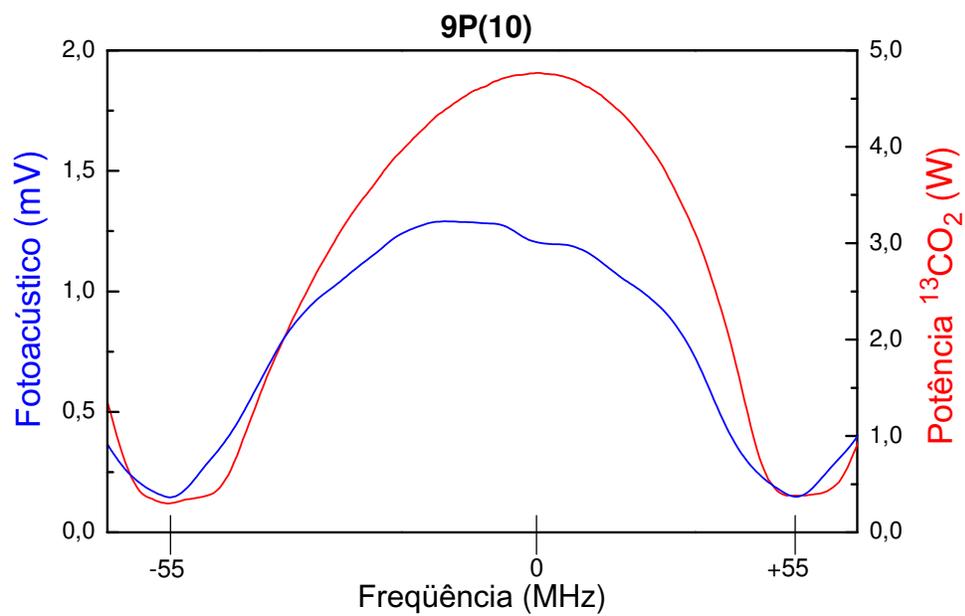


Figura C.2: Bombeamento Óptico do $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ com a linha 9P(10) do Laser $^{13}\text{CO}_2$.

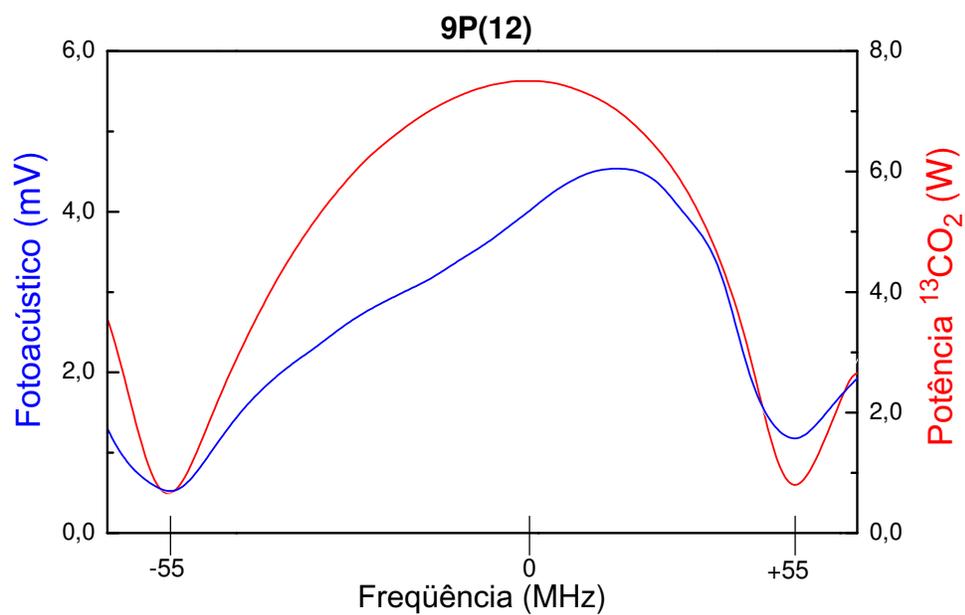


Figura C.3: Bombeamento Óptico do $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ com a linha 9P(12) do Laser $^{13}\text{CO}_2$.

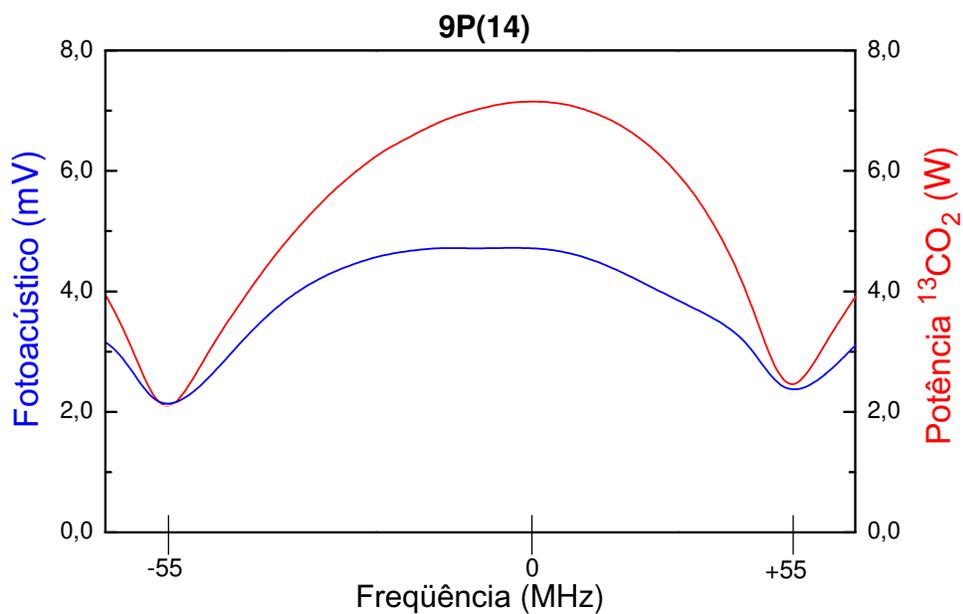


Figura C.4: Bombeamento Óptico do $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ com a linha 9P(14) do Laser $^{13}\text{CO}_2$.

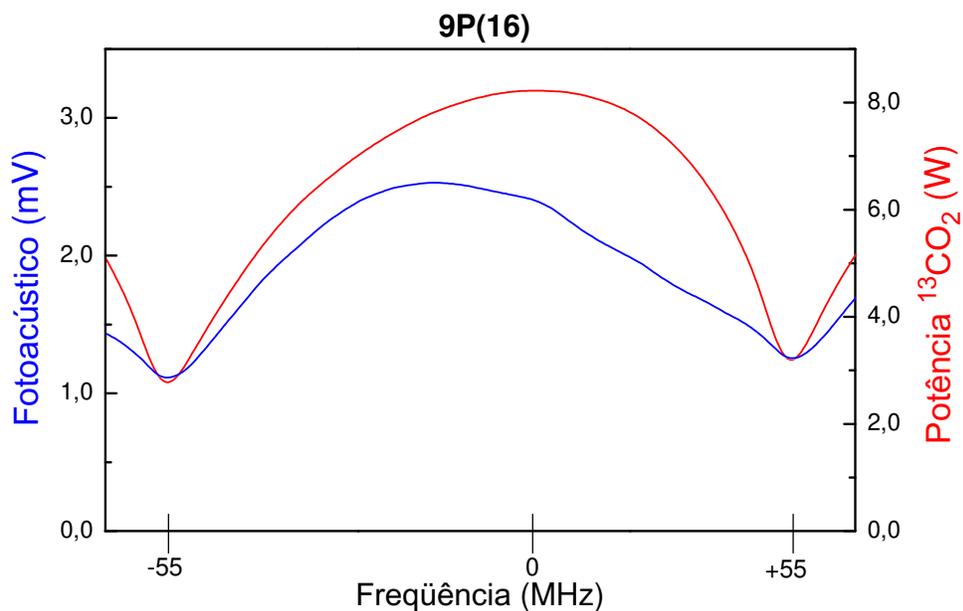


Figura C.5: Bombeamento Óptico do $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ com a linha 9P(16) do Laser $^{13}\text{CO}_2$.

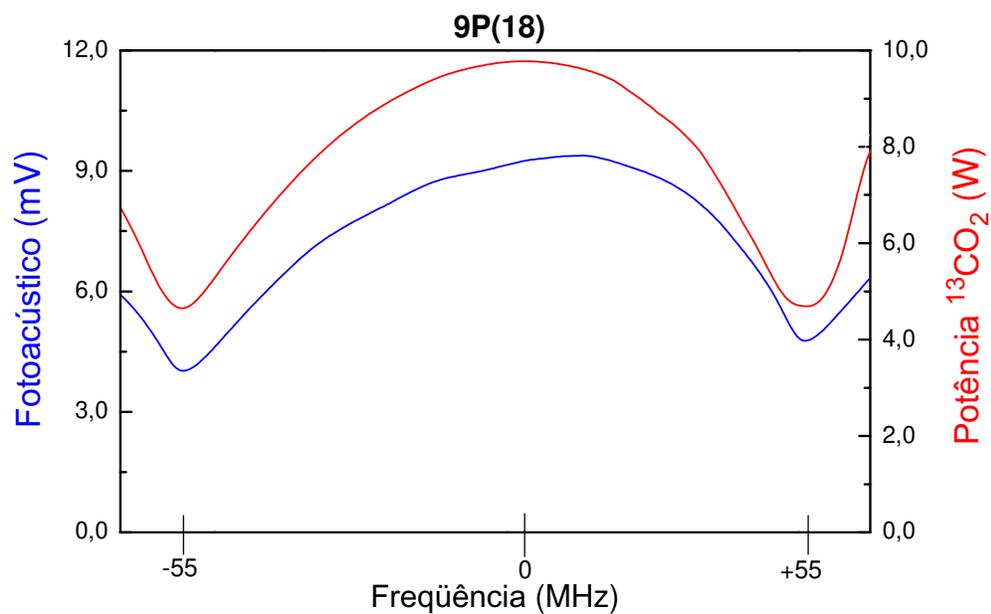


Figura C.6: Bombeamento Óptico do $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ com a linha 9P(18) do Laser $^{13}\text{CO}_2$.

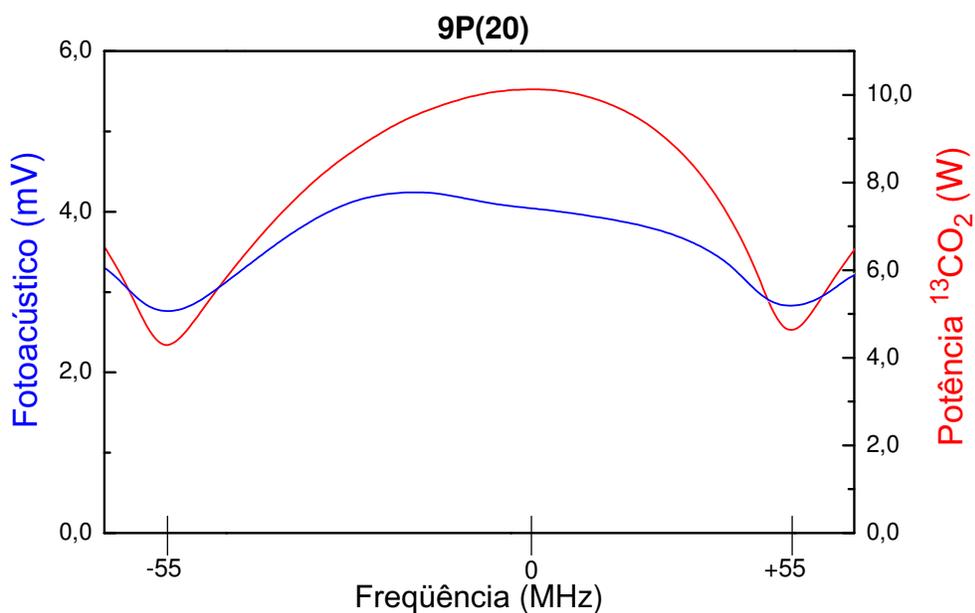


Figura C.7: Bombeamento Óptico do $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ com a linha 9P(20) do Laser $^{13}\text{CO}_2$.

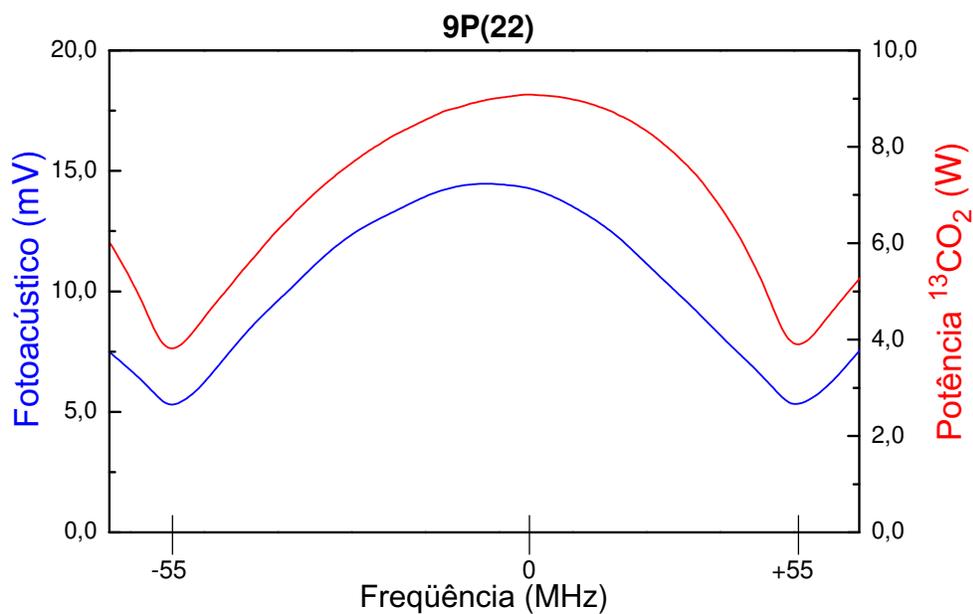


Figura C.8: Bombeamento Óptico do $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ com a linha 9P(22) do Laser $^{13}\text{CO}_2$.

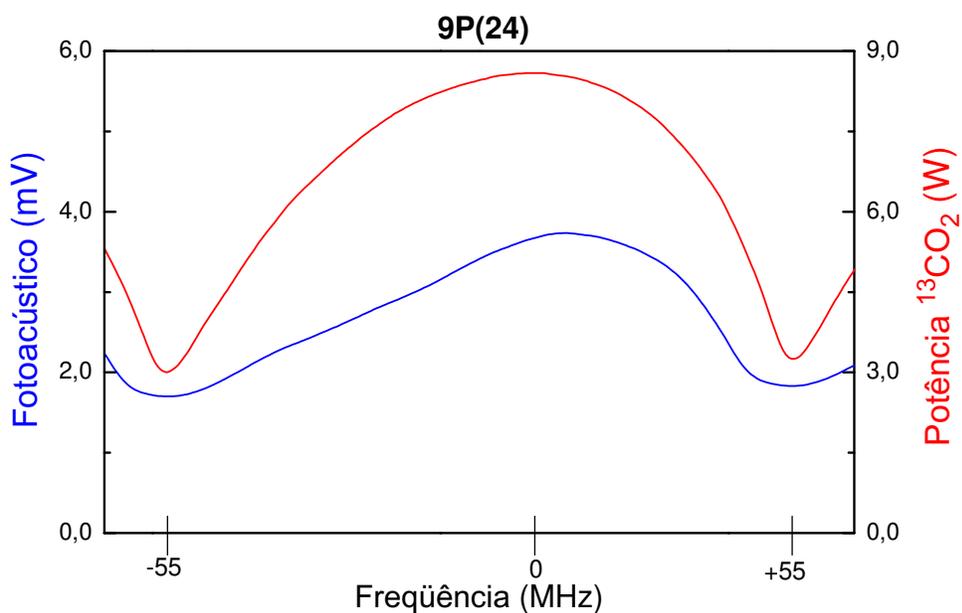


Figura C.9: Bombeamento Óptico do $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ com a linha 9P(24) do Laser $^{13}\text{CO}_2$.

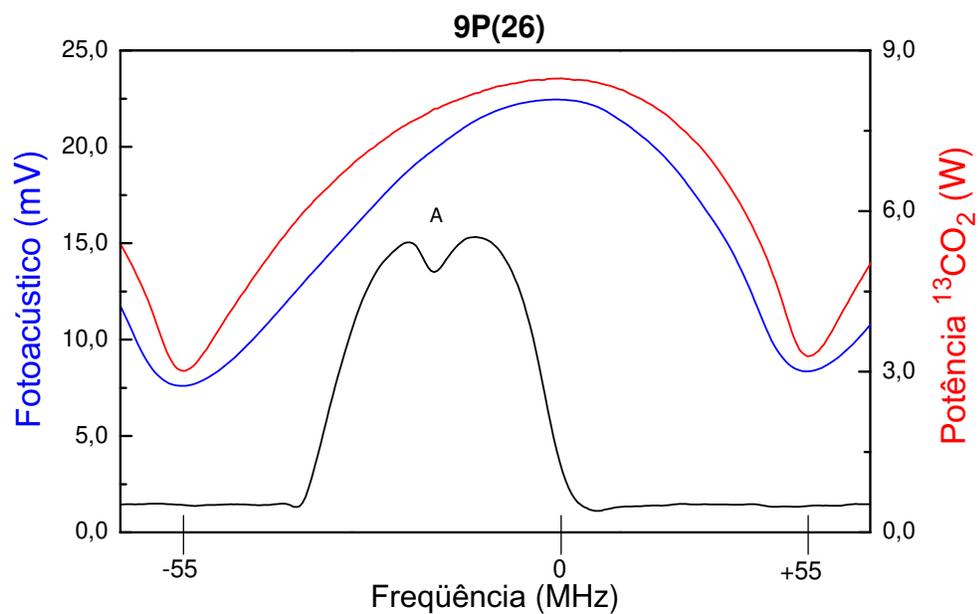


Figura C.10: Bombeamento Óptico do $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ com a linha 9P(26) do Laser $^{13}\text{CO}_2$.

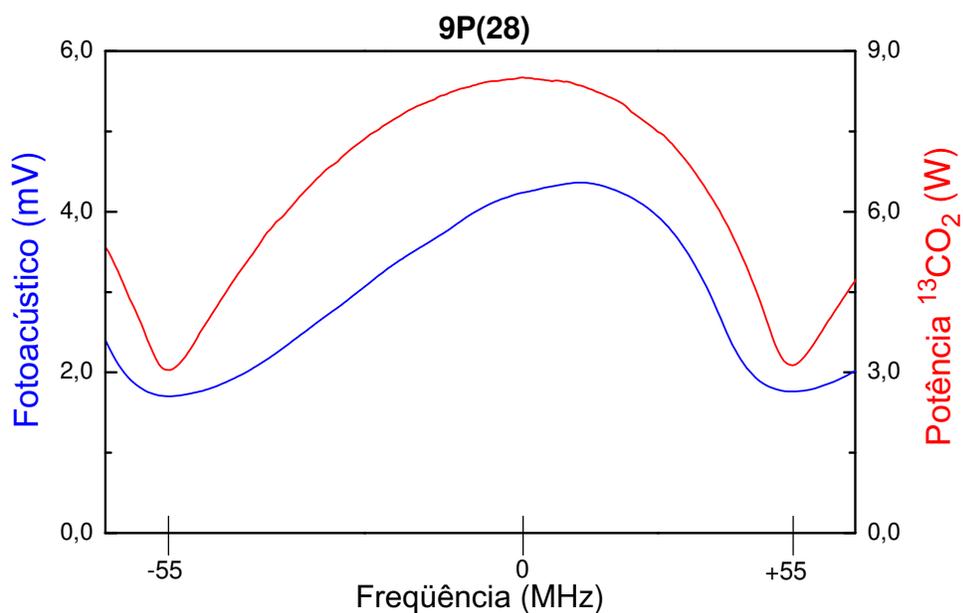


Figura C.11: Bombeamento Óptico do $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ com a linha 9P(28) do Laser $^{13}\text{CO}_2$.

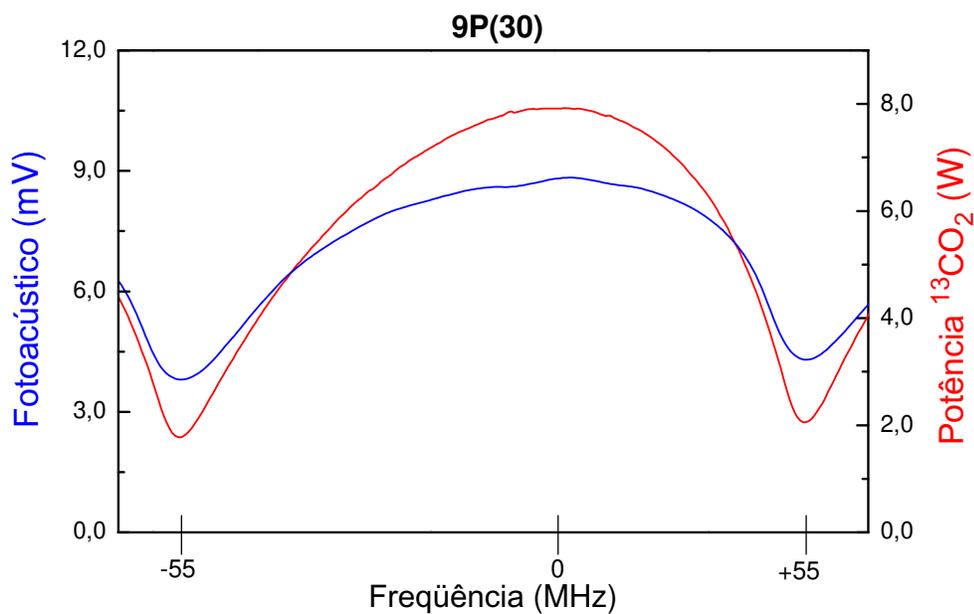


Figura C.12: Bombeamento Óptico do $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ com a linha 9P(30) do Laser $^{13}\text{CO}_2$.

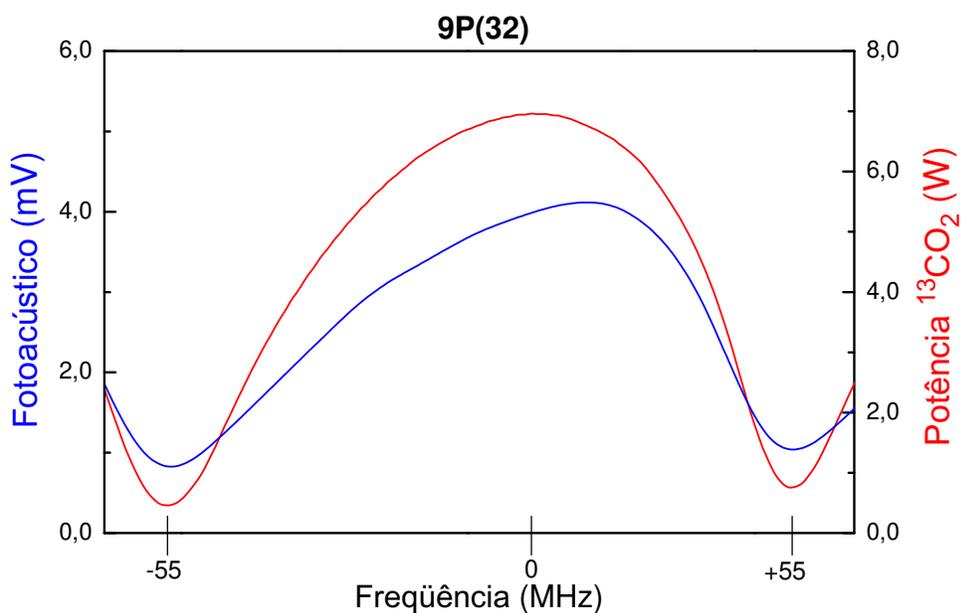


Figura C.13: Bombeamento Óptico do $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ com a linha 9P(32) do Laser $^{13}\text{CO}_2$.

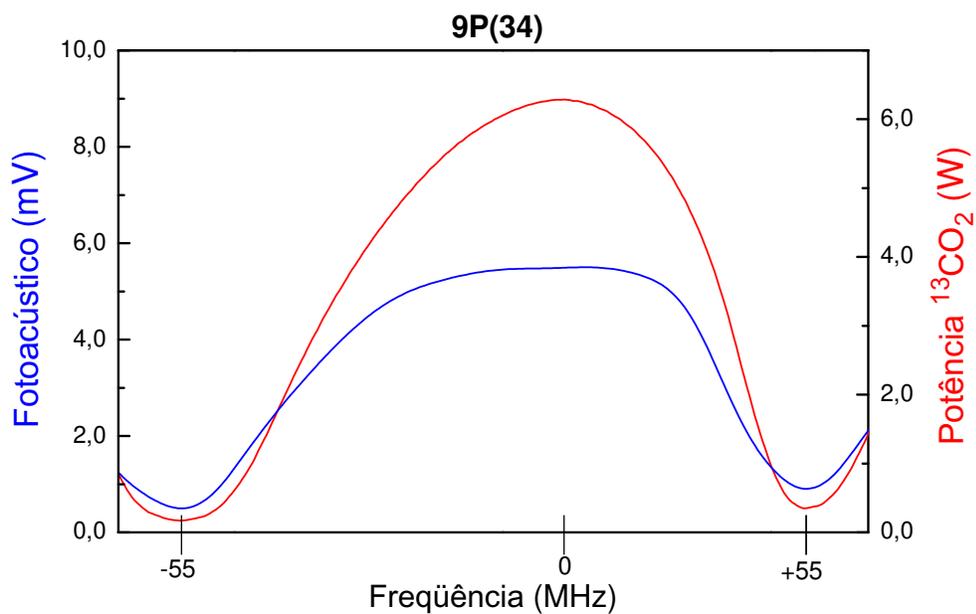


Figura C.14: Bombeamento Óptico do $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ com a linha 9P(34) do Laser $^{13}\text{CO}_2$.

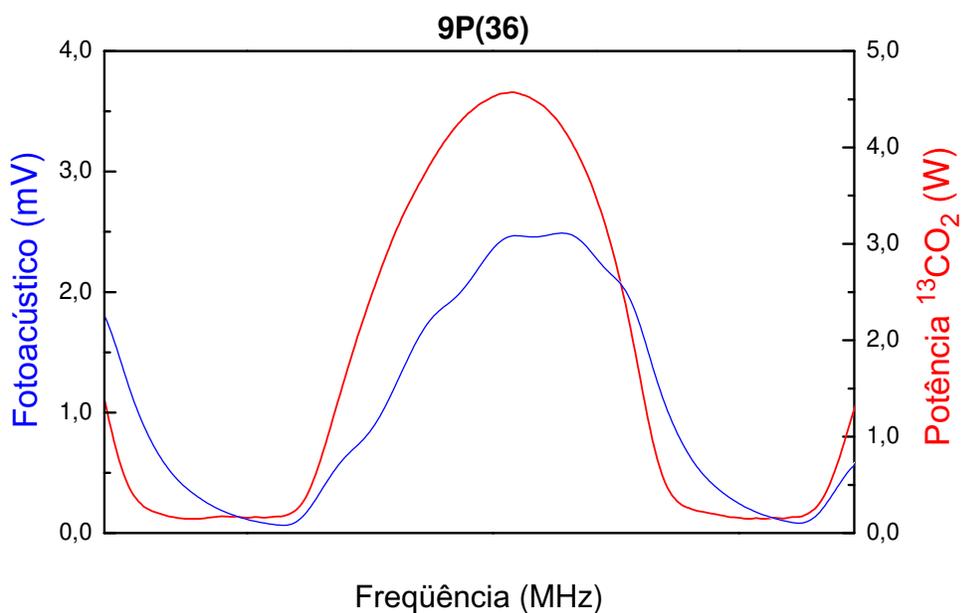


Figura C.15: Bombeamento Óptico do $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ com a linha 9P(36) do Laser $^{13}\text{CO}_2$.

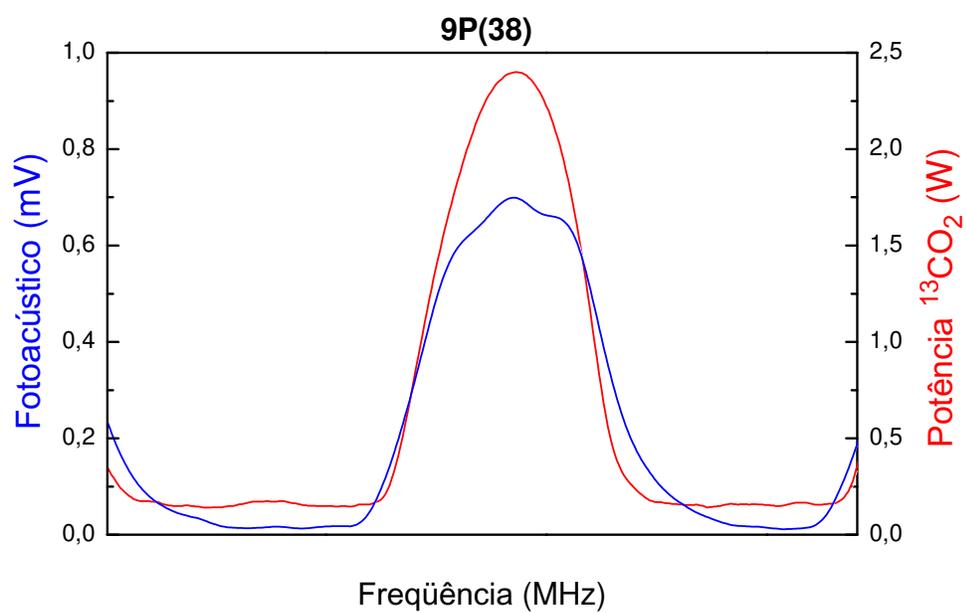


Figura C.16: Bombeamento Óptico do $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ com a linha 9P(38) do Laser $^{13}\text{CO}_2$.

APÊNDICE D

Espectroscopia Fotoacústica com um laser curto de $^{13}\text{CO}_2$ de 200MHz de faixa espectral livre

Durante a realização deste trabalho também foi montada uma outra cavidade laser de $^{13}\text{CO}_2$ selada sintonizável, curta de 0.75m de comprimento, o que representa uma faixa espectral livre (F.S.R) de aproximadamente 200MHz. A montagem deste laser curto foi feita mientras se esperava a chegada do tubo usado no laser comprido. Apesar deste laser curto ter uma menor potência (até 6W nas linhas mais intensas), este laser permite uma maior cobertura em frequência para o bombeamento óptico, aumentando assim as chances de conseguir uma transição laser IVL. O primeiro a fazer com este laser foi realizar o bombeamento do metanol, procurando as suas linhas de absorção através da espectroscopia fotoacústica na banda de emissão 10R. Se tentou reproduzir linhas IVL já conhecidas observadas num trabalho anterior feito aqui no grupo [1, 2] com um outro laser de $^{13}\text{CO}_2$ selado com F.S.R. de de 110MHz, e devido à maior cobertura em frequência, se tentou também achar novas linhas IVL. Na Figura D.1(A) temos o espectro fotoacústico do CH_3OH e a curva de potência do laser $^{13}\text{CO}_2$ curto para a linha de bombeio 10R(24), e na figura D.1(B) temos o bombeamento feito na mesma linha do trabalho anterior [1].

Podemos ver, como com o laser curto se conseguem espectros fotoacústicos mais detalhados, uma vez que permite observar absorções que acontecem nos extremos do modo, devido a seu maior F.E.R do que o laser comprido do trabalho anterior. Também, podemos observar na gráfica D.1(A) que a emissão do laser curto apresenta um defeito no início do modo. Devido a este defeito no modo linhas IVL já conhecidas que ficam no início do modo da emissão do $^{13}\text{CO}_2$ não foram observadas.

APÊNDICE D: ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA COM UM LASER CURTO DE $^{13}\text{CO}_2$ DE 200MHz DE FAIXA ESPECTRAL LIVRE

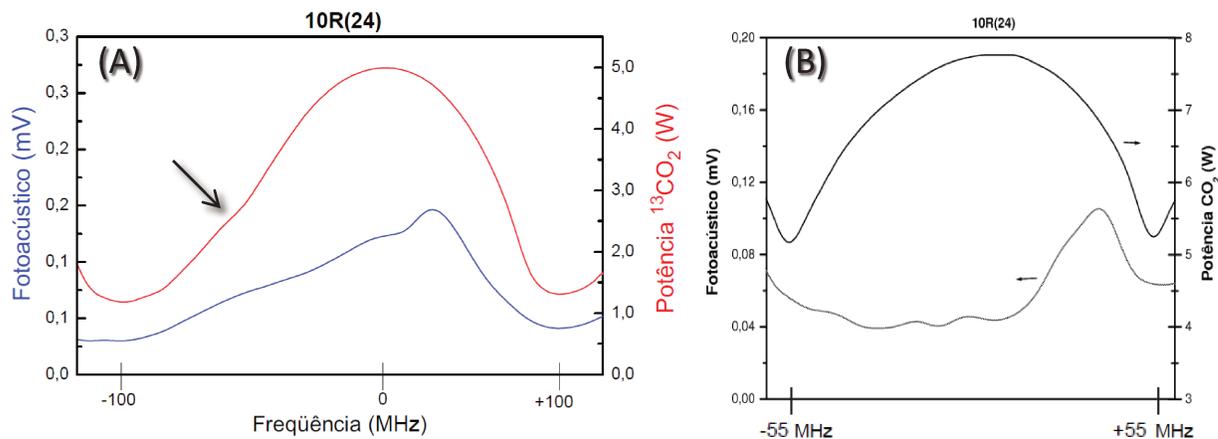


Figura D.1: Espectro Fotoacústico do CH_3OH bombeado com a Linha 10R(24) do Laser $^{13}\text{CO}_2$: (A) laser curto, (B) laser comprido [1]

Nas gráficas D.2 e D.3 apresentamos dois espectros fotoacústicos observados do CH_3OH com este laser nas linhas 10R(26) (que tem duas linhas IVL conhecidas [1]) e 10R(28). Este defeito no modo (o qual no início atribuímos a um problema de alinhamento ou problema mesmo do tubo) apareceu em todas as linhas de emissão que se conseguiram na banda 10R, e com esta cavidade não se conseguiu obter laser na banda 9(P). É por isto que não se realizou o bombeamento com este laser nas moléculas propostas para estudar nesta tese, tendo que montar o tubo comprido.

Uma vez que realizamos a montagem do laser com o tubo comprido, verificamos que o problema no laser curto era devido à grade de difração. Uma grade nova só se conseguiu junto com a chegada do tubo comprido.

APÊNDICE D: ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA COM UM LASER CURTO DE $^{13}\text{CO}_2$ DE 200MHz DE FAIXA ESPECTRAL LIVRE

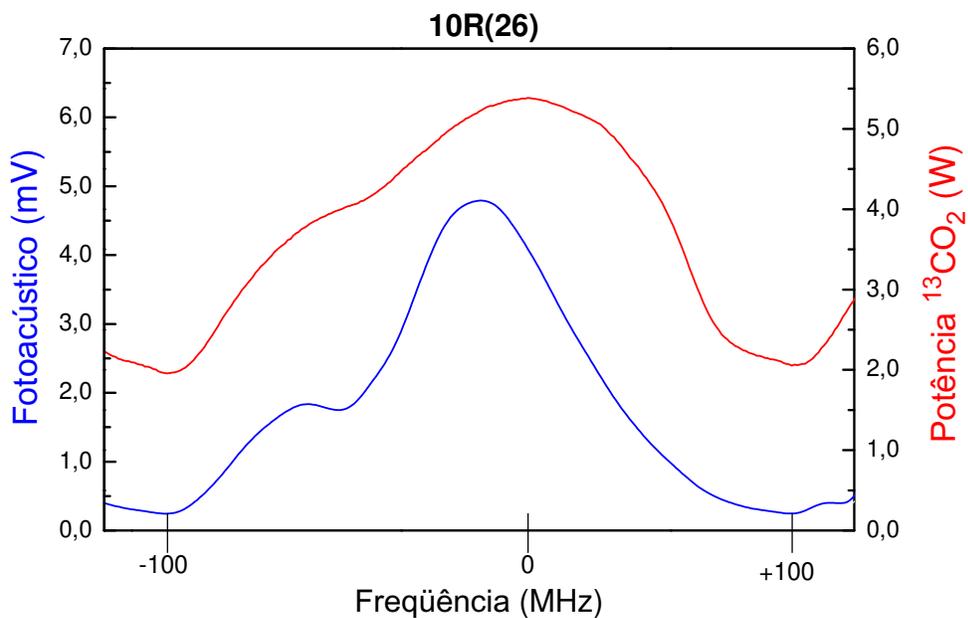


Figura D.2: Bombeamento Óptico do CH_3OH com a Linha 10R(26) do Laser $^{13}\text{CO}_2$ curto

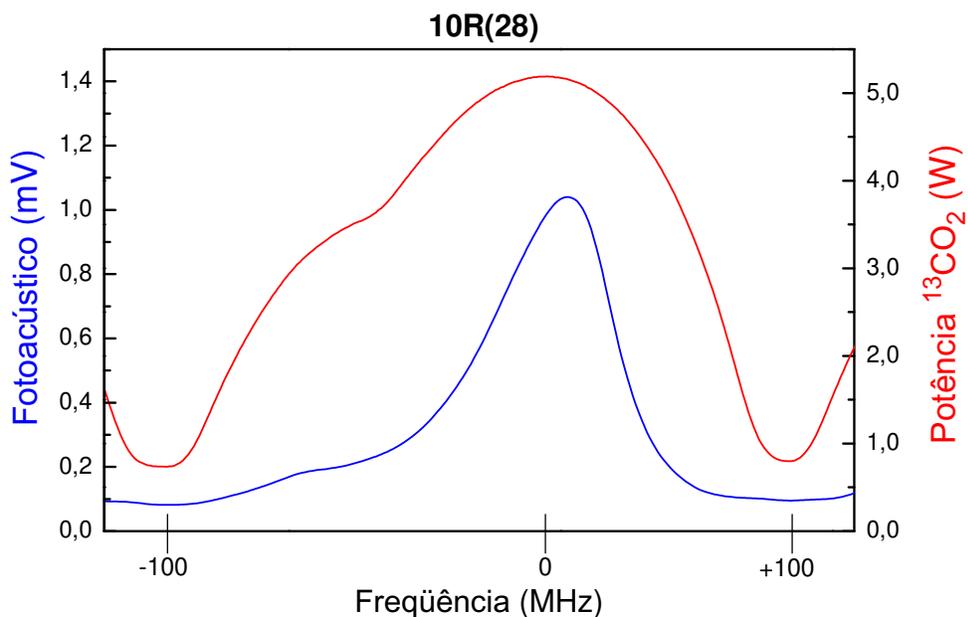


Figura D.3: Bombeamento Óptico do CH_3OH com a Linha 10R(28) do Laser $^{13}\text{CO}_2$ curto

Referências Bibliográficas

- [1] L.F.L. Costa, J.C.S. Moraes, F.C. Cruz, R.C. Viscovini, and D.Pereira. Journal of Molecular Spectroscopy, Digital, (Optical Metrology), v. 241, pp. 151-154 (2007).
- [2] L.F.L. Costa , J.C.S.Moraes, F.C. Cruz, R.C. Viscovini, and D. Pereira. Applied Physics B - Lasers and Optics, v. 4, n. 86, pp. 703-706 March (2007)