

ESPECTROSCOPIA À ALTA RESOLUÇÃO DO $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$

João Carlos Silos Moraes

Orientador: Prof. Dr. Daniel Pereira

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida pelo aluno João Carlos Silos Moraes, e aprovada pela comissão julgadora.

Campinas 20/07/92

Daniel Pereira

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

* Julho de 1992*

Banca Examinadora

Prof. Dr. Antonio Gomes Trigueiros (IFGW-Unicamp)

Prof. Dr. Artemio Scalabrin (IFGW-Unicamp)

Prof. Dr. Carlos Henrique de Brito Cruz (IFGW-Unicamp)

Dr. Carlos Schwab (IEAv-CTA)

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

Prof. Dr. José Roberto Rios Leite (UFPe)

Prof. Dr. Sérgio Carlos Zilio (IFQCS-USP)

*Ofereço especialmente
à Luciene e Thais.*

Agradecimentos

Durante toda a realização deste trabalho, entidades e pessoas, de uma maneira especial, foram imprescindíveis para atingirmos nosso objetivo. Portanto, agradecimento pela presença amiga, ensinamentos, apoio financeiro, suporte técnico e administrativo, a todos que contribuíram direta e indiretamente à tese, e uma alusão especial:

- Ao Prof. D. Pereira pelo convite e oportunidade para realização deste trabalho onde amizade, competência, conhecimento científico, discussões e críticas construtivas, resultaram nesta tese e especialmente no meu crescimento científico.

- Ao Prof. A. Scalabrin pelo estímulo e apoio durante o desenvolvimento deste trabalho.

- Ao Prof. F. Strumia por ter dado a oportunidade de passarmos um período na Universidade de Pisa, e também pelo estímulo, colaboração e ensinamentos.

- Ao Prof. G. Moruzzi pela colaboração, agradável convivência de trabalho, e ensinamentos referentes, principalmente, ao procedimento de "assignments".

- Ao Prof. A. Moretti pela acolhida, amizade e colaboração científica que foram tão importantes durante toda nossa permanência na Italia.

- Ao Prof. Sergio C. Zilio pelo empréstimo de uma cela Golay.

- Aos companheiros de laboratório, Edjar e Flávio, pela amizade, ajuda e dedicação durante todo o trabalho.

- Ao Polaquini pela competência técnica e amizade.

- Ao pessoal técnico e administrativo, em especial Mauricio, Do Carmo, José Carlos, Cora e Clotilde, pelo apoio e dedicação demonstrado durante todo tempo.

- A todos os funcionários dos setores de apoio, como biblioteca e CPG, pela cooperação e dedicação.

- A minha esposa Luciene e filha Thais pela compreensão, apoio e afeto, principalmente nos momentos mais difíceis.

- Ao Mauricio Algatti, pela paciência e ajuda durante a edição desta tese.

- A CAPES, CNPq, FAPESP, e FAEP - Brasil e, CNR - Italia, pelo apoio financeiro.

Abstract

In this work we have performed a systematic investigation on the C-O stretching vibrational band of the $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ molecule. The basic purposes of our study were: the generation of new FIR laser lines; acquisition of IR absorption data by Fourier Transform and Optoacoustic spectroscopy techniques; and a spectroscopic analysis of the experimental data, using vibration and rotation models for the determination of quantum numbers and energy eigenvalues associated with IR and FIR transitions.

By using Fourier Transform spectroscopy, continuous spectra were obtained in the region from 920 to 1070 cm^{-1} , at instrumental resolution of 0.12 cm^{-1} and 4×10^{-3} cm^{-1} . From these spectra it was possible to find 45 IR absorption transitions in good coincidence with the CO_2 laser emission spectra and to determine the J quantum numbers of the main multiplets ($n=0$) in the P and R branches of the C-O stretching mode.

As a consequence of the optical pumping of this molecule, using, for the first time, a 290 MHz tunability WG CO_2 laser, we observed 96 new FIR laser lines. For each line we performed wavelength, polarization, relative intensity, pressure and off-set measurements. The frequency of 13 lines were measured by a heterodyne detection technique.

An optoacoustic investigation using the FIR laser cavity itself as an optoacoustic cell was also carried out. From this, we observed 108 absorption lines which had their off-set and relative intensity measured. Furthermore, we present an "atlas" of the optoacoustic absorption spectra around the CO_2 laser emission lines.

By a direct comparison between the experimental data and the calculated spectra, obtained from the vibro-rototorsional model for methanol-type molecules, we identified the quantum numbers of the energy levels involved in 16 FIR laser transitions and in 7 related IR absorption transitions, and we determined the energy eigenvalues. The results obtained from Fourier Transform spectra analysis were fundamental for some assignments.

Resumo

Neste trabalho realizamos uma investigação sistemática do modo vibracional de estiramento C-O, da espécie isotópica $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$. Os objetivos básicos foram: geração de novas linhas laser IVL; aquisição de dados de absorção IV através de técnicas de espectroscopia à Transformada de Fourier e Fotoacústica; análise dos dados experimentais usando modelos de vibração e rotação para a determinação de números quânticos de níveis e autovalores de energia associados à transições IV e IVL.

Através da técnica de espectroscopia à Transformada de Fourier, espectros contínuos à resolução 0.12 e $4 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, na região de 920 a 1070 cm^{-1} , foram obtidos. Destes espectros foi possível determinarmos: 45 transições de absorção IV em boa coincidência com o espectro de emissão do laser a CO_2 ; e o valor do número quântico J dos multipletos principais ($n=0$) dos ramos P e R do modo de estiramento C-O.

Como consequência do bombeamento óptico da molécula, pela primeira vez utilizando um laser a CO_2 em guia de onda com 290 MHz de largura de ganho como fonte de bombeamento, observamos e caracterizamos 96 novas emissões laser IVL. Para cada linha, realizamos medidas de comprimento de onda, polarização e intensidade relativa, pressão, e off-set. A frequência de 13 linhas laser IVL deste isótopo, foram medidas através da técnica de detecção heterodina.

Realizamos também uma investigação fotoacústica, utilizando a cavidade laser IVL, como uma cela fotoacústica. Como consequência observamos 108 linhas de absorção e para cada uma delas, medimos o off-set e intensidade relativa. Além disso, apresentamos um "ATLAS" de espectros de absorção fotoacústica em torno de linhas de emissão do laser a CO_2 .

Por meio de uma comparação direta entre dados experimentais e um espectro calculado, gerado pelo modelo vibro-roto-torcional para moléculas tipo metanol, identificamos os números quânticos dos níveis de energia envolvidos em 16 transições de emissão laser IVL e em 7 transições de absorção IV relacionadas, bem como determinamos os autovalores de energia. Os resultados da análise do espectro à Transformada de Fourier foram fundamentais para algumas identificações.

ÍNDICE

1 - Introdução	
1.1 - Introdução.	2
1.2 - Organização da Tese.	4
2 - Aspéctos Teóricos Referentes à Moléculas do Tipo Metanol e à Técnica de Bombeamento Óptico	
2.1 - Bombeamento Óptico	7
2.2 - Molécula do tipo Metanol	10
2.3 - Modelo de Vibração e Rotação.	11
2.4 - Modelo Vibro-roto-torcional.	13
2.5 - Regras de Seleção.	17
3 - Técnicas e Arranjos Experimentais	
3.1 - Espectro Contínuo à Transformada de Fourier.	20
3.2 - Bombeamento Óptico: Espectroscopia Fotoacústica, Novas Emissões Laser IVL e Espectroscopia de Saturação	21
3.3 - Medidas de Frequência de Linhas Laser IVL.	26

4 - Resultados Experimentais e Análises Teóricas	
4.1 - Espectroscopia à Transformada de Fourier	30
4.2 - Espectroscopia Fotoacústica.	37
4.3 - Observações e Caracterização de Novas Emissões Laser no IVL	42
4.4 - Medidas de Frequência	49
4.5 - "Assignments" de Transições Laser IVL e de Absorção IV Associadas. .	52
5 - Conclusão.	59
6 - Referências.	62
7 - Apêndice	
A - Procedimento de "Assignment" de Linhas de Absorção IV e IVL em Moléculas Tipo Metanol.	68
B - Cópias de Trabalhos Publicados e/ou Submetidos à Publicação, associados a esta Tese.	73
C - "ATLAS" de Linhas de Emissão Laser IVL observadas	108

CAPÍTULO I

Introdução

- Introdução
- Organização da Tese

1.1 INTRODUÇÃO

Foi com o advento dos lasers moleculares bombeados opticamente [1], que a região infra-vermelho longínquo (IVL) do espectro eletromagnético, compreendida entre poucas dezenas de μm a alguns mm, passou de fato a ser coberta por radiação coerente. Atualmente, existe um pouco mais de 2000 transições laser na região de 30 μm [2] a 3 mm [3], disponíveis. Mesmo assim, a região IVL, é ainda hoje, relativamente inexplorada devido ao pequeno número de fontes de radiação coerente, com características adequadas à aplicações científicas e tecnológicas. Apesar dessa região ser esparsamente coberta por fontes alternativas de radiação coerente, os lasers moleculares no IVL possuem um grande número de aplicações em vários campos da Física básica e aplicada. Como exemplo são: Espectroscopia Atômica e Molecular, onde por exemplo, medidas stark [4] possibilitam obter informações detalhadas, algumas vezes determinantes para o “assignments” (identificação dos números quânticos envolvidos numa transição) dos níveis envolvidos na ação laser IVL; Astrofísica, onde emissões IVL tem sido utilizadas como oscilador local para detecção heterodina de espécies atômicas e moleculares no espaço interestelar [5]; Metrologia, onde radiações IVL na região THz são usadas na síntese de frequência ligando região do microondas ao visível [6]. Muitas dessas aplicações são possíveis por causa da alta reprodutibilidade em frequência (aproximadamente 2 partes em 10^7) dos lasers bombeados opticamente.

Junto ao crescimento do número de novas fontes coerentes no IVL, avanços também ocorreram no desenvolvimento de novas técnicas de espectroscopia molecular à alta resolução, tais como: Espectroscopia à Transformada de Fourier, de absorção e emissão saturada (“Lamb-Dip”), Fotoacústica e Stark. A técnica de bombeamento óptico permite a utilização de várias destas técnicas, proporcionando a aquisição de dados à alta resolução, associados à transições de absorção IV e de emissão IVL. Além disso, nesta técnica várias linhas laser IVL são geradas (geralmente transições puramente rotacionais) para uma mesma linha de bombeamento.

A análise destes dados à alta resolução, através de modelos adequados, tem proporcionado um melhor entendimento dos processos físicos inerentes ao ciclo completo laser IVL. Como consequência, tem propiciado aos espectroscopistas, um melhor entendimento da estrutura roto-vibracional das moléculas usadas como meio ativo.

Das quase 100 moléculas usadas como meio ativo, o metanol e seus isótopos têm se mostrado as mais ricas e eficientes fontes de radiação coerente no IVL. Estas moléculas contribuem atualmente com mais de 50% das emissões IVL conhecidas. Nos últimos anos, vários grupos têm-se dedicado ao estudo espectroscópico à alta resolução de moléculas tipo metanol [3,7-9], não só pelo interesse aplicativo, mas também visando obter um melhor entendimento espectroscópico do próprio meio ativo. Em particular, citamos o grupo de “Lasers e Aplicações” do DEQ/IFGW-UNICAMP e o grupo “Spettroscopia Laser” do

Dipartimento di Fisica dell'Università di Pisa, que juntos vêm desenvolvendo um trabalho sistemático de espectroscopia à alta resolução destas moléculas. Várias fontes coerentes IVL tem sido observadas, usando sempre a técnica de bombeamento óptico, e a frequência de várias destas linhas tem sido medida através da detecção heterodina. A realização de medidas de frequências visa, por exemplo, a posterior utilização destas linhas IVL no bombeamento óptico de transições submilimétricas de referência em possíveis novos padrões de frequência atômico, e também em experimentos em outras áreas da Física, onde se faz necessário o conhecimento preciso da frequência de linhas IVL.

A aquisição de dados à alta resolução, associados a absorção IV e as emissões IVL, são também importantes para o trabalho sistemático de "assignment". A partir do momento em que o metanol (CH_3OH) foi observado no espaço interestelar [10-11], a espectroscopia desta molécula passou também a ter interesse pelos astrofísicos.

A importância dessas fontes coerentes para aplicações tecnológicas e para a espectroscopia do próprio meio ativo nos motivaram a realizar uma investigação espectroscópica à alta resolução, com a espécie isotópica $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$. Até o início deste trabalho (março de 1989), somente dois artigos tinham sido apresentados reportando novas emissões laser no IVL, com esta molécula. O primeiro foi anunciado em 1984 por Inguscio e outros [12]. Das 36 linhas IVL que observaram, uma linha de $127 \mu\text{m}$, associada a linha de bombeamento $10\text{P}(8)$ do CO_2 , é muito importante, sendo a segunda mais intensa observada até o momento, na região IVL. O segundo foi anunciado em 1986 por N. Ioli e outros [13], reportando somente uma linha IVL da molécula. Nestes dois trabalhos, utilizaram como fonte de bombeamento um laser a CO_2 convencional (~ 60 MHz). Em 1988, Mukhopadhyay e outros [14], propuseram alguns "assignments" de transições IVL e IV associadas, e fizeram a primeira estimativa dos parâmetros moleculares do $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$, tanto para o estado vibracional fundamental, como para o estado excitado de estiramento C-O. Em 1989, N. Ioli e outros [15], realizaram um estudo da eficiência da linha $127 \mu\text{m}$, em confronto a tão conhecida linha de $118.8 \mu\text{m}$ do metanol, e observaram uma linha IVL, de $175.3 \mu\text{m}$, que tinha sido prevista por Mukhopadhyay [14]. A partir destes trabalhos, ficou clara a importância deste isótopo para geração de fortes linhas laser IVL e de análises teóricas associadas. Decidimos, então, realizarmos uma investigação sistemática com o $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$, utilizando várias técnicas de espectroscopia à alta resolução.

Através da análise de dados espectroscópicos à Transformada de Fourier, determinamos: as coincidências entre linhas de absorção da molécula e de emissão do laser a CO_2 e; os valores do número quântico J dos multipletos principais ($n=0$), dos ramos P e R de absorção do modo estiramento C-O. Tomando os resultados deste estudo como ponto de partida, utilizamos a técnica de bombeamento óptico em $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ numa cavidade opticamente ressonante, para a procura de novas linhas laser no IVL. Para isso usamos, pela primeira vez, um laser a CO_2 em guia de onda como fonte de bombeamento óptico do $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$. Tal laser, desenvolvido no laboratório, tem 290 MHz de largura de ganho, permitindo assim a excitação de transições longe do centro da curva de ganho de lasers convencionais (~ 60 MHz). Como consequência, fomos capazes de observar 96

novas emissões laser IVL. Para todas elas, a determinação precisa de off-set (desintonia entre a frequência central das linhas laser do CO_2 e da linha de absorção da molécula) da transição de absorção foram realizadas através da técnica de Lamb-Dip Transferido. Medidas de frequência para algumas linhas IVL observadas foram realizadas por meio da técnica de detecção heterodina. Os dados obtidos deste estudo nos permitiram identificar os números quânticos de algumas transições de emissão IVL e de absorção IV associada, usando um adequado modelo que determina a estrutura de níveis vibro-rototórcionais de moléculas tipo metanol.

Desta maneira, os objetivos básicos deste trabalho foram a realização de estudos com o $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$, para: descoberta de novas linhas laser IVL; espectroscopia à Transformada de Fourier; espectroscopia fotoacústica; espectroscopia sub-Doppler de transições IVL ("Lamb-Dip"); medidas de frequência de linhas laser IVL e; "assignments" de transições associadas a um ciclo completo na ação laser IVL (absorção IV e emissão IVL).

Como é de nosso interesse realizar um estudo sistemático de identificação de linhas de absorção IV e IVL, em moléculas do tipo metanol, utilizando dados de espectroscopia à Transformada de Fourier à alta resolução e também dados associados a linhas laser IVL, tivemos a oportunidade de passar um período em Pisa, com o objetivo de nos capacitarmos à utilização e análise computacional do programa e, do procedimento do trabalho sistemático de "assignment". No anexo A apresentamos tal procedimento e alguns resultados obtidos com a molécula metanol.

1.2 ORGANIZAÇÃO DA TESE

A apresentação detalhada deste trabalho de pesquisa é feita nos próximos três capítulos.

No capítulo II, apresentamos informações conceituais necessárias para o entendimento do trabalho. Damos uma descrição qualitativa sobre a técnica de bombeamento óptico; informações sobre as características da molécula metanol; uma descrição dos modelos vibro-rotacional e vibro-rototórcional, que são base para o cálculo dos níveis energéticos da molécula, utilizados em dois diferentes estudos; as regras de seleção de momento de dipólo elétrico e efeitos de polarização que definem as possíveis transições na ação laser IVL.

O capítulo III é dedicado à descrição de técnicas de medidas e arranjos experimentais, utilizados na aquisição de dados à alta resolução.

O capítulo IV é reservado a apresentação dos resultados obtidos e análises realizadas. Inicialmente descrevemos resultados de uma análise feita no espectro de absorção à Transformada de Fourier, do modo vibracional estiramento C-O. Em seguida, apresenta-

mos resultados obtidos através de experimentos de espectroscopia fotoacústica e também, resultados de um confronto entre dados obtidos através das duas técnicas. Posteriormente, reportamos as observações de novas linhas de emissão laser no IVL, decorrentes do bombeamento óptico da molécula. Estes resultados são sumarizados numa tabela, que contem dados de comprimento de onda, polarização, intensidade relativa, off-set e pressão de trabalho, para cada linha laser IVL observada. Em seguida apresentamos as medidas de frequência realizadas para algumas linhas laser IVL da molécula. Por último, apresentamos algumas propostas de "assignments" de transições de emissão IVL e de absorção IV, envolvidas na ação laser IVL. Estes "assignments" são realizados pela comparação direta dos dados experimentais com espectros calculados através do modelo de vibração-rotação existentes para moléculas do tipo metanol.

As conclusões são apresentadas no capítulo V, onde evidenciamos os mais expressivos resultados obtidos com a realização deste trabalho. Fazemos também uma projeção de trabalhos para o futuro com o $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$. No capítulo VI, apresentamos uma lista das referências pertinentes.

No final deste trabalho, apresentamos três apêndices contendo: 1- o procedimento utilizado para identificação dos números quânticos de transições de absorções no IV e IVL, em espectros contínuos à Transformada de Fourier e o trabalho realizado com a molécula metanol (CH_3OH), bem como os avanços obtidos quando de minha estadia na Universidade de Pisa; 2- cópias de trabalhos publicados e/ou submetidos para publicações, associados a esta tese; 3- um "ATLAS" das novas linhas de emissão IVL observadas, para todas as linhas de bombeamento utilizadas. Cada figura contem as curvas de ganho do laser a CO_2 , de absorção fotoacústica, e emissões IVL. Para estas, o decréscimo de potência do centro do perfil Doppler, evidencia efeitos de saturação na absorção IV, observados pela técnica do Lamb-Dip Transferido.

CAPÍTULO II

Aspéctos Teóricos Referentes à Molécula do Tipo Metanol e à Técnica de Bombeamento Óptico

- Bombeamento Óptico
- Molécula do tipo Metanol
- Modelo de Vibração e Rotação
- Modelo Vibro-Roto-Torcional
- Regras de Seleção

Neste capítulo discutiremos os conceitos básicos necessários para o entendimento e realização deste trabalho. Inicialmente discutiremos a técnica de bombeamento óptico e em seguida damos informações peculiares sobre molécula do tipo metanol. Uma breve discussão é realizada sobre o modelo para vibração e rotação de moléculas tipo pião simétrico. Este modelo será utilizado, juntamente a um espectro à Transformada de Fourier de média resolução (0.12 cm^{-1}) do $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$, para a determinação do número quântico momento angular J , dos multipletos principais ($n=0$) dos ramos P e R do modo estiramento C-O. Apresentaremos também o modelo vibro-roto-torcional que permite o cálculo do espectro de moléculas do tipo metanol, uma vez conhecidos os parâmetros moleculares envolvidos. Por último relataremos as regras de seleção para transições de momento de dipólo elétrico e de polarização para radiações de bombeamento e de emissão na ação laser IVL.

2.1 BOMBEAMENTO ÓPTICO

A técnica de bombeamento óptico em moléculas polares para a geração de radiação coerente no IVL, foi introduzida pela primeira vez por Chang-Bridges [1]. Eles observaram que a radiação laser da linha 9P(20) do laser a CO_2 era fortemente absorvida por moléculas CH_3F . Isto se devia à boa coincidência entre as transições de absorção, $Q(1,12)$ e $Q(2,12)$, do modo vibracional de estiramento C-F e a radiação do laser a CO_2 . Permitindo que a absorção ocorresse dentro de um ressonador óptico apropriado, eles conseguiram observar emissão estimulada em transições puramente rotacionais e operar o primeiro laser IVL através de bombeamento óptico.

No bombeamento óptico de um laser IVL, o gás molecular usado como meio ativo, é excitado de um nível rotacional do estado vibracional fundamental para um nível rotacional de um estado vibracional superior (figura 2.1). A ação laser no IVL, em geral, ocorre entre dois níveis rotacionais do estado vibracional excitado. A inversão de população, entre níveis rotacionais do estado vibracional excitado, é possível porque a energia de bombeamento é maior que KT (da ordem de $4KT$ quando um laser a CO_2 é usado como fonte de bombeamento), de maneira que os outros níveis rotacionais deste estado vibracional excitado não são termicamente populados. Nesta técnica é imprescindível que os espectros de emissão da fonte de bombeamento e de absorção da molécula usada como meio ativo, se superponham. Além disso, as moléculas meio ativo devem possuir um grande momento de dipólo elétrico permanente, uma vez que a probabilidade de transição de dipólo elétrico no IVL é proporcional a μ_0^2 [16]. Ao contrário da excitação por descargas elétricas, o bombeamento óptico é um processo altamente seletivo. Isto porque lasers com banda de emissão estreita podem ser sintonizados para popular somente um determinado

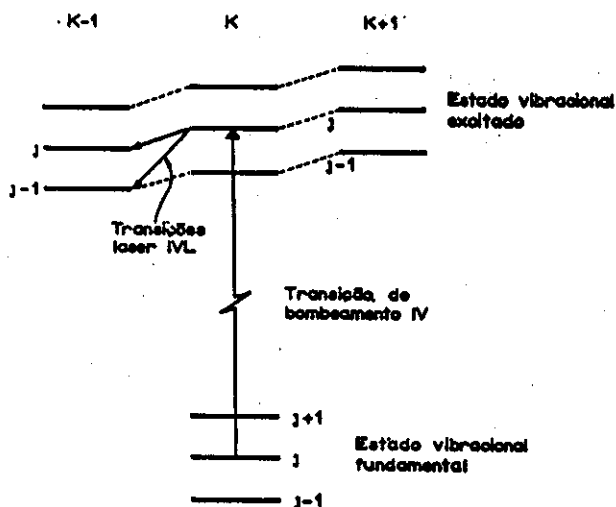


Figura 2.1: Esquema dos níveis de energia envolvidos em transições IV e IVL, no bombeamento óptico.

nível rotacional de um nível vibracional excitado.

Tipicamente, as bandas de absorção de moléculas meio ativo laser no IVL estão na região dos $10 \mu\text{m}$. Felizmente existe uma variedade de lasers que emitem nesta região e que podem ser utilizados como fonte de bombeamento. O laser a CO_2 tem sido a fonte mais utilizada. Isto se deve a sua alta potência de saída, pureza espectral e sintonizabilidade em mais de 90 linhas de emissão, na região de 9 a $11 \mu\text{m}$ (910 a 1095 cm^{-1}). De fato, esta fonte de bombeamento é responsável por mais de 90% das mais de 2000 linhas laser IVL conhecidas até o momento [8]. Uma das principais limitações no uso da técnica de bombeamento óptico na geração de novas linhas laser no IVL, é a sintonizabilidade em frequência do laser a CO_2 . Contudo, nos últimos anos, diferentes lasers a CO_2 foram projetados (CW, TEA, Guia de onda, Banda Sequencial, variação isotópica) e novas técnicas auxiliares foram introduzidas (uso de modulador acustoóptico) no sentido de minimizar este problema.

Como citamos anteriormente, entre as moléculas usadas como geradoras de radiação coerente no IVL, o metanol tem provado ser a mais rica e eficiente. As razões para esse sucesso, surgem de algumas particularidades espectroscópicas da molécula. Uma primeira razão, é a excelente superposição existente entre uma forte banda de absorção da molécula (estiramento C-O) e o espectro de emissão do laser a CO_2 . Outras razões são: a complexidade do espectro rotacional, causado pelo grau de liberdade interno, referido como torção ou rotação interna; e as grandes componentes de momento de dipólo elétrico permanente, tanto perpendicular como paralelo ao eixo de quase simetria, fazendo com que as regras de seleção sejam menos restritivas. Os isótopos de metanol também são excelentes meio ativo laser IVL. A troca de ^{12}C por ^{13}C e de H por D, não provoca

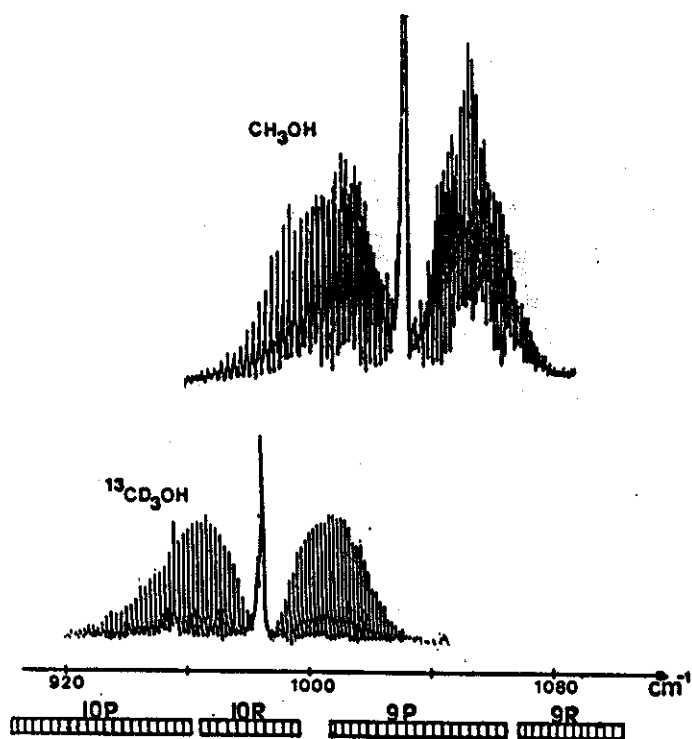


Figura 2.2: Bandas de absorção do modo de estiramento C-O do metanol e do isótopo $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ em correspondência as linhas de emissão do CO_2 .

apreciável deslocamento na banda de absorção de estiramento C-O, com respeito a banda de emissão do CO_2 [17-18]. A figura 2.2 mostra as bandas de absorção de estiramento C-O do metanol e do isótopo $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$. Apesar do deslocamento provocado pela substituição isotópica, de aproximadamente 53 cm^{-1} , a banda de absorção do $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ cai dentro das bandas 10P, 10R e 9P do CO_2 .

O interesse por todas as espécies isotópicas do metanol como molécula meio ativo não é devido somente ao grande número de emissões laser no IVL, mas também, e principalmente, pelo fato destas moléculas, juntamente com o CH_2F_2 , serem praticamente as fontes lasers disponíveis entre 2-8 THz (38-150 μm) [19].

Por todas essas considerações, segue uma forte motivação para estender a investigação experimental de novas linhas laser IVL, para todas as possíveis espécies isotopicamente substituídas do CH_3OH .

Além da técnica de bombeamento óptico em moléculas polares ser a mais eficiente e versátil para a geração de radiação coerente no IVL, ela associa a si uma outra característica importantíssima e única: a possibilidade pelo entendimento dos processos físicos envolvidos na ação laser, de sua utilização como uma potente técnica espectroscópica na caracterização do próprio meio ativo, em especial na caracterização de estados vibracionais excitados. Para isso diversas técnicas de medidas espectroscópicas à alta resolução

são utilizadas, para a aquisição de dados experimentais. De fato, características tal como a falta de um plasma na cavidade usada como ressonador óptico, permite o uso de várias técnicas espectroscópicas intracavidade, tais como fotoacústica e stark, com as quais podemos caracterizar transições associadas a ação laser IVL. Por outro lado, através da técnica de espectroscopia à Transformada de Fourier podemos obter dados de absorção IV e IVL, que associados aos dados intracavidade formam um rico conjunto de informações espectroscópicas do meio ativo laser IVL.

Em seguida, daremos informações mais detalhadas das particularidades da molécula metanol.

2.2 MOLÉCULA DO TIPO METANOL

O metanol é uma molécula levemente assimétrica, composta de 6 átomos, cuja estrutura de equilíbrio (figura 2.3) foi determinada como consequência de vários estudos. No uso da técnica de bombeamento óptico para geração de radiação coerente no IVL, dos 12 modos vibracionais que a molécula possui, dois são de interesse: 1- modo de estiramento C-O e; 2- modo de torção O-H. O primeiro, por ter uma excelente superposição com a banda de emissão do laser a CO_2 , enquanto o segundo por estar associado a maioria das transições laser no IVL. De fato, este último modo esta associado a um grau de liberdade interno. O grupo hidroxílico (O-H) tem três posições de igual energia com respeito ao grupo metílico (CH_3). O grupo O-H pode rodar em torno do eixo de quase simetria da molécula, cuja rotação esta sujeita a uma barreira de potencial (figura 2.4), triplamente degenerada, com altura aproximadamente de 380 cm^{-1} no estado vibracional fundamental. O potencial de impedimento surge devido a interação entre os átomos de hidrogênio do grupo metílico e o hidrogênio do grupo hidroxílico. Este grau de liberdade de rotação impedida interna faz com que a molécula apresente um rico e complexo espectro rotacional. Na figura 2.5, apresentamos uma porção do espectro de absorção da espécie isotópica $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$, na região de 978.5 a 979.5 cm^{-1} , que ilustra esta complexidade. A molécula também apresenta consideráveis componentes de dipólo elétrico permanente, tanto paralela ($\mu_{\parallel} \simeq 0.9$ Debye) quanto perpendicular ($\mu_{\perp} \simeq 1.4$ D) ao seu eixo de quase simetria. Como consequência da existência do grau de liberdade interno e componentes de dipólo elétrico, as regras de seleção são menos restritivas, quando comparadas, por exemplo, a moléculas do tipo "pião simétrico". A figura 2.6 mostra possíveis transições de absorção e de emissão IVL no mesmo estado vibracional e torcional, em moléculas simétricas (CH_3F), assimétricas (CH_2F_2), e do tipo metanol (assimétrica com um grau de liberdade interno a mais). Ressaltamos que para o metanol, apresentamos somente as possíveis transições

dentro de um mesmo estado de simetria A , E_1 ou E_2 .

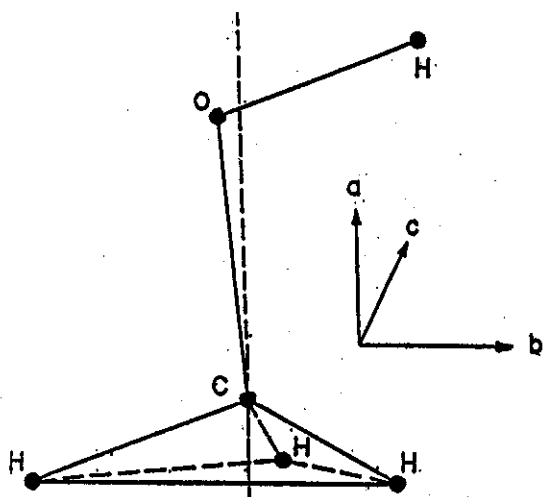


Figura 2.3: Estrutura de equilíbrio do metanol.

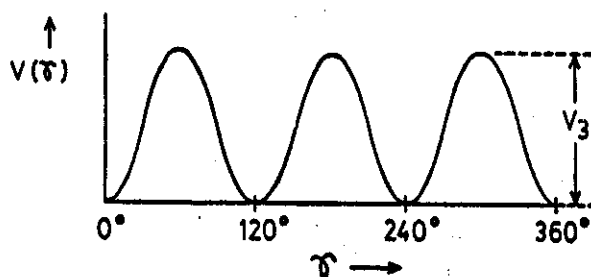


Figura 2.4: Barreira de Potencial de Impedimento, de altura V_3 .

2.3 MODELO DE VIBRAÇÃO E ROTAÇÃO

Dependendo da análise que se pretende realizar com o espectro de absorção de uma molécula do tipo metanol, e da resolução deste mesmo espectro, podemos considerar os movimentos de vibração e rotação da molécula, com algumas aproximações. No caso de espectros de baixa resolução (~ 4.0 a 0.12 cm^{-1}), por exemplo, podemos utilizar, em primeira aproximação, a Hamiltoniana de vibração-rotação de uma molécula tipo pião

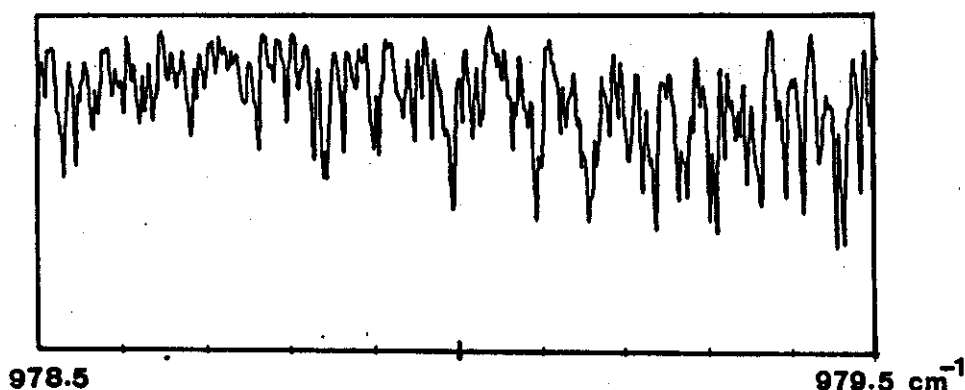


Figura 2.5: Uma porção do espectro de absorção do $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$, de 978.5 a 979.5 cm^{-1} .

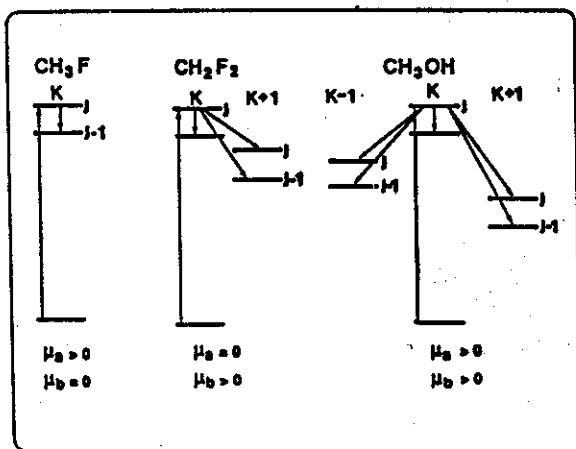


Figura 2.6: Transições permitidas IVL em vários tipos de moléculas: simétrica, assimétrica e assimétrica com um grau de liberdade interno a mais.

simétrico, para calcular os autovalores de energia da espécie molecular em questão. Os autovalores de energia vibro-rotacional de um rotor (pião) simétrico [20] podem ser expressos por

$$\frac{E_{vr}}{hc} = (v + \frac{1}{2})w + B_v J(J + 1) - D_v J^2(J + 1)^2 + (A_v - B_v)K^2 - D_{vJK}J(J + 1)K^2 - D_{vK}K^4 \quad (2.1)$$

onde o primeiro termo está associado a vibração pura, o segundo e quarto à rotação pura e os demais correspondem a termos de distorção centrífuga, associados ao movimento rotacional. v e w são, respectivamente, o número quântico e a frequência vibracional. J e K são momento angular e sua componente ao longo do eixo de simetria, respectivamente. As constantes efetivas de rotação A e B , são funções dos momentos de inércia da molécula. A contribuição dos termos de distorção centrífuga à E_{vr} é pequena quando comparada aos de rotação e vibração. Conseqüentemente, dependendo da investigação a ser efetuada, estes termos podem ser desprezados. Num primeiro momento utilizaremos um espectro à Transformada de Fourier com 0.12 cm^{-1} de resolução. Este espectro nos permite uma análise considerando apenas termos até 2ª ordem em $J(J + 1)$, por serem mais significativos, desprezando os termos de distorção centrífuga associados a D_{vJK} e D_{vK} . Desta maneira, a equação acima pode ser aproximada a

$$\frac{E_{vr}}{hc} = E_{vibr} + B_v J(J + 1) - D_v J^2(J + 1)^2 + (A_v - B_v)K^2 \quad (2.2)$$

A frequência de uma transição ocorrendo entre um nível rotacional (K'' , J'') de um estado vibracional inferior (v'') e um nível rotacional (K' , J') de um estado vibracional superior (v') é dada por

$$h\nu = E'_{v'r} - E''_{v'r} = \Delta E_{vibr} + B_{v'}J'(J'+1) - D_{v'}J'^2(J'+1)^2 + (A_{v'} - B_{v'})K'^2 - B_{v''}J''(J''+1) + D_{v''}J''^2(J''+1)^2 - (A_{v''} - B_{v''})K''^2 \quad (2.3)$$

Como estamos interessados em investigar o espectro de absorção IV do isótopo $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$, as transições ocorrendo entre estados vibracionais fundamental e excitado (estiramento C-O), obedecem as mesmas regras de seleção de uma banda paralela do rotor simétrico. Neste caso, as transições possíveis obedecem as regras $\Delta J = -1, 0, +1$ (ramos P, Q e R) e $\Delta K = 0$. Como nestas transições, K não muda, na equação (2.3) aparecerá um termo quadrático em K , cujo coeficiente será $[(A_{v'} - A_{v''}) - (B_{v'} - B_{v''})]$. A variação de A e B de um estado vibracional para outro é muito pequena (ordem de centésimo de cm^{-1}) [21]. Consequentemente, o coeficiente de K^2 será ainda menor. Para a determinação dos valores de J dos multipletos principais ($n=0$), cuja distância entre dois consecutivos é da ordem de 1 cm^{-1} , este termo pode ser desprezado. Desta maneira, as frequências de transições pertencentes aos ramos P, Q e R são dados por:

$$\nu_P = \nu_o - (B_{v'} + B_{v''})J'' + (B_{v'} - B_{v''} - D_{v'} + D_{v''})J''^2 + 2(D_{v'} + D_{v''})J''^3 + (-D_{v'} + D_{v''})J''^4 \quad (2.4)$$

$$\nu_Q = \nu_o \quad (2.5)$$

$$\nu_R = \nu_o + (2B_{v'} - 4D_{v'}) + (3B_{v'} - B_{v''} - 12D_{v'})J'' + (B_{v'} - B_{v''} - 13D_{v'} + D_{v''})J''^2 + (-6D_{v'} + 2D_{v''})J''^3 + (-D_{v'} + D_{v''})J''^4 \quad (2.6)$$

onde ν_o é a origem da banda Q.

Estas relações, o conhecimento dos parâmetros moleculares nos estados vibracionais fundamental e excitado, e um espectro experimental à Transformada de Fourier, nos permitem determinar os números quânticos J e os autovalores de energia dos multipletos principais da banda de absorção de estiramento C-O.

2.4 MODELO VIBRO-ROTO-TORCIONAL

Para a identificação completa dos números quânticos associados aos níveis de energia das transições de absorção IV e de emissão IVL na ação laser IVL, utilizaremos um espectro calculado através do modelo vibro-roto-torcional existente para moléculas do tipo metanol. Este modelo, o mais completo existente para o cálculo da estrutura de

níveis dessas moléculas, foi desenvolvido durante vários anos, com notável contribuição dada por Dennison e colaboradores [22-23]. Nos últimos anos alguns trabalhos foram realizados pelo grupo de "Laser e Aplicações" utilizando um programa computacional que gera um espectro calculado de moléculas do tipo metanol [24], através deste modelo. Nele, a molécula é considerada como um rotor (pião) rígido, simétrico, constituído de duas partes, uma representando o grupo metílico e outra o hidroxílico, as quais podem rodar uma em relação a outra.

A Hamiltoniana de ordem zero é escrita como a soma de três Hamiltonianas, $H_{RS}^o + H_T^o + H_{vibr}^o$, que descrevem as contribuições de três tipos de movimento molecular: rotação da molécula por inteiro; rotação interna impedida ou torção e; vibração pura. Efeitos devido a leve assimetria da molécula e de distorção centrífuga associada a rotação interna, são considerados posteriormente e são tratados como perturbação, usando as funções de onda de ordem zero como base para a sua determinação. Neste trabalho quando citarmos as palavras rotação e torção, estaremos nos referindo à rotação da molécula e à rotação interna, respectivamente.

Para se escrever a Hamiltoniana, um sistema conveniente de eixos deve ser escolhido. O referencial mais adequado é aquele onde: um eixo *a* coincide com o eixo de simetria do grupo metílico; um *b* no plano COH e; um terceiro *c* perpendicular a este plano (ver figura 2.3).

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

$$E(n\tau K, J)^v = E_{vibr}^o + E_{RS}^o + E_T^o + E'_{pert} \quad (2.7)$$

onde:

1- E_{vibr}^o é a energia vibracional pura, que está associada aos movimentos dos átomos da molécula, e é dado por

$$E_{vibr}^o = hc(v + \frac{1}{2})\nu_{vibr} \quad (2.8)$$

onde *v* é o número quântico vibracional. Em geral, se dá o valor zero quando se trata do estado vibracional fundamental e 1 para o estado vibracional excitado em investigação. ν_{vibr} é a frequência de vibração, que para o modo vibracional estiramento C-O é da ordem de 1000 cm^{-1} .

2- E_{RS}^o é a energia de um rotor simétrico rígido, que é expressa por

$$\frac{E_{RS}^o}{hc} = \frac{1}{2}(B + C)J(J + 1) + (A - \frac{B + C}{2})K^2 - D_{JJ}J^2(J + 1)^2 - D_{JK}J(J + 1)K^2 - D_{KK}K^4 \quad (2.9)$$

onde *J* é o número quântico momento angular rotacional e *K* sua componente ao longo do eixo *a*. *A*, *B* e *C* são constantes efetivas de rotação e são funções dos momentos e produtos de inércia da molécula [23]. Os termos de coeficientes D_{JJ} , D_{JK} e D_{KK} representam a distorção centrífuga devido à rotação externa.

3- E_T^o é a energia associada a torção, isto é, a rotação interna do grupo hidroxílico em relação ao grupo metílico. Esta torção ocorre sob a influência de um potencial de impedimento, que pode ser expandido em uma série de Fourier em 3γ , onde γ é o ângulo que mede a rotação do grupo hidroxílico. Este potencial pode ser aproximado pela expressão $V_\gamma = V_3(1 - \cos 3\gamma)$, onde V_3 é a altura da barreira. Desta maneira, a energia torcional será dada por

$$E_T^o = F\langle P_\gamma^2 \rangle + \frac{1}{2}V_3\langle 1 - \cos 3\gamma \rangle \quad (2.10)$$

onde $\langle \rangle$ indica o valor médio, P_γ é o momento angular torcional canonicamente conjugado e, F é uma constante efetiva de rotação, que também é função dos tensores de inércia da molécula [23].

Os autovalores de E_T^o dependem de três números quânticos n , τ e K , onde n mede a torção. O número τ tem três valores (1, 2 ou 3) e surgem da natureza de tripla simetria do potencial de impedimento. Muitas vezes é conveniente batizar os estados pelas espécies do grupo de ponto C_3 (A , E_1 e E_2) em vez de usar o número quântico τ . São dois sistemas equivalentes de representação e a relação entre eles é dada por

$$\begin{aligned} \tau + K &= 3N & \longrightarrow & E_1 \\ \tau + K &= 3N + 1 & \longrightarrow & A \\ \tau + K &= 3N + 2 & \longrightarrow & E_2 \end{aligned}$$

onde $N = 0, 1, \dots$

Para um valor particular de n e τ , a energia torcional E_T^o é periódica em $(I_{a1}/I_a)K$ (figura 2.7), onde I_a e I_{a1} são o momento de inércia da molécula e do grupo hidroxílico, respectivamente, ambos em relação ao eixo a . Duas situações extremas vale ressaltar. Se a energia torcional é muito menor que a altura da barreira, o movimento fica restrito a um pequeno intervalo de γ , e as soluções são equivalentes aquelas de um oscilador harmônico. Por outro lado, se ela está bem acima da barreira, as soluções são semelhantes aquelas de um rotor livre. O efeito da barreira, neste caso, é pequeno e pode ser tratado como uma perturbação.

4- E'_{pert} é a energia associada aos efeitos de perturbação, devido a: distorção centrífuga torcional; distorção centrífuga da barreira potencial; desvio do potencial de uma senóide perfeita e; assimetria da molécula. Quando se leva em consideração tais efeitos, E'_{pert} é expressa por

$$\begin{aligned} E'_{pert} &= \frac{1}{2}V_6\langle 1 - \cos 6\gamma \rangle + G_v J(J+1)\langle P_\gamma^2 \rangle + L_v J(J+1)K\langle P_\gamma \rangle + \\ & k_1 K^3\langle P_\gamma \rangle + k_2 K^2\langle P_\gamma^2 \rangle + k_3 K\langle P_\gamma^3 \rangle + k_4\langle P_\gamma^4 \rangle + \\ & k_5 K^2\langle 1 - \cos 3\gamma \rangle + k_6 K\langle P_\gamma(1 - \cos 3\gamma) \rangle + K_7\langle P_\gamma^2(1 - \cos 3\gamma) \rangle + \\ & F_v J(J+1)\langle 1 - \cos 3\gamma \rangle + \Delta E \end{aligned} \quad (2.11)$$

onde k_1 a k_7 são as constantes empíricas de Kirtmam [25], e ΔE mede o "splitting" que ocorre devido a assimetria da molécula. A assimetria somente remove a degenerescência

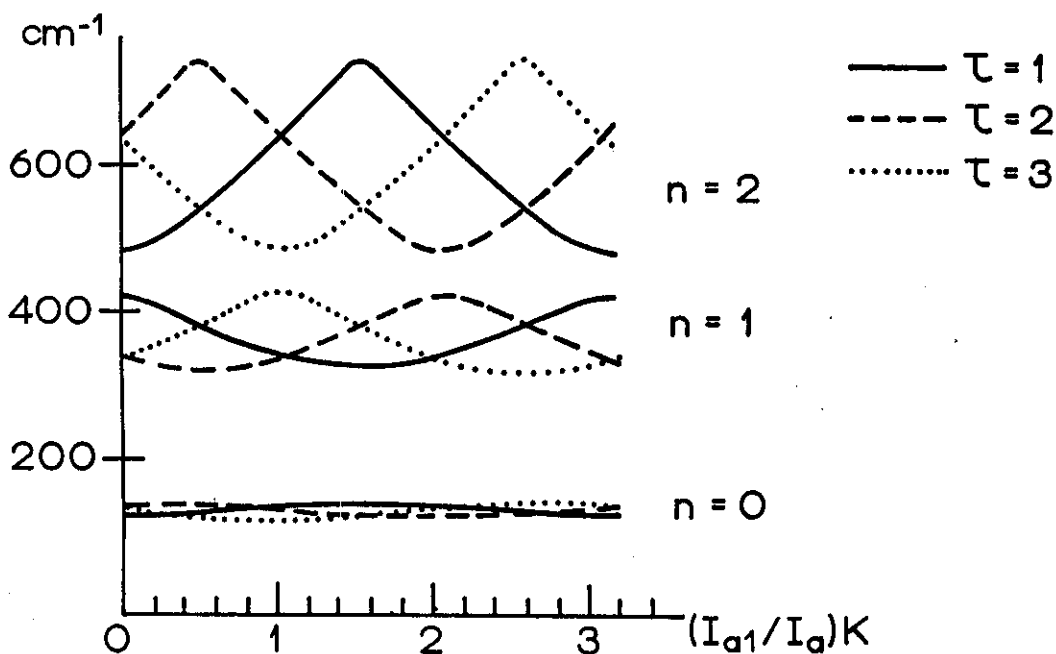


Figura 2.7: Níveis de energia de torção em função do número quântico K .

de estados A , dando origem a dupletos K , como no caso de um rotor simétrico. O efeito de assimetria não remove a degenerescência entre estados E_1 e E_2 , que são duplamente degenerados, porque a hamiltoniana não contém elementos que conectam estados pertencentes a simetria diferentes. O “splitting” entre membros de um dupletto K aumenta com J de acordo a

$$\Delta E = \frac{(J+K)!}{(J-K)!} [S(K) + J(J+1)T(K)] \quad (2.12)$$

mas os coeficientes $S(K)$ e $T(K)$ caem rapidamente com o aumento de K . Como exemplo, para o metanol, o “splitting” de estados com $K > 6$ não foi ainda observado. Zink e outros [26] através da técnica TuFIR, conseguiram medir as frequências de linhas de um dupletto com $K=6$, nos estados fundamentais vibracional e torcional do CH_3OH . Para distinguir os membros de um dupletto, Ivash-Dennison [22] os convencionou por + ou -.

Lees-Baker [27] descobriram que as constantes de Kirtmam (k_1, \dots, k_7) não são independentes, e conseqüentemente não é possível determinar, de maneira unívoca, as constantes $I_{a1}, I_{a2}, V_3, V_6, k_6$ e k_7 . Kwan-Dennison [23] solucionaram este problema introduzindo $k_7 = 0$ no cálculo dos níveis de energia.

Se substituirmos estas quatro expressões de energia na equação (2.7), podemos escrever os autovalores de energia para a molécula metanol, como

$$E(n\tau K, J)^v = E_{vibr}^v + W^v(n\tau K) + B^v(n\tau K)J(J+1) - D^v(n\tau K)J^2(J+1)^2 + \Delta E(K, J) \quad (2.13)$$

Apesar desse modelo ser o mais completo existente, e de ser o responsável pela identificação de um grande número de transições para isótopos de metanol, as frequências

fornecidas por esta equação se ajustam muito bem àquelas experimentais, somente quando valores baixos de J ($J < 10$) estão envolvidos nas transições. A discrepância aumenta, rapidamente em alguns casos, com o aumento de J . Esta discrepância ocorre principalmente devido ao fato de que a maioria das constantes moleculares disponíveis e necessárias para a utilização do modelo, serem obtidas através de dados experimentais na região microondas, onde as transições envolvem somente valores baixos de J . Além disso, esta equação de energia não inclui termos associados a interações como ressonâncias de Fermi e de Coriolis [28-29].

Henningsen [7] introduziu um termo de 3ª ordem em $J(J+1)$, $H(n\tau K)$, na expressão 2.13 para obter uma melhor representação dos níveis de energia para altos valores de J , que são frequentemente encontrados em emissões laser no IVL. Apesar de uma melhora, não mudou o cenário quanto à ampliação de um número maior de identificações [8].

Para alterar este quadro, uma nova representação dos níveis de energia vibro-rotacional foi dada por Pickett e outros [30]. Os níveis de energia são divididos em grupos de energia de maneira que níveis pertencentes ao mesmo grupo possuem os mesmos números quânticos, exceto J . Isto permite um desenvolvimento de cada grupo em uma série de Taylor em $J(J+1)$, com

$$E(q, J) = \sum_{m=0} a_m(q) [J(J+1)]^m \pm \frac{(J+K)!}{2(J-K)!} [S(K) + J(J+1)T(K)] \quad (2.14)$$

Apesar do menor número de informações espectroscópicas básicas (parâmetros moleculares) que este modelo prevê ou utiliza, sua aplicação em investigações sistemáticas de espectros de absorção à Transformada de Fourier de moléculas tipo metanol, para a identificação dos números quânticos de transições, tem tido grande sucesso. Isto se reflete ao grande número de transições identificadas. Ressalta-se, no entanto, que este modelo explora o bom ajuste do espectro calculado, para J baixos, fornecido pela equação (2.13), como ponto de partida. Uma discussão do procedimento utilizado nesse tipo de exaustiva investigação será apresentada no Apêndice A.

2.5 REGRAS DE SELEÇÃO

Como moléculas tipo metanol têm componentes de dipólo elétrico permanente tanto paralela (na direção do eixo a) quanto perpendicular (eixo b) ao eixo de quase simetria, as transições de dipólo elétrico podem ser classificadas como:

Transições tipo-a:

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

Transições tipo-b:

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

Para a absorção IV somente transições do tipo-a são permitidas enquanto para emissão IVL transições tanto do tipo-a como do tipo-b são possíveis. Transições de ambos os tipos, só podem ocorrer entre estados de mesma simetria A , E_1 ou E_2 . Para transições envolvendo níveis desdobrados A^+ e A^- , existe uma regra adicional [27] para a convenção \pm das componentes do duplete.

$$\begin{array}{ll} \pm \longleftrightarrow \pm & | \Delta J | = 1 \text{ e } | \Delta K | = 0, 1 \\ \pm \longleftrightarrow \mp & | \Delta J | = 0 \text{ e } | \Delta K | = 0, 1 \end{array}$$

Outro importante dado para o processo de identificação de linhas laser IVL é a polarização das linhas de emissão. Chang-McGee [31] notaram que a polarização do feixe IVL emitido era ou \parallel ou \perp ao feixe linearmente polarizado do laser de bombeamento. Usando argumento semiclássico eles propuseram uma regra simples para a polarização relativa entre radiações de bombeamento e de emissão, expressa por

$$\sum \Delta J = \Delta J_{abs} + \Delta J_e = \begin{cases} \text{par} & \longrightarrow \parallel \\ \text{impar} & \longrightarrow \perp \end{cases} \quad (2.15)$$

onde ΔJ_{abs} e ΔJ_e representam a mudança em J , induzida pelas transições de bombeamento e emissão, respectivamente.

O conhecimento dos parâmetros moleculares dos estados vibracionais fundamental e estiramento C-O, junto ao modelo e regras de seleção apresentados acima, constituem-se no melhor conjunto para ser usado com sucesso em trabalhos de identificação de linhas laser no IVL e respectivas linhas de absorção no IV.

CAPÍTULO III

Técnicas e Arranjos Experimentais

- Espectro Contínuo à Transformada de Fourier
- Bombeamento Óptico: Espectroscopia Fotoacústica, Novas Emissões Laser IVL e Espectroscopia de Saturação
- Medidas de Frequência de Linhas Laser IVL

Neste capítulo descreveremos as técnicas e arranjos experimentais utilizados para a obtenção de dados à alta resolução da molécula $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$. Os principais objetivos de tais experimentos foram: 1- observar novas linhas laser IVL, no sentido de ampliar a disponibilidade de radiações coerentes nesta região do espectro eletromagnético, que possibilitam a realização de novos experimentos em várias áreas da Física; 2- obtenção de dados espectroscópicos de alta resolução associados a transições de absorção IV e de emissão IVL observadas; 3- através da análise destes dados, e usando os modelos apresentados no capítulo anterior, poderemos determinar com exatidão todos os números quânticos dos níveis envolvidos na ação laser IVL, assim como os autovalores de energia das transições ("assignments" das transições). Como consequência, um detalhado conhecimento da estrutura roto-vibracional da molécula meio ativo $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ pode ser alcançado.

3.1 ESPECTRO CONTÍNUO À TRANSFORMADA DE FOURIER

Com o advento dos espectrômetros à Transformada de Fourier e com o rápido desenvolvimento dos microcomputadores, a espectroscopia à Transformada de Fourier no IV passou a ser, hoje, uma técnica potente e muito utilizada para a aquisição de dados de alta resolução. Espectros contínuos, cobrindo regiões inteiras no IV e IVL, com resolução até de $2 \times 10^{-3} \text{cm}^{-1}$, são fornecidos por estes espectrômetros. Isto tem permitido, por exemplo, a realização de um trabalho sistemático de identificação de linhas de absorção IV e IVL de moléculas tipo metanol (ver apêndice A). Neste trabalho, fizemos uso desta técnica para obter dados de absorção do modo vibracional de estiramento C-O do isótopo $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$. Estes dados, juntamente com dados obtidos através da técnica de bombeamento óptico da molécula, permitem a realização de uma análise mais completa desta banda de absorção.

O espectro da banda de absorção de estiramento C-O do $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$, enriquecido a 99% de ^{13}C e 99% de D, da Sigma Aldrich, foi medido usando dois diferentes espectrômetros. Espectros à resolução de 4.0 e 0.12cm^{-1} foram obtidos com um espectrômetro NICOLET 60SXB, no Instituto de Química da Universidade de Campinas. Este espectro fez parte de um estudo mais completo de espectroscopia vibracional de nove diferentes isótopos do metanol [18]. Um espectrômetro BOMEN DA3002, do Departamento di Chimica Fisica e Inorganica dell'Università di Bologna, foi usado para a obtenção do espectro de absorção IV, de 920 a 1070cm^{-1} , a uma resolução de $4 \times 10^{-3} \text{cm}^{-1}$. A precisão da medida de comprimento de onda, de linhas não superpostas, é

estimada ser de $5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Ambos espectros foram apodizados por uma função Boxcar, e a amostra foi colocada numa cela de 15 cm de comprimento, a uma pressão de aproximadamente 200 Pa (1.5 Torr).

Com o espectro de maior resolução, determinamos as coincidências entre transições de absorção do $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ com linhas de emissão do CO_2 . Várias destas transições, juntamente com aquelas observadas pelo espectro fotoacústico, foram utilizadas para a busca de novas linhas laser no IVL. Com os espectros a resolução de 0.12 e $4 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ e usando o modelo que fornece os autovalores de energia associados a vibração e rotação de moléculas tipo pião simétrico, determinamos as frequências dos multipletos principais ($n=0$) P e R(J) do modo estiramento C-O.

3.2 BOMBEAMENTO ÓPTICO: Espectroscopia Fotoacústica, Novas emissões laser IVL e Espectroscopia de Saturação.

Uma das principais limitações da técnica de bombeamento óptico em moléculas polares para a geração de radiação laser IVL é a necessidade de uma quase coincidência entre a frequência de transições de absorção do meio ativo e a de fortes linhas laser de bombeamento. Em particular a limitada largura de sintonização das linhas de emissão do laser a CO_2 convencionais ($\sim 60 \text{ MHz}$), fez com que várias técnicas auxiliares tenham sido desenvolvidas para a minimização desse problema. Uma das principais foi o desenvolvimento de lasers a CO_2 em guia de onda, potentes e com largura de linha ao redor de 300 MHz [32], permitindo então a descoberta de um grande número de novas linhas. A associação de eficientes moduladores acustoóptico ao feixe do laser, permite uma ulterior extensão na sintonização em frequência do laser a CO_2 . Através desta técnica, sintonização de até 480 MHz são obtidas [33].

O sistema experimental (figura 3.1) que utilizamos no bombeamento óptico do $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ consiste basicamente de um laser a CO_2 ; uma cavidade IVL; e equipamentos de diagnósticos. Como fonte de bombeamento utilizamos um laser a CO_2 em guia de onda, com 290 MHz de largura de ganho, construído nos laboratórios do grupo "Lasers e Aplicações" [34]. Como guia óptico foi utilizado um tubo comercial de quartzo fundido, com 50 cm de comprimento e 3 mm de diâmetro interno. A região ativa do guia de onda é de 30 cm, que é dividida em duas descargas de 15 cm. A descarga é sustentada por uma fonte de alta tensão, também construída no laboratório, operando entre 0–15 KV e 0–20 mA. A corrente da descarga é eletronicamente estabilizada, e o laser é operado em regime contínuo (CW) ou, eletronicamente modulado para operação em regime pulsado.

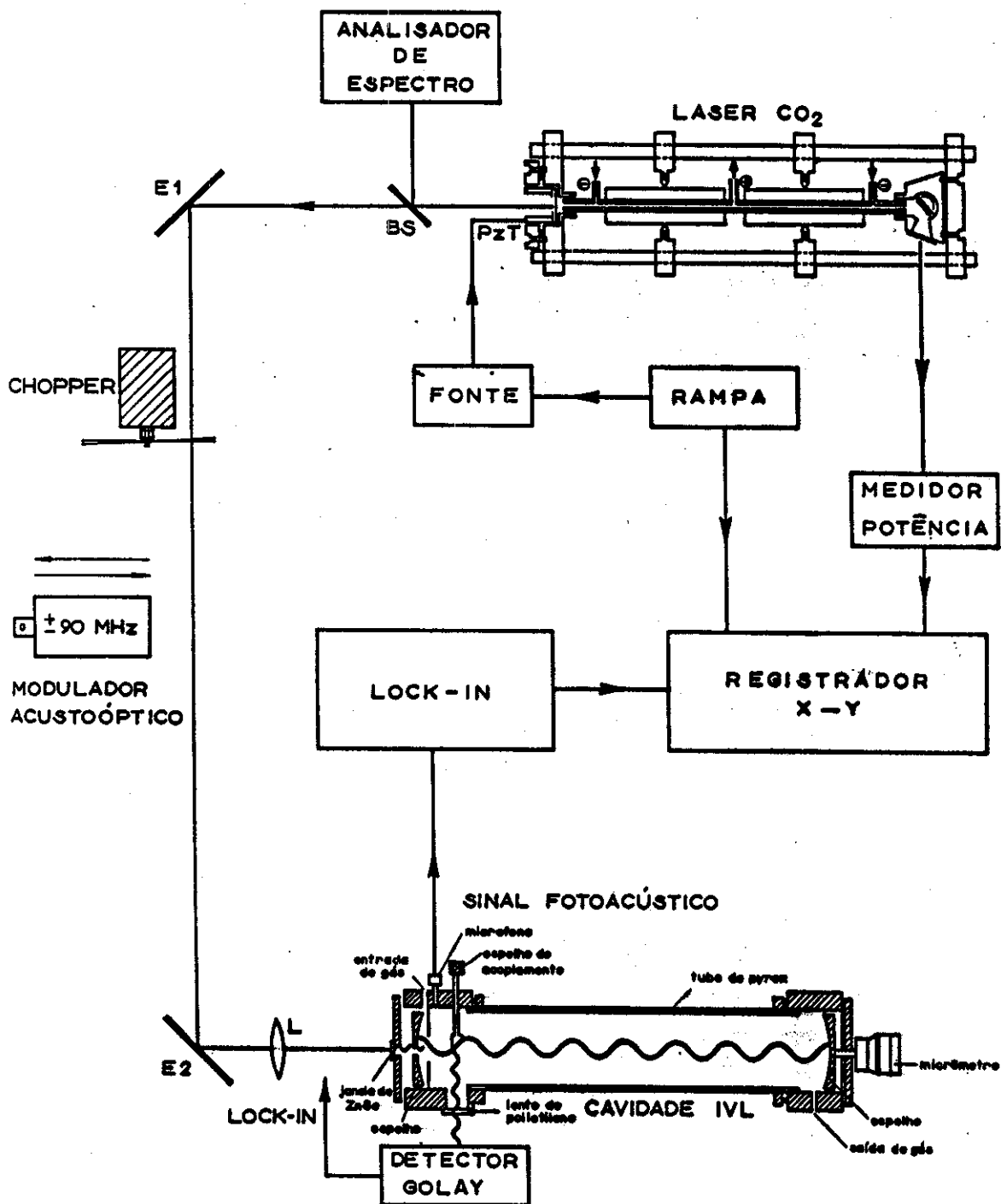


Figura 3.1: Sistema experimental usado no bombeamento óptico do $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$.

A refrigeração do tubo é feita através de um sistema de ciclo fechado, com uma solução de etanol e etileno-glicol, aumentando assim a eficiência e estabilidade do laser. O tubo esta diretamente conectado com duas câmaras de alumínio, que garantem o vácuo, e estão fixas à quatro barras de aço inoxidável, para garantir a estabilidade mecânica. Uma das câmaras contem o espelho semi-refletor (90%) de ZnSe, que esta acoplado a um PzT, o que permite a sintonização em frequência de ± 145 MHz em torno de cada linha de emissão do laser, quando uma tensão, da ordem de 1 KV, é aplicada ao PzT. A outra câmara contem uma rede de difração de 150 linhas/mm. A rede é um componente dispersivo que permite, por ajuste do ângulo entre ela e o eixo óptico, selecionar uma linha de emissão do CO₂. Uma janela de ZnSe associada a esta câmara permite a saída do feixe de ordem zero da rede de difração, possibilitando assim uma monitoração da curva de ganho do feixe laser principal, sem interrupção do bombeamento.

Para o bombeamento óptico da molécula, preferimos trabalhar com o laser no regime pulsado, uma vez que picos de potência de 30–100 Watts são disponíveis. Além disso, o decréscimo de potência no final do intervalo de sintonização de cada linha é aproximadamente 50%. Este fato é particularmente importante para a descoberta de linhas laser IVL de grande off-set. Pulsos de 30–150 μ s a uma taxa de repetição de 600–1200 Hz são disponíveis para este regime operativo.

Como cavidade laser IVL, no bombeamento óptico da molécula meio ativo, utilizamos uma cavidade tipo Fabry-Perot, também construída no laboratório [35]. A cavidade é formada por dois espelhos esféricos, distanciados de 1 m, com filmes de ouro, de 7.5 cm de diâmetro e 70 cm de distância focal. Um dos espelhos contem um furo central de 2 mm de diâmetro, com uma janela de ZnSe, para permitir a entrada da radiação de bombeamento. O outro espelho é fixado num micrometro de precisão ($\pm 0.5 \mu$ m), que por sua vez é acoplado a um motor dc, afim de sintonizar a cavidade em ressonância com transições rotacionais do meio ativo. Um microfone comercial, instalado em uma das extremidades desta cavidade, permite a determinação de absorção fotoacústica, uma vez que a cavidade funciona como uma grande cela fotoacústica. Estes dados de absorção são extremamente importantes para encontrar coincidências entre emissões do laser a CO₂ e linhas de absorções do meio ativo. Apesar do grande volume (V) da cela e da dependência V⁻¹ do sinal fotoacústico [36], a razão sinal/ruído (S/N) da cavidade IVL é muito maior do que aquele observado em celas fotoacústicas pequenas [37]. Isto pode ser explicado por considerarmos a cavidade IVL como uma cela fotoacústica de multiplas passagens para a radiação de bombeamento do laser a CO₂[37]. A radiação IVL é extraída da cavidade através de um espelho a 45°, com respeito ao eixo da cavidade, de 6 mm de diâmetro, que pode ser deslocado radialmente para maximizar a potência de saída. Essa cavidade permite a observação tanto de comprimentos de onda curtos (dezenas de μ m) quanto longos (poucos mm), além da realização de medidas de polarização relativa da emissão IVL com respeito à radiação do CO₂, comprimento de onda e pressão ótima de trabalho. Além disso, a condição de dois feixes contrapropagantes no IV interagindo com o meio ativo laser, necessários para a obtenção de sinais sub-Doppler, é satisfeita. Consequentemente,

fenômenos típicos de espectroscopia de saturação e não linear, ocorrem dentro da própria cavidade [38]. Um dos mais importantes é o “hole burning” no centro do perfil Doppler na transição de bombeamento, que pode ser observado através de uma queda na potência de saída do laser IVL. Desta maneira, temos determinado com exatidão o off-set da transição de absorção IV, para qual estão associadas linhas de emissão laser no IVL. O “dip” na saída do sinal IVL é interpretado como um efeito de saturação ocorrendo na transição de absorção, que é transferido à emissão laser no IVL via nível de energia comum. Esta técnica é conhecida como “Lamb-Dip” Transferido (L.D.T.) [39].

Como detetor de radiação para observação de emissões no IVL, utilizamos uma cela Golay [40], cujo sinal pode ser observado num osciloscópio, assim como analisado por um “lock-in”.

Para cada linha de bombeamento, foi feito um registro do sinal fotoacústico de absorção da molécula, cujo espectro dá uma orientação de onde, dentro dos 290 MHz, procurar novas linhas laser IVL. Para cada linha IVL observada, medidas de comprimento de onda, polarização relativa, intensidade relativa, ótima pressão de trabalho e off-set, foram realizadas. O comprimento de onda é medido pelo uso da própria cavidade como um interferômetro Fabry-Perot, através de uma varredura em seu comprimento. A calibração de λ é realizado pelo uso de linhas laser IVL conhecidas em frequência, com a precisão na leitura sendo da ordem de 10^{-3} – 10^{-4} . A sua polarização é medida usando um polarizador de mecha metálica. A intensidade é dada segundo a convenção [41]: VS (muito forte) para linhas com potência >10 mW; S (forte) com potência entre 1-10 mW; M (media) entre 0.1-1 mW; e W (fraca) com potência <0.1 mW. Ressaltamos que estes intervalos de potências são obtidos em condições experimentais ideais (pressão, posição de espelho de acoplamento, potência do laser CO₂) e do “design” da cavidade, para cada linha IVL. No nosso caso, tomamos como referência o sinal de uma linha conhecida e classificada como VS (118 μm do CH₃OH) para classificar as novas linhas IVL observadas.

Para algumas linhas de bombeamento temos introduzido no feixe do CO₂ (ver figura 3.1) um modulador acustoóptico de ± 90 MHz [33]. Desta maneira, uma significativa extensão de 180 MHz foi obtida na sintonizabilidade do laser a CO₂ em guia de onda. O modulador, modelo AGM903 da Intra Action Corp., consiste de um transdutor de Niobato de Lítio ligado a um cristal de Ge, operando no modo acústico longitudinal. O feixe do laser quando incide no cristal é modulado na mesma frequência (90 MHz), e um feixe difratado, em “up” ou “downshifted” (figura 3.2) de 90 MHz, emerge do cristal de Ge. O feixe do laser deve incidir no ângulo de Bragg para se obter a máxima eficiência ($>50\%$). A eficiência é independente da sintonização em frequência do laser a CO₂ no “free spectral range” do modo longitudinal TEM₀₀. Consequentemente, o feixe difratado reproduzirá todo o modo longitudinal do laser, deslocado de 90 MHz em “up” ou “down”, quando o laser for sintonizado (figura 3.3). As medidas utilizando este modulador foram realizadas na Universidade de Pisa, Itália.

Como consequência do trabalho de bombeamento do ¹³CD₃OH, 96 novas linhas IVL foram observadas.

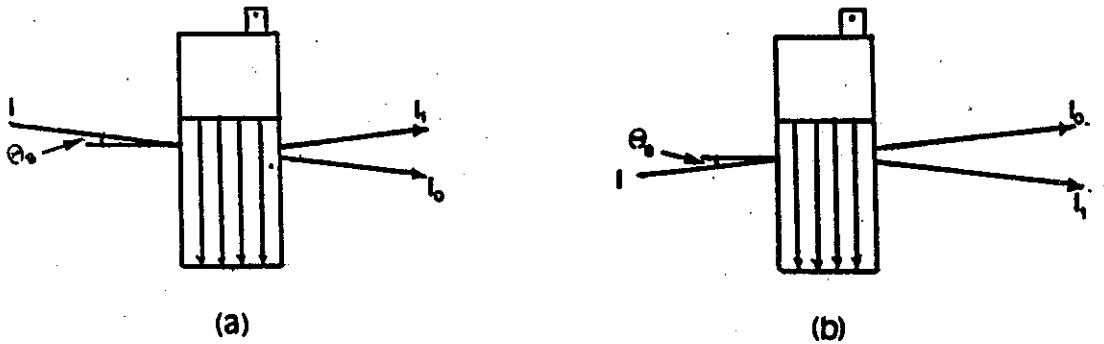


Figura 3.2: Posições de trabalho do modulador: a) down-shifted; b) up-shifted.

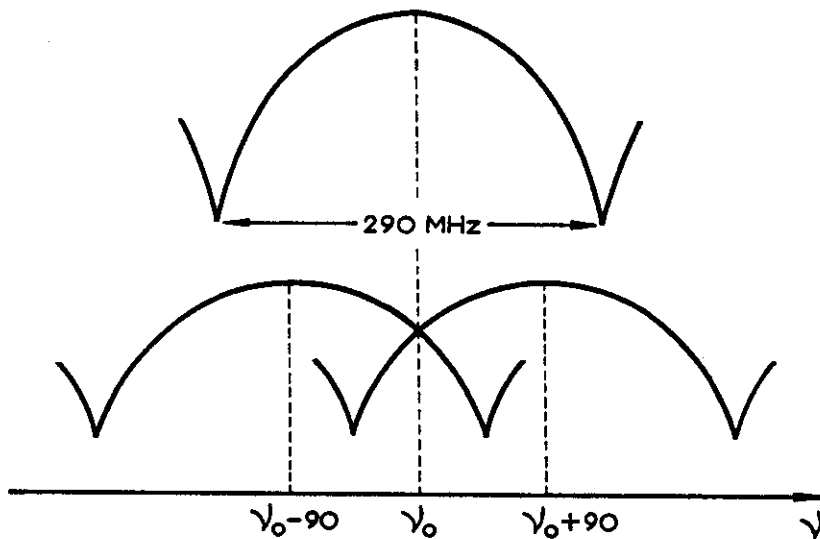


Figura 3.3: Deslocamento em frequência da curva de ganho do laser a CO_2 , provocado pelo modulador.

3.3 MEDIDAS DE FREQUÊNCIA DE LINHAS LASER IVL

A precisão obtida na medida de comprimento de onda (limitadas a uma precisão relativa de 10^{-3} - 10^{-4}) de uma linha laser IVL não é suficiente, por exemplo, para: 1- uma precisa determinação de parâmetros moleculares; 2- aplicação em Metrologia na interrogação de transições de referência em padrões de frequência atômico; 3- usá-la como oscilador local na identificação de elementos químicos em meios interestelares. Neste caso, medidas de frequência de transições laser no IVL são necessárias.

Várias técnicas tem sido utilizadas para a determinação de frequências de linhas IVL, com precisão da ordem de duas partes em 10^7 . Um levantamento das medidas de frequências, técnicas utilizadas, e uma discussão de suas limitações e precisões, foi apresentada por Inguscio e outros [19].

A maioria das medidas de frequência, disponíveis na região IVL, foram realizadas pela técnica introduzida nos laboratórios do NBS em Boulder [42-43]. As frequências de dois lasers a CO_2 estabilizados, são misturadas em um diodo MIM [44-45] contato de ponta, para sintetizar uma frequência IVL. A medida de frequência da linha laser IVL que se esta investigando é dada pelo seu batimento com a frequência sintetizada a partir dos dois lasers a CO_2 . Além disso, quando necessário, para reduzir a frequência do sinal de batimento e ajustá-la as condições experimentais, uma frequência de microondas pode ser misturada junto aos três lasers (dois CO_2 e um IVL). Através deste método, medidas precisas de frequência são agora disponíveis para um pouco mais de 800 linhas laser IVL [19]. Apesar do sucesso dessa técnica, seu emprego é limitado a poucos grupos, devido a necessidade de se usar dois lasers CO_2 estabilizados, o que faz elevar os custos e dificuldades operacionais desta técnica.

Por outro lado, a disponibilidade de medidas de frequência de linhas IVL e o fato dessas linhas estarem associadas a transições puramente rotacionais, apresentando larguras de linhas da ordem de MHz, apresentando portanto reprodutibilidade da ordem de partes em 10^7 [19], tem possibilitado a utilização de uma técnica muito mais simples [46] para medidas de frequências de novas linhas laser no IVL. A medida de frequência é determinada por detecção heterodina de uma linha IVL que se está investigando, de comprimento de onda disponível, com uma outra linha IVL, cuja frequência é previamente conhecida e que esteja em quase ressonância com a da linha incógnita. A escolha da linha de referência é feita de modo que a distância entre as frequências das duas linhas IVL (incógnita e referência) esteja dentro das possibilidades experimentais. As duas radiações laser IVL são misturadas num diodo MIM, que produz um sinal elétrico proporcional a diferença das duas frequências. Eventualmente, radiação de microondas pode também ser misturada no diodo MIM, de modo que a frequência de batimento possa ser observada

num analisador de espectro. A frequência de batimento gerado pelo MIM, neste caso, é dada por

$$\nu_b = \pm(r\nu_R - x\nu_x) \pm m\nu_M \quad (3.1)$$

onde ν_R , ν_x e ν_M são frequências de referência, incógnita e microondas, respectivamente, e r , x e m são números inteiros. O limite desta técnica é dada pela disponibilidade de linhas laser IVL com frequências medidas e próximas à linha a ser investigada. Essa limitação fica reduzida pelo crescente número de linhas IVL medidas em frequência e pela extensão da técnica à utilização de três lasers IVL, um sendo o ν_x [47].

A figura 3.4 mostra o sistema utilizado por nós para a medida de frequência de linhas laser IVL do $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$. Nele, dois sistemas independentes (um laser a CO_2 mais um laser IVL) foram utilizadas para gerarem a linha laser de frequência a ser determinada e a linha IVL referência, de frequência conhecida. Um laser de 300 MHz de sintonizabilidade foi usado no bombeamento da cavidade gerando a linha IVL incógnita. Um outro de 180 MHz, foi utilizado para o bombeamento da outra cavidade IVL. Os dois feixes IVL são focalizados num diodo MIM contato de ponta W-Ni, usando lentes e espelhos parabólicos. O sinal de batimento gerado pelo diodo passa, geralmente, por um préamplificador antes de ser enviado ao analisador de espectro. A frequência de batimento, no analisador, e a do "sweeper" (oscilador de microondas) são medidas por um "frequency counter". Um sinal típico observado no analisador é mostrado na figura 3.5.

Estas medidas foram realizadas no período que estávamos trabalhando no laboratório do grupo pisano. Como consequência, realizamos medidas de frequência para 13 linhas laser IVL do $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$.

LASERS CO₂-GUIA DE ONDA

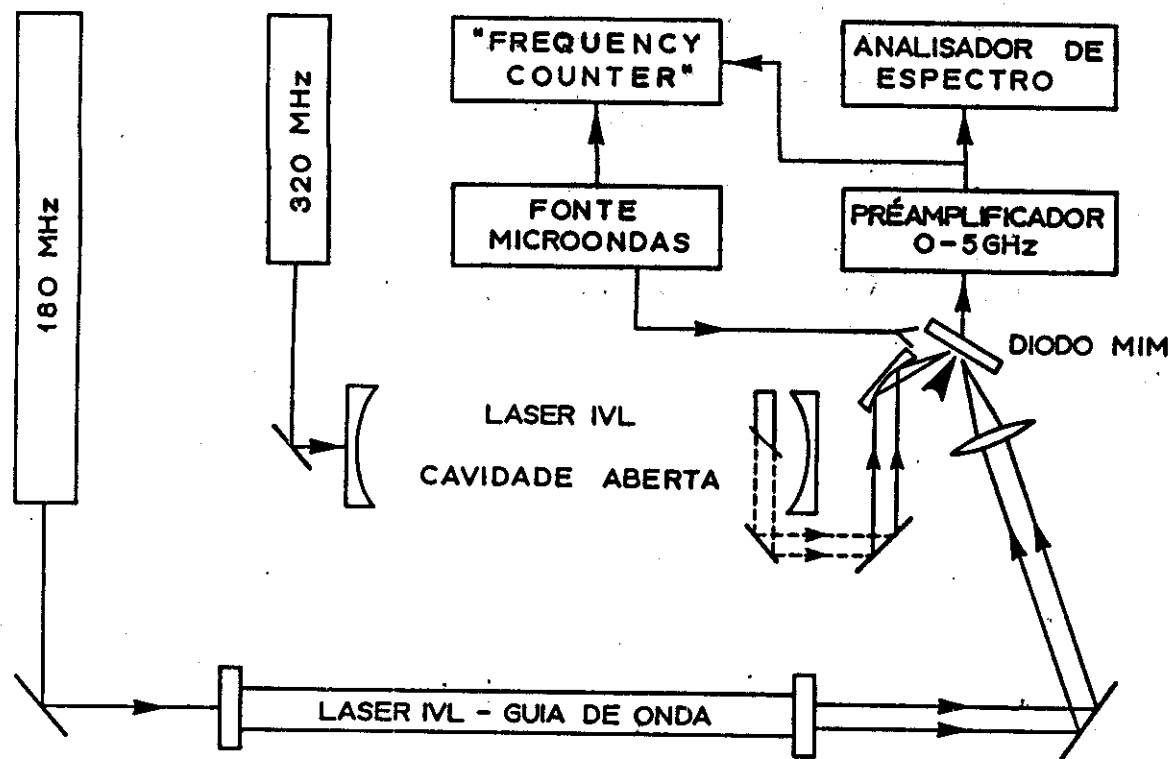


Figura 3.4: *Esquema do arranjo experimental usado para medidas de frequência.*

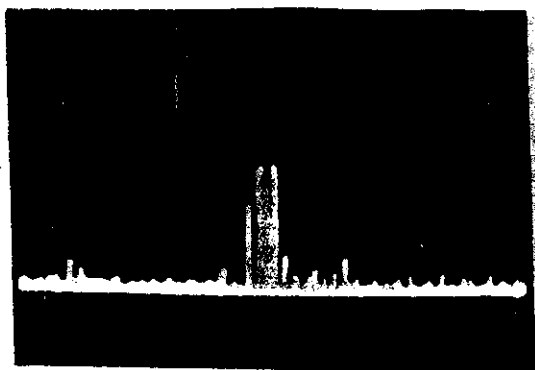


Figura 3.5: *Sinal de batimento observado no analisador de espectro.*

CAPÍTULO IV

Resultados Experimentais e Análises Teóricas

- Espectroscopia à Transformada de Fourier
- Espectroscopia Fotoacústica
- Observações e Caracterização de novas Emissões Laser no IVL
- Medidas de Frequência
- “Assignments” de Transições Laser IVL e de Absorção IV Associadas

4.1 ESPECTROSCOPIA À TRANSFORMADA DE FOURIER

Como mencionamos anteriormente, espectros de absorção à Transformada de Fourier do modo vibracional estiramento C-O, da molécula $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$, foram medidos a uma resolução de 4.0, 0.12 e $4 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. A figura 4.1 mostra uma sequência de registros em função do aumento de resolução e ampliação.

Em 4.1.b, evidencia-se a esperada estrutura P, Q e R(J) da banda de absorção estiramento C-O, associada as regras de seleção $\Delta J = -1, 0, 1$, de uma banda paralela. Note que os ramos P e R apresentam multipletos de absorção separados uns dos outros, e cada um está associado a um valor do número quântico momento angular J . O mesmo não ocorre no ramo Q, que é a região mais densa e rica do espectro.

As figuras 4.1.c e d, são ampliações de b, na mesma resolução de 0.12 cm^{-1} , mostrando maior detalhe do multipletto.

Em 4.1.e, mostramos a complexidade da estrutura roto-vibracional da molécula. Com o aumento da resolução (de 0.12 para $4 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$) podemos observar em 1 cm^{-1} (da ordem do distanciamento entre multipletos) aproximadamente 50 linhas de absorção. Este espectro à alta resolução, possui um pouco mais de 5000 transições, entre 920 a 1070 cm^{-1} , cujas frequências e intensidades relativas são fornecidas por um "peak-finder".

As frequências de absorção deste espectro à alta resolução, foram comparadas as frequências de emissão do laser a CO_2 , no sentido de identificarmos todas as possíveis coincidências [48]. Para isso, levamos em consideração tanto a largura de ganho do laser (290 MHz) como a largura de linha das transições de absorção da molécula. A largura de linha de absorção foi medida diretamente no espectro, tomando sempre a base da linha (ver figura 4.2). Na Tabela 1, resumimos todas as possíveis coincidências encontradas. Esta tabela foi utilizada como ponto de partida na investigação fotoacústica de absorção e de procura de novas emissões laser no IVL.

À partir destes espectros também foi possível determinarmos o número quântico J dos multipletos principais ($n=0$) dos ramos P e R. Como o distanciamento entre multipletos é da ordem de 1 cm^{-1} , o modelo de vibração-rotação para moléculas pião simétrico, discutido em 2.3, pode ser usado para este cálculo. Desta maneira, as frequências de absorção dos ramos P e R, para transições do nível rotacional inferior $E^{v''}(J'')$, do estado vibracional fundamental, para o nível rotacional superior $E^{v'}(J')$, do estado vibracional excitado estiramento C-O, são determinados pelas equações (2.4) e (2.6).

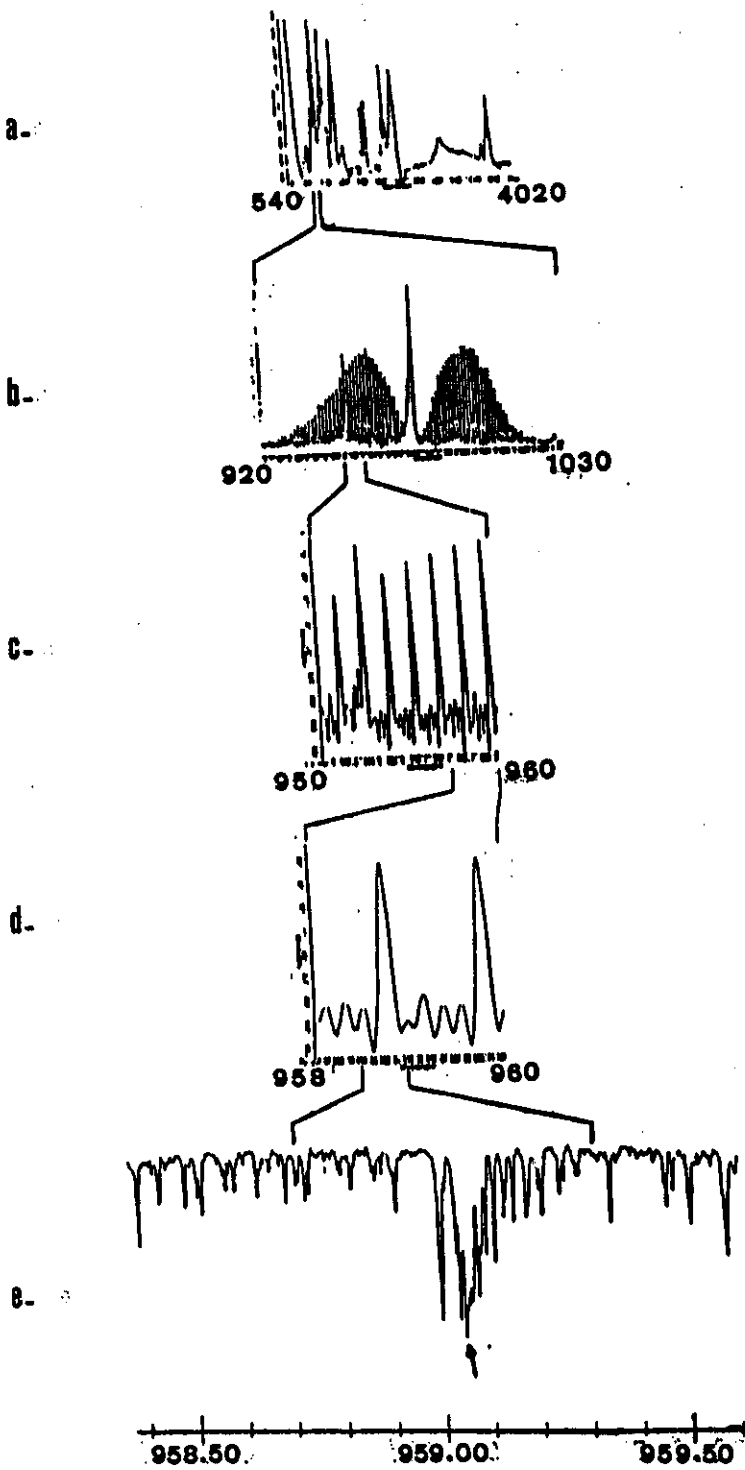


Figura 4.1: Sequência de espectros em função do aumento de resolução.

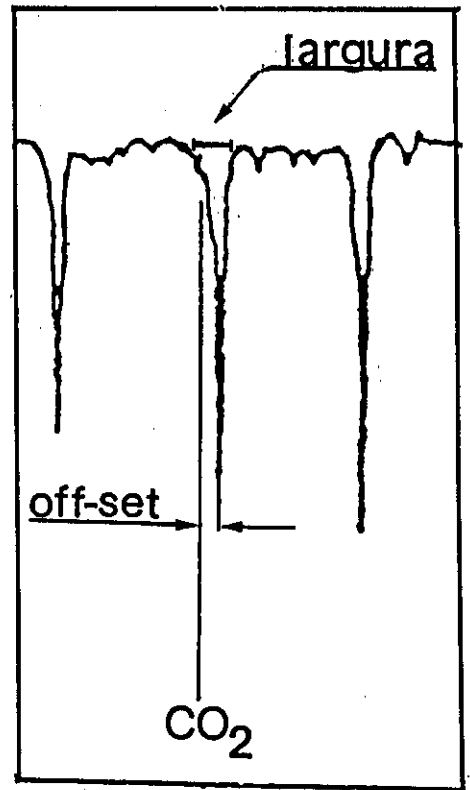


Figura 4.2: Medida de Largura de Linha e off-set.

TABELA 1

Linhas de absorção do $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$

linha CO_2	ν_{abs} (cm^{-1})	$\nu_{\text{CO}_2} - \nu_{\text{abs}}$ (MHz)	largura de linha (MHz)
10P46	918.71609	-67	330
10P42	922.91437	+2	500
10P38	926.99886	-284	530
10P34	931.00488	+103	330
10P26	938.69429	+181	330
10P24	940.54192	-185	450
	940.55197	+116	450
10P22	942.38028	-92	330
10P18	945.97403	-186	400
	945.98908	+265	250
10P16	947.74095	-31	370
10P14	949.47859	-22	400
10P12	951.20071	+253	900
10P10	952.87467	-185	370
	952.88469	+115	450
	952.88875	+237	
10P8	954.54574	+20	700
10P4	957.80412	+107	330
10R2	963.25968	-104	300
	963.26983	+200	300
10R8	967.70793	+21	330
10R10	969.13793	-48	330
10R12	970.53878	-254	400
10R20	975.94393	+404	600
10R22	977.20749	-193	370
10R24	978.46394	-250	370
	978.47317	+24	230
10R26	979.70412	-39	600
	979.71488	+284	
10R28	980.92013	+207	450
10R40	987.62286	+80	450
10R44	989.65075	+127	300
10R46	990.62068	+30	400
	990.62771	+242	300
9P48	1018.89004	-319	330
	1018.90097	+8	250
	1018.91017	+284	450
9P46	1021.05859	+50	250
9P34	1033.48764	-11	250
9P28	1039.36251	-204	330
9P26	1041.27522	-116	250
9P24	1043.16753	+129	150
9P22	1045.01871	-89	150
9P6	1058.94250	-186	330
9R4	1067.54336	+126	500

Os valores das constantes efetivas de rotação e de distorção centrífuga, B^v e D^v , para os estados fundamental (v'') e excitado (v'), do $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$, foram obtidos por Mukhopadhyay e outros [14], os quais estão contidos na Tabela 7. Usando estes parâmetros moleculares, as equações (2.4) e (2.6) podem ser reescritas como

$$\nu_P = \nu_o - 1.2822J'' - 0.0032J''^2 + 1.910^{-6} J''^3 \quad (4.1)$$

$$\nu_R = \nu_o + 1.279 + 1.2758J'' - 0.0032J''^2 - 3.810^{-6} J''^3 \quad (4.2)$$

com o resultado em cm^{-1} .

A origem da banda (ν_o) foi estimada estar em 980.384 cm^{-1} usando a equação (4.1) e o "assignment" proposto por Mukhopadhyay e outros, para transições associadas a linha de bombeamento 10P(16) do CO_2 , como sendo P($n = 0, \tau = 1, K = 3, J = 24$). Este valor de ν_o se ajusta muito bem com o valor 980.365 cm^{-1} que medimos diretamente do espectro à alta resolução (fig.4.3), indicando uma identificação correta dada por Mukhopadhyay. A figura 4.3, também mostra uma sequência de transições, na região de 980.45 a 981.05, pertencentes ao denso ramo Q, mas deslocadas para frequências maiores devido a interações de Fermi, como observado no espectro do CD_3OH [28-29].

Usando o valor experimental 980.365 cm^{-1} para ν_o e as equações (4.1) e (4.2), calculamos as frequências dos multipletos principais ($n = 0$) dos ramos P e R. Estes valores estão na segunda coluna das tabelas 2 e 3, respectivamente. Na terceira coluna, colocamos os valores experimentais correspondentes a transição de maior intensidade dentro do multipletto associado a cada J , usando para isso o espectro à alta resolução, como mostra a figura 4.1e. Na quarta coluna das tabelas, temos a diferença (off-set) entre frequências calculadas e observadas experimentalmente, mostrando um bom ajuste se considerarmos as aproximações incluídas nas equações (4.1) e (4.2).

Recentemente, Mukhopadhyay e outros [14] propuseram "assignments" para algumas linhas laser IVL e transições de absorção IV do $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$, que podem ser comparadas com nossa numeração de J do estado fundamental torcional ($n=0$). Associado a linha de bombeamento 10P(8), três linhas IVL são conhecidas, que satisfazem inclusive as regras de combinação de uma triade. Uma delas, é a fortíssima $127.0 \mu\text{m}$ a que nos referimos anteriormente, como sendo uma das mais importante linhas laser no IVL [12,15]. A transição de absorção IV foi identificada, na notação usual ($n\tau K, J$) como sendo (116,18) \rightarrow (116,17). A figura 4.4A dá uma indicação de que o "assignment" proposta esta correto. De fato, a coincidência entre a linha do CO_2 e a absorção da molécula, observado no espectro à Transformada de Fourier, mostra que esta transição de absorção não pertence ao mais próximo multipletto $n=0$ -P(19). Por outro lado, se considerarmos que o multipletto $n=1$ -P(19) tem energia menor do que o correspondente $n=0$ -P(19) [49], então podemos considerar que a linha de absorção em coincidência com a 10P(8) pertence ao multipletto $n=1$ -P(18), de acordo com o "assignment" proposto por Mukhopadhyay.

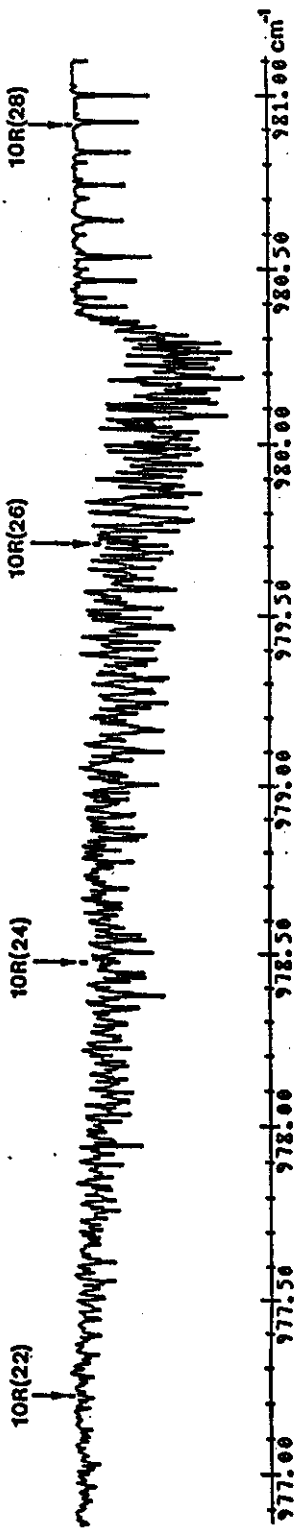


Figura 4.3: Ramo Q do modo de estiramento C-O do $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$.

TABELA 2

RAMO P

Frequência dos multipletos principais (estiramento C-O)

J	ν_{calc} (cm^{-1})	ν_{exp} (cm^{-1})	$\nu_{\text{exp}} - \nu_{\text{calc}}$ $\times 10^{-2}(\text{cm}^{-1})$
3	976.48968	976.49568	0.600
4	975.18512	975.18916	0.404
5	973.87424	973.87762	0.338
6	972.55701	972.56008	0.307
7	971.23345	971.25112	1.767
8	969.90357	969.92092	1.735
9	968.56739	968.58420	1.681
10	967.22490	967.23967	1.477
11	965.87613	965.89040	1.427
12	964.52108	964.53529	1.421
13	963.15977	963.18100	2.123
14	961.79221	961.81675	2.454
15	960.41841	960.42767	0.916
16	959.03838	959.04577	0.739
17	957.65214	957.66221	1.007
18	956.25968	956.27526	1.558
19	954.86103	954.87376	1.273
20	953.45620	953.46956	1.336
21	952.04520	952.05747	1.227
22	950.62803	950.63872	1.069
23	949.20472	949.21874	1.402
24	947.77527	947.79335	1.808
25	946.33969	946.36028	2.059
26	944.89799	944.92139	2.340
27	943.45020	943.49208	4.188
28	941.99631	942.02878	3.247
29	940.53634	940.57396	3.762
30	939.07030	939.08868	1.838

TABELA 3

RAMO Q

Frequência dos multipletos principais (estiramento C-O)

J	ν_{calc} (cm^{-1})	ν_{exp} (cm^{-1})	$\nu_{\text{exp}} - \nu_{\text{calc}}$ $\times 10^{-2}(\text{cm}^{-1})$
1	982.91660	982.90174	-1.486
2	984.18277	984.17566	-0.711
3	985.44250	985.43643	-0.607
4	986.69576	986.68627	-0.949
5	987.94253	987.93061	-1.192
6	989.18278	989.16895	-1.383
7	990.41650	990.39904	-1.746
8	991.64365	991.62669	-1.696
9	992.86423	992.84256	-2.167
10	994.07820	994.05362	-2.458
11	995.28554	995.25857	-2.697
12	996.48623	996.45671	-2.952
13	997.68025	997.64654	-3.371
14	998.86757	998.82997	-3.760
15	1000.04818	1000.01034	-3.784
16	1001.22204	1001.17672	-4.532
17	1002.38913	1002.34935	-3.978
18	1003.54944	1003.50936	-4.008
19	1004.70294	1004.61685	-8.609
20	1005.84960	1005.75735	-9.225
21	1006.98941	1006.89317	-9.624
22	1008.12234	1008.03090	-9.144
23	1009.24837	1009.13823	-11.014
24	1010.36747	1010.26679	-10.068
25	1011.47963	1011.35889	-12.074
26	1012.58481	1012.48468	-10.013
27	1013.68301	1013.54969	-13.331
28	1014.77418	1014.63145	-14.273
29	1015.85832	1015.70524	-15.308
30	1016.93540	1016.79604	-13.936

Para a linha 10P(16), duas linhas laser são conhecidas. A transição de absorção, neste caso, foi identificada como P(013,24). A figura 4.4B e os dados da Tabela 1 dão uma boa indicação de que o "assignment" está correto, uma vez que as frequências de absorção IV e da linha de bombeamento do CO_2 estão em bom ajuste com a frequência do multipletto principal $n=0$ -P(24).

O resultado da numeração em J dos multipletos do modo estiramento C-O pode ser visualizado no espectro a resolução 0.12 cm^{-1} (figura 4.5).

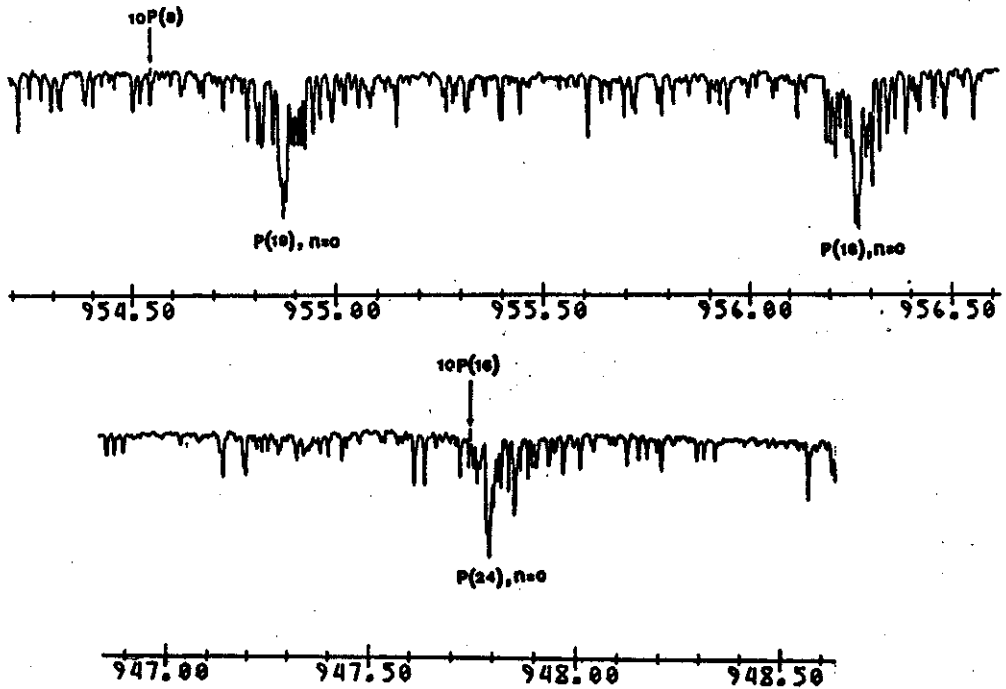


Figura 4.4: [A]-Parte do espectro mostrando coincidência com a $10P(8)$ do CO_2 ; [B]- o mesmo com a $10P(16)$.

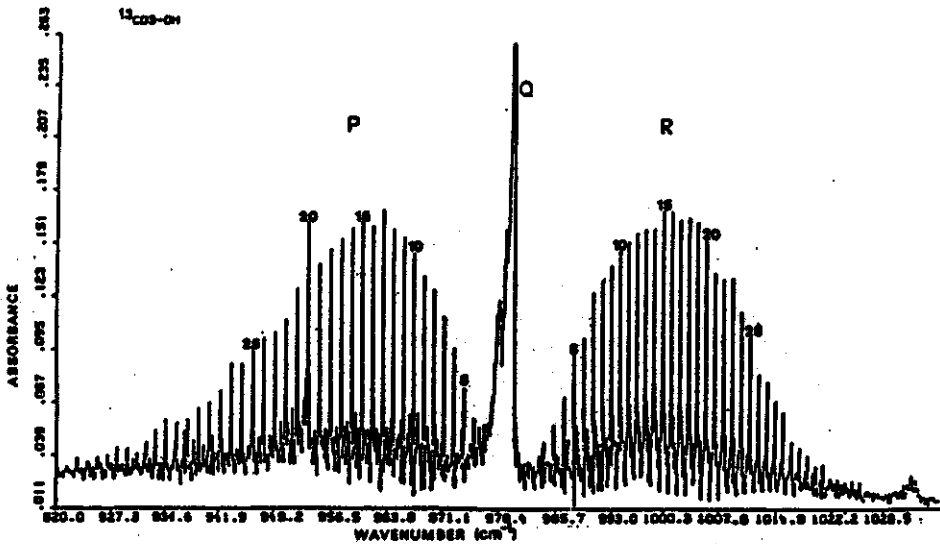


Figura 4.5: Modo estiramento C-O com multipletos principais P e R(J) numerados.

4.2 ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA

Na pesquisa de novas emissões laser IVL, espectros de absorção fotoacústica dão uma melhor orientação do que espectros à Transformada de Fourier (T.F.). A baixa razão sinal/ruído (S/N) dos espectrômetros à T.F. dificultam a observação de transições de baixa intensidade. Além disso, linhas de absorção muito próxima não são resolvidas devido ao alargamento colisional e condições limitadas de resolução do espectrômetro. Embora a espectroscopia fotoacústica seja limitada à tunabilidade do laser a CO_2 , em torno de cada linha de emissão, o espectro fotoacústico mostra uma maior resolução e uma melhor razão S/N em relação espectro à T.F. [35,50].

As figura 4.6 e 4.7 ilustram muito bem a melhor resolução e razão S/N do espectro fotoacústico. A figura 4.6A mostra a região do espectro à T.F. em torno da frequência da linha 10R(30). Nenhuma transição de absorção em coincidência com esta frequência do laser foi fornecida, pelo "peak-finder", do espectro à T.F.. Por outro lado, no espectro fotoacústico (fig.4.6B, traço 2) observamos duas absorções, uma em -61 e outra em 26 MHz. A Figura 4.7A mostra uma parte do espectro à T.F. que contem uma transição em boa coincidência com a linha de bombeamento 10P(14) do laser a CO_2 , em -22 MHz. A largura de linha desta absorção é aproximadamente de 400 MHz. Pelo espectro fotoacústico (fig.4.7B, traço 2) observamos três absorções diferentes, em -70, -2 e 80 MHz.

Todos os resultados experimentais de espectroscopia fotoacústica [51] estão sumarizados na forma de um "ATLAS" (ver artigo no apêndice B, pagina 91) de espectro fotoacústico, em torno das seguintes linhas de bombeamento do laser a CO_2 : 10P(44) a 10P(8), 10R(10) a 10R(30) e 9P(42) a 9P(14). Estas linhas são as que estão em coincidência com transições correspondentes ao modo estiramento C-O. Para as linhas 10P(24) e 10R(22) a 10R(28) nós usamos o modulador acustoóptico. A escolha destas linhas foi devido ao interesse específico no "assignment" de linhas IVL [50] e ao fato de que as linhas 10R(22) a 10R(28) coincidem com a região mais densa do espectro, ramo Q do modo estiramento C-O.

Na Tabela 4, apresentamos todos os dados relativos as transições observadas, tanto no espectro à T.F. como no fotoacústico, arrançadas segundo a linha do CO_2 . As segunda e terceira colunas, contêm, respectivamente, o off-set e a largura de linhas de absorção obtidas no espectro à T.F. [48]. Na quarta coluna estão os off-sets das 108 linhas de absorção fotoacústica observadas, com respeito ao centro das linhas do CO_2 . A quinta coluna contem as intensidades relativas das absorções fotoacústica. Para obtê-las, todos os registros foram realizados sob a mesma pressão (200 mTorr) e nas mesmas condições experimentais. A amplitude do sinal fotoacústico, obtido no máximo de cada absorção, foi dividida pela potência do laser a CO_2 . Os resultados foram então normalizados com respeito a intensidade relativa do sinal fotoacústico da transição de absorção em 106 MHz,

associada a linha de bombeamento 10R(24). Finalmente, na última coluna, reportamos o número total de linhas laser IVL observadas, incluindo este trabalho. Os resultados obtidos através da investigação fotoacústica foram utilizados por nós como ponto de partida na procura de novas emissões laser no IVL, cujos resultados serão apresentados a seguir.

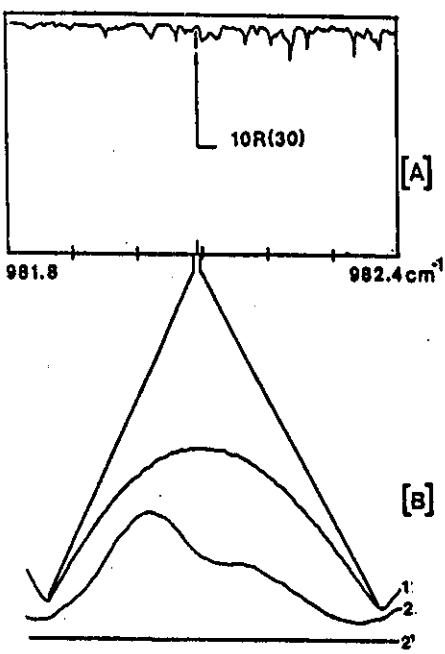


Figura 4.6: [A]-Espectro à Transformada de Fourier em torno da linha 10R(30) do CO₂. [B]-Espectro Fotoacústico correspondente a 10R(30), onde traço 1 é a curva de ganho do CO₂, traços 2 e 2' são, respectivamente, o sinal fotoacústico e seu zero.

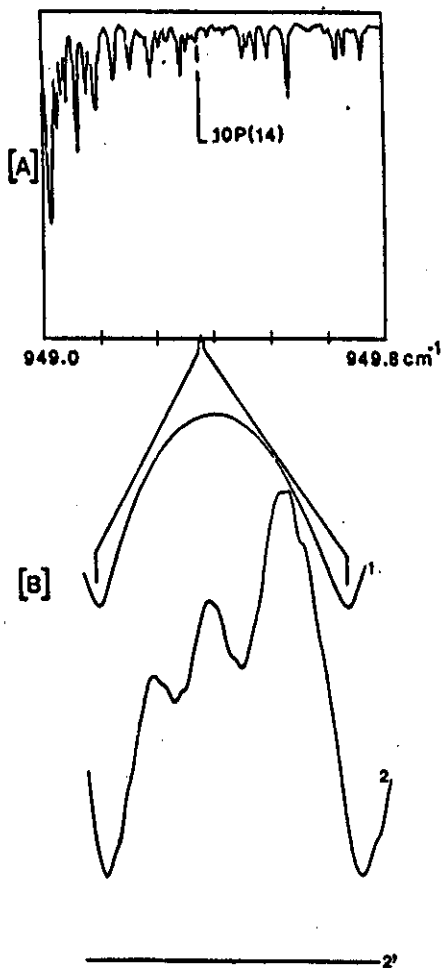


Figura 4.7: O mesmo gráfico que na figura 4.6, mas em torno da linha 10P(14) do CO₂.

TABELA 4

Linhas de absorção IV do $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$

Linha CO_2	Espectro à T.F.		Espectro Fotoacústico		No de linhas IVL observadas
	Off-set (MHz)	Largura de linha (MHz)	Off-set (MHz)	Intensidade Relativa	
10P(44)			+21	11	1
10P(42)	+2	500	0	51	5
10P(40)			-35	17	1
			+50	13	-
			+98	18	3
10P(38)	-284	530	-	-	-
			-52	13	-
10P(36)			-38	5	1
			+70	3	-
			> +145	>5	-
10P(34)			-118	4	1
			+26	5	1
	+103	330	+86	13	2
10P(32)			-132	6	-
			+88	3	-
10P(30)			-61	18	1
			+26	14	-
10P(28)			-73	8	-
			0	3	-
10P(26)			-99	11	-
			-34	8	-
			+59	9	1
	+181	330	-	-	-
10P(24)	-185	450	-155	38	2
			-9	24	4
	+116	450	+101	65	3
10P(22)			-140	63	1
	-92	330	-98	30	-
			-4	12	-
10P(20)			< -145	>7	-
			-53	8	-
			+30	4	-
			> +145	>7	-
10P(18)	-186	400	-98	17	-
			0	5	-
	+265	250	+109	17	-

TABELA 4, continuação

Linha CO ₂	Espectro à T.F.		Espectro Fotoacústico		Nº de linhas IVL observadas
	Off-set (MHz)	Largura de linha (MHz)	Off-set (MHz)	Intensidade Relativa	
10P(16)	-31	370	-42	56	2
			> +145	>18	-
10P(14)			-70	12	1
	-22	400	-2	14	-
			+80	22	3
10P(12)			-94	55	-
			-55	69	2
			+28	35	-
			+85	44	2
	+253	900	-	-	-
10P(10)	-185	370	-	-	-
			-77	23	2
	+115		+66	51	5
		450			
	+237		-	-	-
10P(8)			-116	11	1
	+20	700	+22	43	3
			+93	21	1
10R(10)	-48	330	-50	41	1
			+26	34	3
			+71	51	1
10R(12)	-254	400	-	-	-
			+19	7	1
10R(14)			-48	10	-
			+72	6	-
10R(16)			-61	17	-
			+74	6	-
10R(18)			-70	12	-
			+26	14	-
			+108	26	-
10R(20)			+16	17	1
			+95	22	-
	+404	600	-	-	-
10R(22)	-193	370	-157	38	-
			-100	49	4
			0	26	6
			+54	43	3
			+70	46	2
			+183	17	-

TABELA 4, continuação

Linha CO ₂	Espectro à T.F.		Espectro Fotoacústico		Nº de linhas IVL observadas
	Off-set	Largura de linha	Off-set	Intensidade Relativa	
10R(24)	-250	370	< -240	-	-
			-111	52	2
	+24	230	-34	71	6
			+106	100	5
10R(26)			-146	38	2
			-93	46	1
	-39	400	-25	63	5
			+99	24	1
	+284	200	+184	36	3
10R(28)			-8	21	-
			+85	13	-
	+207	450	+175	47	1
10R(30)			-51	18	2
			+27	10	-
9P(42)			-68	8	-
			-8	9	-
			+61	16	-
9P(40)			-114	19	-
			-58	7	-
			+32	8	-
9P(38)			-46	15	1
			-19	18	4
			+74	6	-
9P(36)			+11	14	-
			+75	11	-
9P(34)	-11	250	-16	44	1
			+67	34	-
9P(32)			-48	12	-
			+77	36	2
9P(30)			-43	16	1
9P(28)	-204	330	-	-	-
			-71	11	4
			+49	3	-
9P(26)	-116	250	-91	28	3
			+48	6	-
			+112	9	-
9P(24)			-90	26	-
	+129	150	+33	14	-
9P(22)	-89	150	-58	29	2
			+56	13	-

TABELA 4, continuação

Linha CO ₂	Espectro à T.F.		Espectro Fotoacústico		No de linhas IVL observadas
	Off-set (MHz)	Largura de linha (MHz)	Off-set (MHz)	Intensidade Relativa	
9P(20)			-65	8	-
			+61	27	-
9P(18)			-28	6	-
			+79	7	-
9P(16)			-32	11	-
			+61	9	-
9P(14)			+69	29	-

4.3 OBSERVAÇÕES E CARACTERIZAÇÃO DE NOVAS EMISSÕES LASER NO IVL

Como mencionamos a procura de novas linhas laser no IVL no ¹³CD₃OH foi baseada em dois tipos diferentes de espectros: 1- no espectro de absorção obtido com espectrômetro à Transformada de Fourier, à alta resolução (4×10^{-3}); 2- nos espectros fotoacústicos obtidos na própria cavidade laser IVL. Seguindo orientação destes espectros, principalmente aquela dada pelo espectro fotoacústico, nós sintonizamos, primeiramente, o laser a CO₂ no centro de cada absorção observada. Para a observação de um sinal IVL, variávamos os parâmetros da cavidade (pressão, posição do espelho de acoplamento, parafuso micrométrico) no decorrer da procura. Quando uma linha laser IVL era observada, estes parâmetros eram otimizados, para se obter a melhor eficiência da linha laser. Em seguida, caracterizávamos a linha IVL, realizando medidas de comprimento de onda, polarização e intensidade relativa, pressão e off-set.

Como consequência do bombeamento óptico do ¹³CD₃OH, usando um laser a CO₂ em guia de onda com 290 MHz de largura de ganho, 96 novas emissões laser na região infra-vermelho longínquo foram observadas [52]. Dessas, 30 estão associadas a somente três linhas de bombeamento, 10R(22), 10R(24) e 10R(26), o que representa 30% das novas observações. Isto é explicado pela coincidência destas três linhas com o ramo Q do modo de absorção estiramento C-O [53], que é um modo extremamente denso em número de linhas. Apesar da linha 10R(28) do CO₂ também coincidir com uma linha de absorção pertencente ao ramo Q, nós observamos somente uma linha IVL, de 255.5 μ m. Isto

pode ser explicado se considerarmos que: a linha de absorção pertence a isolada série de linhas, deslocadas para fora da região densa do ramo Q (figura 4.3) devido provavelmente a ressonância de Fermi [28-29]; mesmo com o modulador acustoóptico não conseguimos realizar o bombeamento completo da linha de absorção, já que ela está a 207 MHz do centro da linha 10R(28) e possui uma largura de 450 MHz.

Na Tabela 5 apresentamos, na ordem da linha de bombeamento, dados associados as todas 96 linhas laser IVL observadas, como também as linhas IVL conhecidas antes deste trabalho. A precisão na medida de comprimento de onda é da ordem de $\pm 0.5 \mu\text{m}$. As medidas de off-sets de bombeamento de todas as linhas foram realizadas através da técnica "Lamb-Dip" Transferido. A precisão estimada destas medidas é da ordem de 10 MHz. No apêndice C, apresentamos os registros, como figura 4.8B, para todas as linhas de bombeamento que foram observadas linhas laser IVL.

T A B E L A 5

Novas Linhas Laser IVL do $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$

Linha CO ₂	λ_{IVL} (μm)	Pol. Rel.	Pressão (mTorr)	Int. Rel.	Off-set (MHz)	Comentário
10P(44)	192.6		200	W	+20	nova
10P(42)	75.7		200	W	-49	nova
	119.01		140	S	+5	ref.12
	148.3	⊥	150	S	+5	ref.12
	187.2	⊥	150	M	+5	nova
	604.9		150	M	+5	nova
10P(40)	393.3	⊥	120	W	-57	nova
	280.0		120	W	+72	nova
	200.4	⊥	250	S	+130	nova
	205.4		250	S	+130	nova
10P(36)	225.1	⊥	180	M	-38	nova
10P(34)	149.6	⊥	200	M	-119	nova
	125.3	⊥	150	W	+17	nova
	145.4		200	M	+100	nova
	241.6	⊥	200	S	+100	nova
10P(30)	255.7		180	M	-61	nova
10P(26)	281.7		180	VW	+84	nova

TABELA 5, continuação

Linha CO ₂	λ_{IVL} (μm)	Pol. Rel.	Pressão (mTorr)	Int. Rel.	Off-set (MHz)	Comentário
10P(24)	214.0		200	S	-155	nova
	280.7		200	S	-155	nova
	118.6		300	M	-29	nova
	124.25		250	M	+21	ref.12
	216.36	⊥	250	M	+21	nova
	290.91		250	S	+21	ref.12
	227.88		200	S	+99	nova
	280.28		200	S	+99	nova
	510.0	⊥	130	M	+99	nova
10P(22)	336.9		300	M	-98	nova
10P(16)	340.62		120	S	-17	ref.12
	333.26		120	VS	-15	ref.12
10P(14)	56.0		200	W	-88	nova
	112.3		150	W	+80	nova
	162.6	⊥	150	M	+80	nova
	414.6		150	W	+105	nova
10P(12)	133.9		200	S	-55	nova
	146.4		200	S	-55	nova
	70.0		150	W	+108	nova
	84.7	⊥	150	W	+108	nova
10P(10)	127.2	⊥	200	W	-115	nova
	142.0	⊥	150	W	-67	nova
	53.4		170	M	+56	nova
	72.1	⊥	190	W	+73	nova
	87.0		190	M	+73	nova
	87.0		170	M	+84	nova
	151.6	⊥	180	M	+136	nova
10P(8)	128.3		150	W	-101	nova
	127.02		230	VVS	0	ref.12
	175.3	⊥	30		0	ref.15
	462.8			W	0	ref.12
	80.8		150	W	+116	nova
10R(6)	51.7	⊥	180	M	+24	nova
10R(8)	281.39		150	VS	~40	nova
10R(10)	71.7	⊥	300	VS	-63	nova
	67.6	⊥	300	M	-5	nova
	145.7		180	M	+40	nova
	327.28		150	S	+40	nova
	91.0	⊥	220	VS	+107	nova

TABELA 5, continuação

Linha CO ₂	λ_{IVL} (μm)	Pol. Rel.	Pressão (mTorr)	Int. Rel.	Off-set (MHz)	Comentário
10R(12)	67.8			M		ref.12
10R(20)	73.47	⊥	180	M	+16	ref.12
10R(22)	144.5		190	W	-135	nova
	81.8		180	M	-126	nova
	129.9		200	W	-100	nova
	193.3		200	W	-100	nova
	84.4		320	W	-39	nova
	86.5		180	W	-24	nova
	84.41	⊥	200	S	-8	ref.12
	127.66	⊥	200	W	+14	ref.12
	257.4	⊥	180	W	+25	nova
	150.7	⊥	200	W	+60	nova
	37.0		150	W	+60	nova
	462.6		150	W	+60	nova
	83.0		220	M	+74	nova
	101.8	⊥	220	M	+74	nova
	110.0		250	W		ref.12
10R(24)	128.9	⊥	250	M	-107	nova
	140.4		180	M	-107	nova
	62.4	⊥	120	S	-22	nova
	128.1		170	W	-10	nova
	145.56	⊥	180	M	+12	ref.12
	90.3	⊥	130	W	+40	nova
	152.9	⊥	170	S	+100	nova
	286.6		170	W	+100	nova
	173.4	⊥	130	S	+126	nova
	327.5	⊥	180	W	+126	nova
	367.3		180	M	+126	nova
10R(26)	330.0	⊥	190	M	-159	nova
	169.7	⊥	140	VS	-110	nova
	197.04	⊥	140	VS	-30	ref.12
	273.8	⊥	140	M	-25	nova
	316.19		140	S	-25	nova
	468.96		140	M	-20	ref.12
	146.32	⊥	140	M	-12	ref.12
	147.5	⊥	150	W	+98	nova
	248.6	⊥	90	M	+184	nova
	447.0		90	M	+184	nova
	560.3	⊥	90	M	+184	nova
	209.0			M		ref.12

TABELA 5, continuação

Linha CO ₂	λ_{VL} (μm)	Pol. Rel.	Pressão (mTorr)	Int. Rel.	Off-set (MHz)	Comentário
10R(28)	244.5	⊥	130	S	+182	nova
10R(30)	58.1		300	M	-74	nova
	59.6	⊥	300	M	-74	nova
10R(40)	157.20	⊥	120	M	+132	nova
	188.0		120	S	+132	nova
9P(10)	72.9		170	VS		ref.12
	126.1		200	S		ref.12
9P(22)	64.4	⊥	180	M	-120	nova
	231.8	⊥	180	M	-78	nova
9P(26)	54.5		200	M	-130	nova
	54.5		200	M	-107	nova
	61.5	⊥	200	W	-107	nova
9P(28)	69.7	⊥	150	M	-91	nova
	77.9		150	M	-91	nova
	70.1	⊥	70	M	-65	nova
	78.1		70	M	-65	nova
9P(30)	87.0		180	S	-43	nova
9P(32)	419.39		100	S	+77	nova
	711.20	⊥	100	S	+77	nova
9P(34)	399.8		100	M		ref.12
9P(38)	156.		50	M	-95	ref.13
9P(48)	133.0		70	W		nova
9R(40)	177.6		180	W		ref.12
9R(38)	151.		200	W		ref.12
	387.2		140	M		ref.12
9R(34)	98.5	⊥	180	M		ref.12
9R(32)	52.1	⊥	200	M		ref.12
	55.8		200	M		ref.12
9R(30)	150.2		230	VS		ref.12
9R(28)	153.69		200	S	+2	ref.12
	336.5		200	W		ref.12
9R(18)	52.2		100	M		ref.12
9R(14)	118.55		150	S		ref.12
	353.5		150	S		nova
9R(10)	65.4		120	M		ref.12
9R(8)	196.2		90	M		ref.12
	221.		100	S		ref.12
	389.6		120	M		ref.12

Para exemplificar a importância do uso do laser a CO_2 em guia de onda, com 290 MHz de largura de linha, e o tipo de trabalho realizado para a descoberta de novas linhas laser no IVL, tomamos algumas linhas de bombeamento. Por exemplo, pelo espectro à Transformada de Fourier, observamos uma transição, larga 250 MHz, com máximo a -116 MHz do centro da linha 9P(26) do CO_2 . Através do espectro fotoacústico, observamos uma absorção mais intensa, em -91 MHz, e outras duas de menor intensidade, em 48 e 112 MHz. Observamos 3 linhas laser IVL, de grande off-set, duas (de 54.5 e $61.5 \mu\text{m}$) em -107 MHz, e outra (de $54.5 \mu\text{m}$) em -130 MHz, as quais não seriam observadas com um laser a CO_2 convencional. Neste caso, como as três linhas têm comprimentos de onda curtos e próximos, realizamos as medidas de λ usando o motor dc para fazer a varredura da cavidade. Além disso, registros do sinal IVL foram realizados com polarizador na posição \parallel e \perp . Na condição \parallel , conseguimos obter um registro onde oscilavam as duas de $54.5 \mu\text{m}$ simultaneamente. Estas duas linhas nas mesmas condições experimentais, oscilavam com intensidades iguais, apesar de serem bombeadas com potências diferentes do laser a CO_2 . Este fato, juntamente à observação no analisador de espectro de CO_2 de estarmos sempre com a mesma linha de bombeamento, descarta a possibilidade de se tratarem da mesma linha, observadas em off-sets diferentes devido a qualquer problema no modo do laser a CO_2 .

Os resultados com a linha de bombeamento 10P(40) ilustram a importância do espectro fotoacústico para a procura de novas linhas laser IVL. Nenhuma linha de absorção da molécula em boa coincidência, com o laser a CO_2 , foi observada no espectro à T.F. (figura 4.8A). Através do sinal fotoacústico (figura 4.8B, traço 2), observamos três absorções, em -35 , 50 e 98 MHz. Como consequência do bombeamento, 4 linhas laser IVL foram observadas (figura 4.8B, traços 3-5), uma em -57 MHz, outra em 72 MHz e duas em 130 MHz.

As próximas três linhas de bombeamento que discutiremos, 10R(22), 10R(26) e 10R(28), possuem suas frequências em boa coincidência com transições de absorção da molécula pertencentes ao ramo Q.

10R(22): Esta sem dúvida, é uma das mais interessantes linhas de bombeamento para o $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$. Foi possível observarmos 12 novas emissões laser IVL em 8 off-sets diferentes. Ela também exemplifica as dificuldades encontradas para caracterização de cada linha, uma vez que exige uma boa estabilização do laser CO_2 e muita atenção na caracterização das várias linhas. No espectro à Transformada de Fourier, observamos uma transição, larga 370 MHz, a -193 MHz do centro da linha do CO_2 . Nós observamos um largo e forte sinal fotoacústico com máximos em -100 , 0, 54 e 70 MHz. Por meio do uso do modulador acustoóptico, mais duas absorções foram observadas, em -157 e 184 MHz. As 12 novas linhas IVL estão nos off-sets -135 , -126 , -100 , -39 , -24 , 25, 60 e 74 MHz, os quais foram medidos através da técnica L.D.T.. Não observamos nenhuma linha laser IVL nos off-sets -157 e 184 MHz. Três linhas IVL eram previamente conhecidas [12], em -8 e 14 MHz. Consequentemente, isto eleva para 14 linhas IVL em 10 diferentes off-sets dentro de 290 MHz de bombeamento.

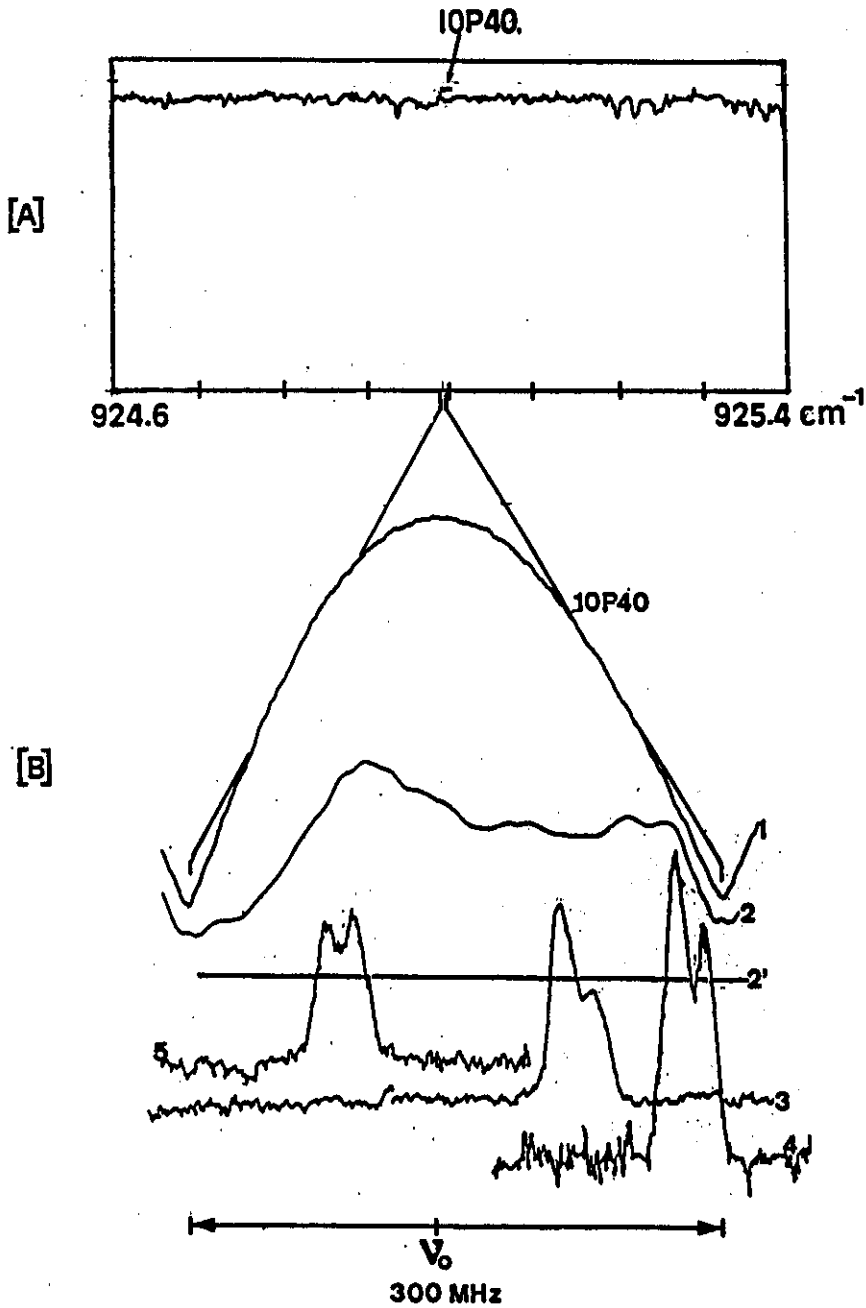


Figura 4.8: [A]- Parte do espectro à T.F. em torno da linha $10P(40)$ do CO_2 ; [B]- Traço 1 é a curva de ganho do CO_2 , traço 2 e 2' são o sinal fotoacústico e seu zero, respectivamente, traços 3 a 5 são sinais IVL observados.

10R(26): Como a 10R(22), esta linha de bombeamento é um excelente exemplo para mostrar a riqueza e complexidade do espectro rotovibracional do $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$. Na figura 4.9A, apresentamos parte do espectro à T.F. em torno da linha 10R(26) do laser a CO_2 . Duas transições de absorção têm boa coincidência, uma em -39 MHz (●) e outro de menor intensidade em 284 MHz (*). Na figura 4.9B, o traço 1 mostra a curva de ganho do laser a CO_2 de 290 MHz de sintonia em torno da frequência central da 10R(26). Com o espectro fotoacústico, traço 2 da figura 4.9B, conseguimos observar a absorção vista em -39 MHz no espectro à T.F. e mais duas em -93 e 99 MHz. Quatro novas linhas laser IVL foram observadas em três diferentes off-sets (traços 3, 4 e 5), em -110 , -25 e 98 MHz, os quais foram medidos através da técnica “Lamb-Dip” Transferido. Pelo sinal fotoacústico, notamos que possivelmente a absorção de 99 MHz ainda não é o início da 284 MHz, observado no espectro à T.F.. De fato, com o modulador acustoóptico na posição “up”, figura 4.10b, observamos a absorção em 99 MHz e também uma mais intensa em 184 MHz. Três novas linhas IVL foram observadas no off-set 184 MHz, de 248.6 μm , 447.0 μm e 560.3 μm . Com o modulador em “down”, figura 4.10a, pudemos observar claramente uma absorção em -146 MHz. Uma nova emissão laser IVL, de 330.0 μm , foi observada em -159 MHz (marcada com * no traço 3). O outro sinal marcado com ● é o mesmo que da figura 4.9B, traço 3.

10R(28): A frequência desta linha de bombeamento coincide com uma transição de absorção do ramo Q, que pertence a série de transições (figura 4.3) deslocadas pela ressonância de Fermi. Pelo espectro à T.F., a linha de absorção está a 207 MHz do centro da linha 10R(28). Sem o uso do modulador, o espectro fotoacústico (traço 2 da fig.4.11a) apresenta duas absorções fracas em -5 e 85 MHz. Nenhuma linha IVL foi observada nestes dois off-sets. Com o uso do modulador acustoóptico em “up-shifted”, foi possível observarmos a absorção forte, em 207 MHz pelo espectro à T.F. e 185 MHz pelo espectro fotoacústico (traço 2 da fig.4.11b). Nós conseguimos observar somente uma linha IVL, de 244.5 μm , em 182 MHz (medido pelo L.D.T).

4.4 MEDIDAS DE FREQUÊNCIA

As medidas de frequência de 13 novas linhas laser IVL do $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$, estão sumarizadas na Tabela 6, a qual esta organizada na ordem da linha de bombeamento CO_2 . As três primeiras colunas contêm dados referentes as linhas IVL investigadas, e as demais colunas, as linhas IVL utilizadas como referência. A precisão de nossas medidas é estimada ser de ± 300 KHz [54]. A principal fonte de erro em nossas medidas esta no posicionamento da duas cavidades IVL no centro do ganho das linhas IVL (referência e incógnita).

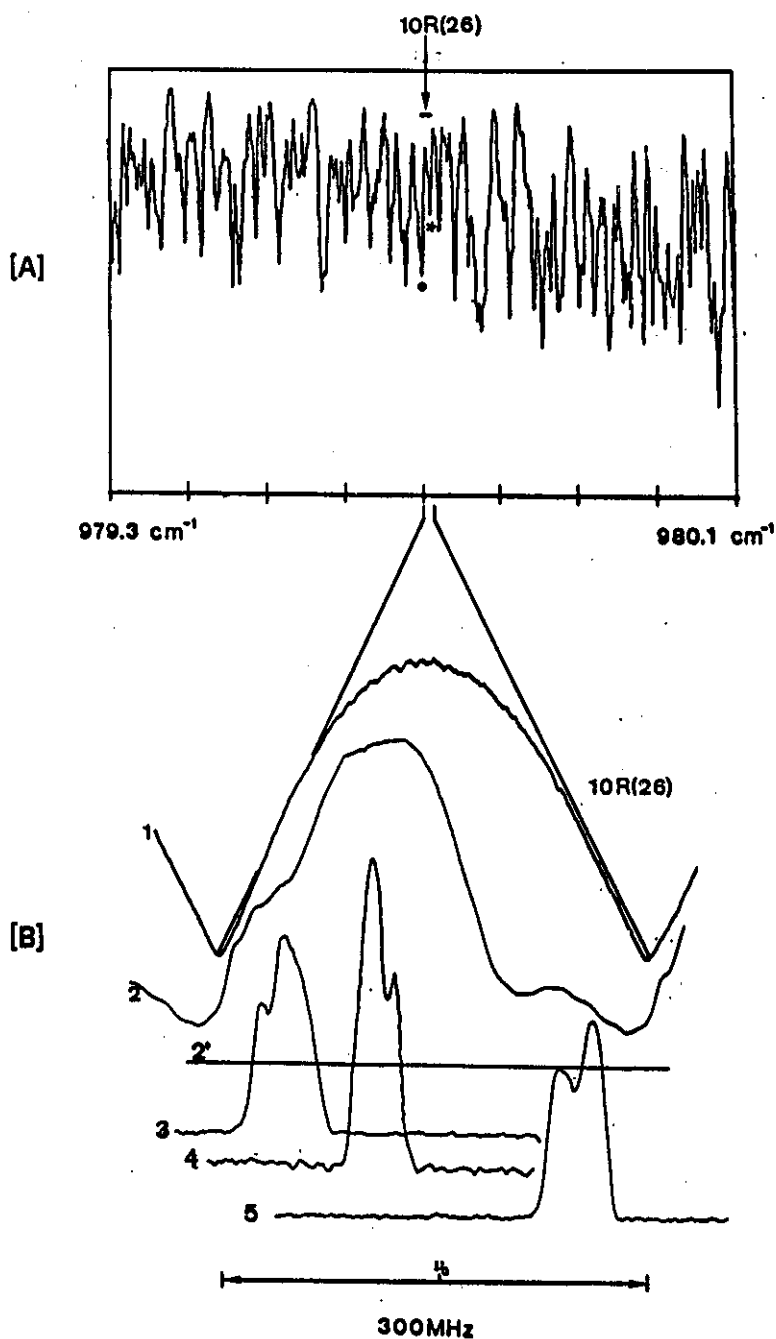


Figura 4.9: [A]-Parte do espectro á T.F. em torno da linha $10R(26)$ do CO_2 ; [B]-Traço 1 é a curva de ganho do laser a CO_2 com 290 MHz de sintonizabilidade, Traços 2 e 2' são, respectivamente, sinal fotoacústico e seu zero, e os demais Traços correspondem as linhas IVL observadas.

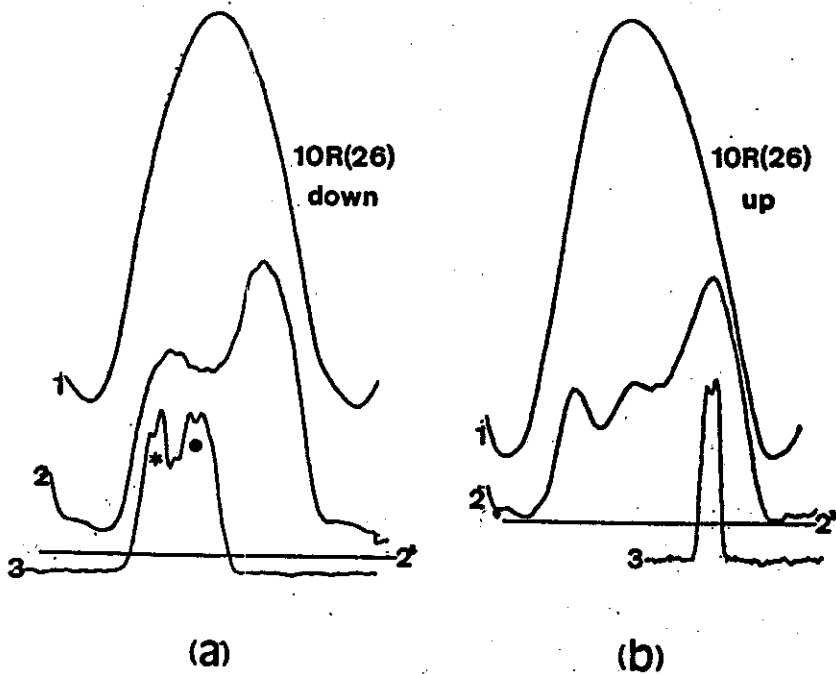


Figura 4.10: Resultado do bombeamento da 10R(26) com modulador em -90 MHz (a) e $+90$ MHz (b).

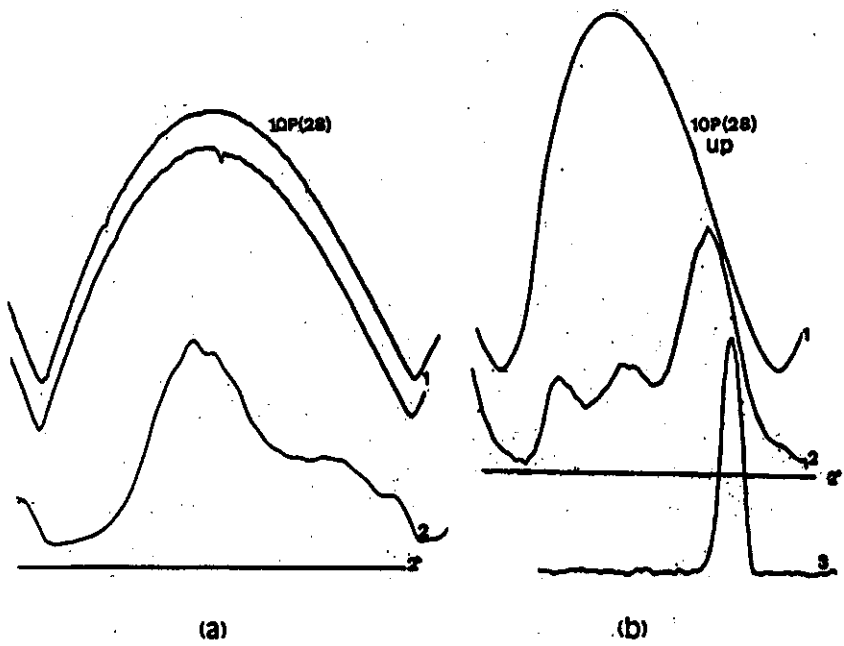


Figura 4.11: Resultado do bombeamento da linha 10P(28): (a) sem modulador; (b) com modulador em $+90$ MHz.

TABELA 6

Medidas de frequência de linhas laser IVL do $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$

Linhas Laser do $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$			Linhas de Referência		
Linha CO_2	λ_{IVL} μm	Frequência Medida GHz	Frequência Referência GHz	Molécula	Linha CO_2
10P(42)	119.01	2519.1220	2522.7826	CH_3OH	9P(36)
10P(24)	124.25	2412.7574	2409.2935	CH_2DOH	10P(34)
	216.36	1385.6457	1391.9721	CH_3OD	9R(14)
	290.91	1030.5356	1042.1504	CH_2F_2	9R(34)
	227.88	1315.5948	1316.8387	CD_3OD	10R(10)
	280.28	1069.6149	1076.8428	CD_2O	10P(8)
10R(8)	281.39	1065.4073	1076.8428	CD_2O	10P(8)
10R(10)	327.28	916.0099	912.7297	DCOOH	10P(22)
10R(26)	316.19	948.1414	952.2039	CD_3OD	10R(10)
10R(40)	157.20	1907.0578	1898.2799	$^{13}\text{CH}_3\text{OH}$	9P(12)
9P(32)	419.39	714.8242	716.1568	HCOOH	9R(22)
	711.20	421.5320	420.4040	DCOOH	10R(34)
9R(14)	118.55	2528.7738	2522.7826	CH_3OH	9P(36)

As frequências das linhas 124.5 e 216.36 μm associadas a 10P(24) e, da 118.55 μm associada a 9R(14), já tinham sido medidas anteriormente por Vasconcellos-Evenson [55], ao investigarem o isótopo $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$. Estas três linhas, na verdade pertencem ao isótopo $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$, uma vez que a potência destas linhas IVL, observada por nós, é maior que quando o segundo isótopo é usado. As nossas medidas de frequência se ajustam muitíssimo bem com aquelas realizadas por [55].

4.5 “ASSIGNMENTS” DE TRANSIÇÕES LASER IVL E DE ABSORÇÃO IV ASSOCIADAS

A identificação dos números quânticos associados a transições IV e IVL foi feita através de uma comparação direta entre as frequências experimentais e aquelas geradas pela equação (2.13) de Kwan-Dennison. Para isso, nós utilizamos os parâmetros moleculares estimados por Mukhopadhyay [14] para gerar o espectro calculado. Nesta única estimativa feita dos parâmetros moleculares do $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$, para os estados vibracionais

fundamental e estiramento C-O, não foram determinados os valores dos parâmetros associados a termos tratados como perturbação (V_6, k_1 a k_7). Em nossos cálculos, introduzimos os valores destes parâmetros como sendo iguais ao do isótopo CD_3OH [28]. Os parâmetros moleculares utilizados são sumarizados na Tabela 7.

T A B E L A 7

Parâmetros moleculares do $^{13}CD_3OH$

Parâmetros	Estado Fundamental	Estiramento C-O	Unidade
I_b	42.930168	43.055156	$g.cm^2.10^{-40}$
I_c	44.1904	44.510708	
I_{ab}	-0.220218	-0.220218	
I_{a1}	1.254129	1.254129	
I_{a2}	10.615989	10.621643	
E_v	0	980.365	
V_3	370.0	387.0	
V_6^*	-2.27	-2.27	
D_{kk}^*	$1.0 \cdot 10^{-5}$	$1.0 \cdot 10^{-5}$	
k_1^*	$2.0 \cdot 10^{-6}$	$2.0 \cdot 10^{-6}$	
k_2^*	$-6.32 \cdot 10^{-4}$	$-6.32 \cdot 10^{-4}$	
k_3^*	$-30.27 \cdot 10^{-4}$	$-39.96 \cdot 10^{-4}$	
k_4^*	$-94.06 \cdot 10^{-4}$	$-94.06 \cdot 10^{-4}$	
k_5^*	$96.12 \cdot 10^{-4}$	$100.1 \cdot 10^{-4}$	
k_6^*	$81.36 \cdot 10^{-4}$	$81.36 \cdot 10^{-4}$	
k_7	0	0	
F_v	$-1.77723 \cdot 10^{-3}$	$-1.77723 \cdot 10^{-3}$	
G_v	$-75.219 \cdot 10^{-6}$	$-75.219 \cdot 10^{-6}$	
L_v	$3.33564 \cdot 10^{-6}$	$3.33564 \cdot 10^{-6}$	
D_{JK}	$5.257 \cdot 10^{-6}$	$5.257 \cdot 10^{-6}$	
D_{JJ}	$0.947322 \cdot 10^{-6}$	$0.947322 \cdot 10^{-6}$	

(*) Parâmetros Moleculares do CD_3OH (ref. 28).

Na Tabela 8 apresentamos propostas de "assignments" para 16 linhas laser IVL e de 7 linhas de absorção IV associadas a transições de emissão laser IVL. Nós consideramos somente casos onde no mínimo duas emissões laser IVL estão associadas a uma mesma linha de bombeamento. Excessão ocorreu para a linha IVL associada a 10P(22), a qual será discutida, mais adiante, em detalhes. Para todas as propostas, verificamos se a identificação estava consistente com regras de seleção de energia e polarização [7]. Na figura 4.12, apresentamos um esquema de "assignment" das linhas de emissão IVL observadas com a linha de bombeamento 10R(26) do CO_2 . As linhas de 248.6, 447.0 e 560.3 μm , satisfazem regras de polarização e de energia de uma triade de emissão [7], obedecendo

as regras ($\Delta K = 0$ e $\Delta J = -1$), ($\Delta K = -1$ e $\Delta J = 0$) e ($\Delta K = \Delta J = -1$), ou seja,

$$L_a = L_b + L_c,$$

Polarização de $L_c = \text{Pol. de } L_a$ e

Pol. de $L_b = \parallel \neq \text{Pol. } L_c \text{ e } L_a$

As três linhas IVL foram observadas no mesmo off-set de bombeamento, em 184 MHz. As mesmas exigências são satisfeitas pelas linhas IVL associadas a 10P(24) + 21 MHz e 10R(24) + 126 MHz.

TABELA 8

Proposta de "assignments" de linhas laser IVL do $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$

Linha CO_2	Absorção IV	Emissão Laser IVL	ν_{exp} (cm^{-1})	ν_{calc} (cm^{-1})
10P(24) + 21 MHz	P(118,28)	(118,27) \rightarrow (118,26)	34.37	34.41
		\rightarrow (127,27)	44.22	45.96
		\rightarrow (127,26)	80.48	80.24
+ 99 MHz	P(021,29)	(021,28) \rightarrow (021,27)	35.68	35.57
		\rightarrow (030,27)	43.88	44.00
		\rightarrow [030,28]		[8.20]
- 155 MHz	P(023,29)	(023,28) \rightarrow (023,27)	35.63	35.67
		\rightarrow (032,27)	46.73	45.89
		\rightarrow [032,28]		[11.10]
10P(22) - 98 MHz	P(121,27)	(121,26) \rightarrow (130,25)	29.68	29.80
10R(24) + 126 MHz	Q(019,24)	(019,24) \rightarrow (028,24)	27.23	27.49
		\rightarrow (019,23)	30.53	30.60
		\rightarrow (023,23)	57.67	58.08
+ 100 MHz	Q(136,24)	(136,24) \rightarrow (127,24)	34.89	34.90
		\rightarrow (127,23)	65.40	64.39
		\rightarrow [136,23]		[30.44]
10R(26) + 184 MHz	Q(018,14)	(018,14) \rightarrow (018,13)	17.85	17.86
		\rightarrow (027,14)	22.37	22.43
		\rightarrow (027,13)	40.23	40.30

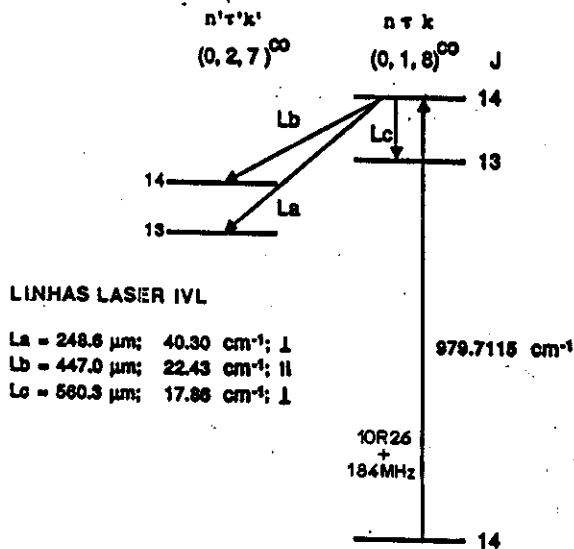


Figura 4.12: Esquema de "assignment" de linhas de emissão laser IVL.

O trabalho de "assignment" nos permite também prever novas emissões laser IVL. As linhas IVL na Tabela 8 que estão identificadas por [], são emissões previstas pelas regras de energia e polarização, mas que não foram observadas por nós.

Uma especial análise foi realizada com as linhas IVL associadas à linhas de bombeamento 10P(22) e 10P(24) [50], cujos resultados merecem uma discussão detalhada.

Antes deste trabalho, um "assignment" parcial para transições de absorção IV e de emissão IVL, associadas a linha 10P(22) do CO₂ [12], foi proposto por Mukhopadhyay [14] como sendo,

$$\begin{array}{lcl}
 \text{absorção} & : & (n\tau K, 28)^0 \longrightarrow (n\tau K, 27)^{CO} \\
 \text{emissões} & : & (n\tau K, 27)^{CO} \longrightarrow (n\tau K, 26)^{CO} \quad \lambda = 291.0 \mu\text{m} \\
 & & \longrightarrow (n\tau K - 1, 26)^{CO} \quad \lambda = 124.3 \mu\text{m}
 \end{array}$$

Estes "assignments" não se ajustam com o fato de que a frequência da linha 10P(22) do CO₂ não coincide com a frequência do multipletto $n=0$ -P(28) do ¹³CD₃OH (figura 4.13). Uma possível transição $n=1$ -P(28), também não se ajustaria, uma vez que a frequência esperada deste multipletto seria menor que aquela do multipletto $n=0$ -P(28) [49]. Como podemos ver pela figura 4.13, a linha laser 10P(22) do CO₂ possui uma frequência maior que a do multipletto principal P(28). As dúvidas aumentaram muito quando realizamos o bombeamento da molécula com a linha 10P(22). Nós observamos uma nova linha de 336.9 μm, em -98 MHz, e não conseguimos observar as duas linhas conhecidas, de 124.3 e 291.0 μm. Seguindo orientação do espectro à Transformada de Fourier, resolvemos fazer o bombeamento da molécula com a linha 10P(24). Pelos dados do espectro à T.F., duas fortes linhas de absorção, com 450 MHz de largura de linha, uma em -185 MHz e outra em 116 MHz, superpõem-se parcialmente aos 290 MHz de largura de ganho do laser a

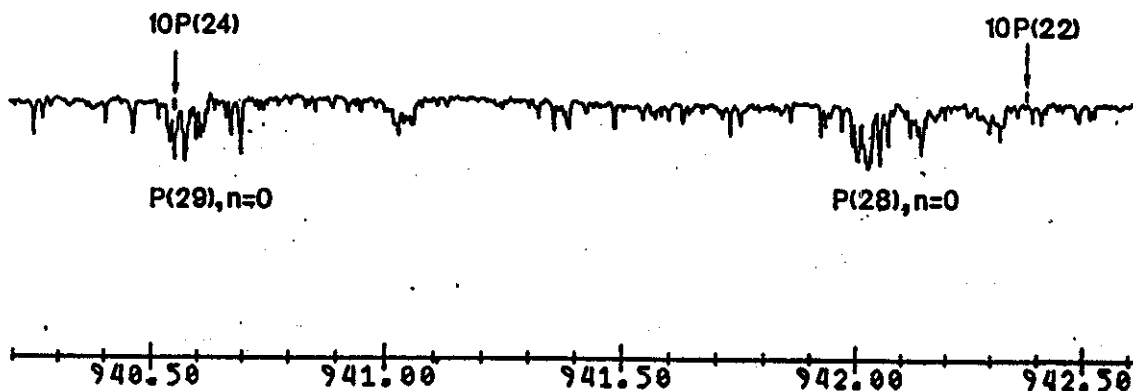


Figura 4.13: Parte do espectro à T.F. em torno das linhas 10P(22) e 10P(24) do CO₂.

CO₂. De fato, através do sinal fotoacústico (figura 4.14, traço 2), três diferentes absorções podem ser identificadas, em -135 , -9 e 101 MHz. A última se ajusta bem com o off-set de absorção 116 MHz, observado no espectro à T.F.. Notamos também que a intensidade desta absorção é maior do que a absorção central. A absorção do lado negativo da curva de ganho do CO₂ (figura 4.14, traço 2), provavelmente é o início da absorção em -185 MHz observada no espectro à T.F.. Isto foi confirmado ao usarmos o modulador acustoóptico na condição -90 MHz.

Sintonizando a frequência do laser de bombeamento na absorção central, surpreendentemente, observamos as duas linhas de 124.3 e 291.0 μm , previamente atribuídas a linha 10P(22) do CO₂ [12]. Através da técnica L.D.T. o off-set de absorção, associado a estas três linhas, é de 21 MHz (figura 4.14, traço 4, à direita). Observamos também uma terceira linha neste mesmo off-set, de 216.36 μm . Esta nova linha IVL junto com as duas previamente conhecidas, satisfazem as regras de energia e polarização de uma triade de emissão. Nós fizemos a medida de frequência destas três linhas, e através da comparação direta com o espectro calculado, nos levou a identificação das transições de emissão IVL e conseqüentemente da linha de absorção associada. O número quântico $J = 27$ proposto para o nível superior da triade se ajusta com a numeração de J proposto na referência 14. Por outro lado, o número quântico torcional $n=1$ proposto pode ser sustentado pela intensidade fraca da transição de absorção IV (figura 4.14, traço 2). Dois outros fatores reforçam a proposta: Primeiramente, se a transição de bombeamento for P(28) (isto é, $\Delta J = -1$), a polarização paralela reportada para a linha de maior frequência da triade, a de 124.24 μm , exigiria uma variação $\Delta J = -1$ na transição laser, para satisfazer as regras de seleção de Chang para a polarização. Em segundo lugar, a frequência de 80.48 cm^{-1} da linha 124.24 μm é relativamente alta para o estado torcional $n=0$ [14]. Assim isto certamente indica uma transição tipo-b com $\Delta K = -1$, e provavelmente envolvendo um estado torcional excitado.

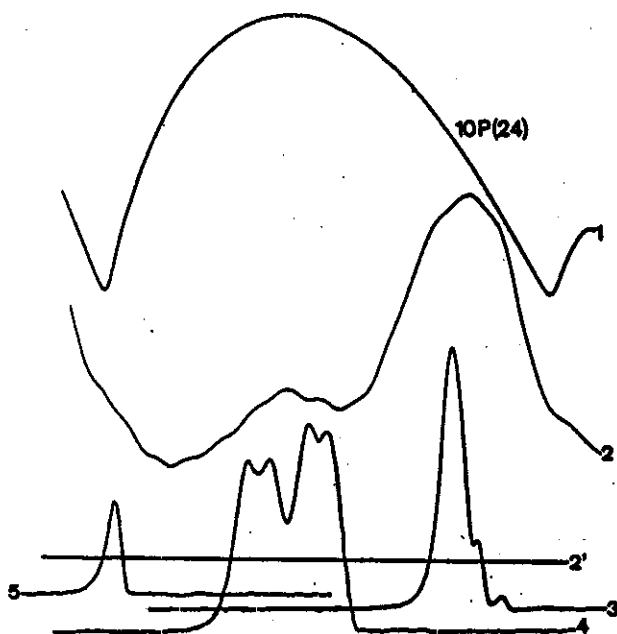


Figura 4.14: Espectro fotoacústico e linhas IVL associados a $10P(24)$ do CO_2 : Traço 1 é a curva de ganho do laser a CO_2 com 290 MHz de sintonizabilidade, Traços 2 e 2' são, respectivamente, sinal fotoacústico e seu zero, e os demais Traços correspondem as linhas IVL observadas.

Por outro lado, a proposta $J = 28$ para o nível superior comum das linhas IVL com off-set de bombeamento -155 MHz e 99 MHz, se ajusta com o fato de que estas fortes transições de absorção pertencem ao multiplete principal $n=0-P(29)$ do modo estiramento C-O do $^{13}CD_3OH$. Isto reflete na maior intensidade do sinal fotoacústico destas absorções com respeito àquela central. Também nestes dois casos, a regra de seleção de polarização é satisfeita.

Para a linha de bombeamento $10P(22)$, o espectro à T.F. (figura 4.13) sugere também, como no caso $10P(24) + 21$ MHz, uma transição no estado torcional excitado, ou seja, uma transição de $n=1$ e $J=27$. Através da comparação direta entre frequência IVL experimental e calculado, nós identificamos a transição de absorção como sendo $P(121,27)$, e também a transição de emissão IVL.

CAPÍTULO V

- Conclusão

Neste trabalho realizamos uma investigação sistemática do modo de absorção de estiramento C-O da espécie isotópica $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$. Dados à alta resolução foram obtidos e para isso utilizamos técnicas de: espectroscopia fotoacústica; espectroscopia à Transformada de Fourier; de bombeamento óptico; saturação; e detecção heterodina.

De um espectro à T.F., a uma resolução de $4 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, obtido na Universidade de Bologna, temos determinado 45 linhas de absorção da molécula em boa coincidência com linhas de emissão do laser a CO_2 [48]. Além disso, usando um modelo adequado que fornece a estrutura de níveis vibro-rotacionais da molécula, determinamos os valores do número quântico J dos multipletos principais ($n=0$) dos ramos P e R do modo estiramento C-O [48]. Os resultados desta análise foram extremamente importantes tanto para o bombeamento óptico da molécula na procura de novas linhas laser IVL, como para o trabalho de identificação de transições IV e IVL. Em particular, a determinação dos multipletos nos auxiliaram muito na identificação das linhas de emissão associadas as linhas de bombeamento 10P(22) e 10P(24) [50].

A procura de novas fontes laser no IVL foi realizada através da técnica de bombeamento óptico. Como resultado, observamos 96 novas linhas laser IVL, com comprimentos de onda variando entre 37 e $711.2 \mu\text{m}$ [52]. Desta forma temos ampliado para 134, o número de linhas IVL geradas por este isótopo, o que representa um aumento considerável de 250%. Mais de 50% dessas linhas foram possíveis de serem observadas pelo uso de um laser a CO_2 em guia de onda com 290 MHz de largura de ganho, e em alguns casos pela extensão da sintonizabilidade deste laser pelo uso de um modulador acustoóptico [52,53]. Usando a técnica de detecção heterodina, medimos a frequência de 13 linhas IVL do $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ [52]. Estas medidas são fundamentais para que estas linhas IVL possam ser utilizadas em aplicações em outras áreas da Física. Além disso, muitas vezes são determinantes para eliminar dúvidas na identificação dos números quânticos dos níveis de energia envolvidos na transição.

As particularidades da cavidade IVL, além de ter possibilitado a observação de emissões laser IVL de longos e curtos comprimentos de onda, nos permitiu a obtenção de dados, a resolução Doppler e sub-Doppler, associados a absorção da molécula. Através da detecção fotoacústica (sinal limitado Doppler), obtivemos um "ATLAS" fotoacústico de absorção em torno dos 290 MHz das linhas de emissão 10P(44)-10P(8), 10R(10)-10R(28) e 9P(42)-9P(14), do laser a CO_2 [50]. Os resultados obtidos, não só confirmaram os dados previamente observados no espectro a T.F. [48], mas também permitiram a observação de 87 novas linhas de absorção. A melhor resolução e a maior razão S/N do espectrômetro fotoacústico, em relação ao espectrômetro a T.F., fazem da técnica de espectroscopia fotoacústica uma alternativa interessante para a obtenção de informações de absorção da molécula meio ativo laser, que auxiliam na procura de novas fontes coerentes no IVL. Por outro lado, como condições de saturação são satisfeita na cavidade IVL, por meio da técnica Lam-Dip Transferido, nos possibilitou medir, com precisão sub-Doppler, o off-set de absorção do $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$, através da detecção do sinal de emissão IVL.

A aquisição destes dados de alta resolução associados ao ciclo laser IVL, ou seja, da-

dos associados a absorção IV e emissões laser IVL, possibilitou realizarmos um trabalho de identificação de transições, utilizando o modelo de Kwan-Dennison, que calcula a estrutura de níveis vibro-roto-torcionais de moléculas tipo metanol. Através de uma comparação direta entre dados experimentais e calculados, possibilitou-nos propor o "assignment" de 16 transições laser IVL e das transições de absorção relacionadas, do $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$. Estes "assignments" são extremamente importantes espectroscopicamente, uma vez que ele fornece a estrutura detalhada dos níveis de energia do estado excitado, proporcionando assim um melhor entendimento espectroscópico da molécula.

O uso do $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ como meio ativo laser IVL, demonstrou sua grande capacidade de gerar fontes coerentes no IVL. Conseqüentemente, como investigação futura, propomos: 1- a continuidade na procura de novas linhas IVL deste isótopo, utilizando linhas de emissão da banda 9R do laser a CO_2 . Esta banda do laser coincide com uma região do espectro de absorção da molécula, que está associada ao modo de deformação assimétrica $^{13}\text{CD}_3$ [18]; 2- estender o uso do modulador acustoóptico para todas as linhas de emissão do CO_2 , que possibilitará a observação de novas linhas de absorção e de emissões laser IVL; 3- realizar medidas de efeito stark, que auxiliariam na identificação de transições IV e IVL associadas a um ciclo laser IVL; 4- realizar novas medidas de frequência de linhas laser IVL; 5- realizar uma investigação sistemática de "assignment" de linhas IV e IVL da molécula, utilizando espectro a T.F. à resolução $2 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ e procedimento igual aquele discutido no apêndice A.

Desta forma, concluímos que à realização deste trabalho nos levou a obtenção de novos dados de alta resolução em regiões IV e IVL, de importância tecnológica e espectroscópica. Além disso, ele abre a perspectiva à realização de experimentos futuros no sentido de aprimorarmos o conhecimento da molécula.

CAPÍTULO VI

- Referências

1. T.Y. CHANG, T.J. BRIDGES. *Opt. Commun.* 1, no9, 423 (1970).
2. J.O. HENNINGSEN, J.C. PETERSEN. *Infr. Phys.* 18, 475 (1978).
3. D. PEREIRA, C.A. FERRARI, A. SCALABRIN. *Inter. J. of Infr. and MM Waves* V7, no 8, 1241 (1986).
4. N. IOLI, A. MORETTI, D. PEREIRA. Quaderni "Interaction of Radiation with Matter". Publicação da Scuola Normale Superiore di Pisa, 387 (1987).
5. D.M. WATSON. In "Galactic and Extragalactic Infr. Spectrosc.", editado por M.F. KESSLER e J.P. PHILLIPS, 195 (1984).
6. K.M. EVENSON, D.A. JENNINGS, F.R. PETERSEN, J.S. WELLS. In "Laser Spectroscopy III", editado por J.L. HALLAN e J.L. CARLSTEN, Springer Verlag, 56 (1977).
7. J.O. HENNINGSEN. In "Infrared and MM Waves", V5, cap.II, editado por K.J. BUTTON, Academic Press, 29 (1982).
8. M. INGUSCIO, F. STRUMIA, J.O. HENNINGSEN. In "Reviews of Infr. and MM Waves", V2, editado por K.J. BUTTON, M. INGUSCIO e F. STRUMIA, 105 (1984).
9. I. MUKHOPADHYAY, R.M. LEES, J.W.C. JOHNS. *Inter. J. of Infr. and MM Waves* V9, no 12, 1119 (1988).
10. C. HENKEL, T. JACQ, R. MAUERSBERGER, K.M. MENTEN, H. STEPPE. *Astron. Astrophys.* 188, L1-L4 (1987).
11. K. MENTEN, C.M. WALMSLEY, C. HENKEL, T.L. WILSON. *Astron. Astrophys.* 198, 253 e 267 (1988).

12. M. INGUSCIO, K.M. EVENSON, F.R. PETERSEN, F. STRUMIA, E. VASCONCELLOS. *Inter. J. of Infr. and MM Waves* V5, no 9, 1289 (1984).
13. N. IOLI, A. MORETTI, F. STRUMIA, F. D'AMATO. *Inter. J. of Infr. and MM Waves* V7, no 3, 459 (1986).
14. I. MUKHOPADHYAY, R.M. LEES, W. LEWIS-BEVAN. *Inter. J. of Infr. and MM Waves* V9, no 6, 545 (1988).
15. N. IOLI, A. MORETTI, F. STRUMIA. *Appl. Phys.* B48, 305 (1989).
16. T.Y. CHANG. "Optical Pumping in Gases", Springer series (1976).
17. A. SERRALLACH, R. MEYER, Hs.H. GÜNTARD. *J. of Molec. Spectrosc.* 52, 94 (1974).
18. F.C. CRUZ, A. SCALABRIN, D. PEREIRA, P.A.M. VAZQUEZ, Y. HASE, F. STRUMIA. *Jour. of Molec. Spectrosc.*, in press.
19. M. INGUSCIO, G. MORUZZI, K.M. EVENSON, D.A. JENNINGS. *J. Appl. Phys.* 60, R161 (1986).
20. S. WALKER, H. STRAW. "Spectroscopy", Chapman & Hall, London, 112 (1970).
21. L. COUDERT, A. VALENTIN. *J. of Molec. Spectrosc.* 122, 390 (1987).
- J.O. HENNINGSEN. *J. of Molec. Spectrosc.* 85, 282 (1981).
22. E.V. IVASH, D.M. DENNISON. *J. of Chem. Phys.* V21, no 10, 1804 (1953).
23. Y.Y. KWAN, D.M. DENNISON. *J. of Molec. Spectrosc.* 43, 291 (1972).

24. D. PEREIRA, A. SCALABRIN. *Appl. Phys.* B44, 67 (1987).
D. PEREIRA, A. SCALABRIN. *Proc. of the XI Inter. Conf. on Infr. and MM Waves, Pisa-Italia*, 108 (1986).
25. B. KIRTMAN. *J. of Chem. Phys.* 37, no 11, 2516 (1962).
26. L.R. ZINK, K.M. EVENSON, D.A. JENNINGS, G. MORUZZI, M. INGUSCIO. *J. of Molec. Spectrosc.* 127, 44 (1988).
27. R.M. LEES, J.G. BAKER. *J. of Chem. Phys.* V48, no 12, 5299 (1968).
28. W.H. WEBER, P.D. MAKER. *J. of Molec. Spectrosc.* 93, 131 (1982).
29. I. MUKHOPADHYAY, M. MALLABAXHI, R.M. LEES, J.W.C. JOHNS. *J. of Molec. Spectroscopy* 138, 521 (1989).
30. H.M. PICKETT, E.A. COHEN, D.E. BRINZA, M.M. SCHAEFER. *J. of Molec. Spectroscopy* 89, 542 (1981).
31. T.Y. CHANG, J.D. MCGEE. *Appl. Phys.* 19, 103 (1971).
32. N. IOLI, G. MORUZZI, F. STRUMIA. *Lettere al Nuovo Cimento*, 28, no 8, 257 (1980).
33. G. CARELLI, N.IOLI, A. MORETTI, D. PEREIRA, F. STRUMIA. *Inter. J. of Infr. and MM Waves*, V12, no 6, 557 (1991).
34. D. PEREIRA, E.M. TELLES, J.C.S. MORAES, A. SCALABRIN. *Revista de Física Aplicada e Instrumentação*, V5, no 2, 242 (1990).
F. MADEIRA. *Tesê de Mestrado, Unicamp* (1990).

35. E.M. TELLES, J.C.S. MORAES, A. SCALABRIN, D. PEREIRA, A. MORETTI, F. STRUMIA. *Appl. Phys.* B52, 36 (1991).
E.M. TELLES. Tese de Mestrado, Unicamp (1990).
36. Y.Y. PAO. "Optoacoustic Spectroscopy and Detection", Academic Press, New York (1977).
37. E.M. TELLES, J.C.S. MORAES, A. SCALABRIN, D. PEREIRA, A. MORETTI, F. STRUMIA. *Infr. Phys.* 31, no 5, 415 (1991).
38. H.R. FETTERMANN, C.D. PARKER, P.E. TANNENWALD. *Opt. Commun.* 18, 10 (1976).
D. SELIGSON, M. DUCLOY, J.R.R. LEITE, A. SANCHEZ, M. FELD. *IEEE J. of Quant. Electr.* QE13, 468 (1977).
39. M. INGUSCIO, A. MORETTI, F. STRUMIA. *Opt. Commun.* V30, no 3, 355 (1979).
40. M.J.E. GOLAY. *Review of Scientific Instrument* V18, no 5, 357 (1947).
41. G. CARELLI, N. IOLI, A. MORETTI, D. PEREIRA, F. STRUMIA. *Appl. Phys.* B44, 111 (1987).
42. F.R. PETERSEN, K.M. EVENSON, D.A. JENNINGS, J.S. WELLS, K. GOTO, J.J. JIMENEZ. *IEEE J. Quant. Electr.*, QE11, 838 (1975).

F.R. PETERSEN, K.M. EVENSON, D.A. JENNINGS, J.S. WELLS, K. GOTO, J.J. JIMENEZ. *IEEE J. Quant. Electr.*, QE12, 86 (1976).
43. F.P. PETERSEN, K.M. EVENSON, D.A. JENNINGS, A. SCALABRIN. *IEEE J. of Quant. Electr.* QE16, 319 (1980).
44. H.D. RICCIUS, K.J. SIEMSEN. *Appl. Phys.* A35, 67 (1984).

45. K.M. EVENSON, M. INGUSCIO, D.A. JENNINGS. *J. Appl. Phys.* 57, no 3, 956 (1985).
46. M. INGUSCIO, N. IOLI, A. MORETTI, F. STRUMIA, F. D'AMATO. *Appl. Phys.* B40, 165 (1986).
47. M. INGUSCIO, N. IOLI, A. MORETTI, D. PEREIRA, F. STRUMIA, G. CARELLI. *XI Inter. Conf. on Infr. and MM Waves, Pisa-Italia*, 101 (1986).
48. J.C.S. MORAES, A. SCALABRIN, D. PEREIRA, G. Di LONARDO, L. FUSINA. *Infr. Phys.* V31, no 4, 365 (1991).
49. I. MUKHOPADHYAY, R.M. LEES, W. LEWIS-BEVAN, J.W.C. JOHNS, F. STRUMIA, G. MORUZZI. *Inter. J. of Infr. and MM Waves*, V8, no11, 1483 (1987).
50. J.C.S. MORAES, A. SCALABRIN, D. PEREIRA, G. CARELLI, N. IOLI, A. MORETTI, F. STRUMIA. *Appl. Phys.* B54, 24 (1992).
51. J.C.S. MORAES, E.M. TELLES, F.C. CRUZ, A. SCALABRIN, D. PEREIRA, G. CARELLI, N. IOLI, A. MORETTI, F. STRUMIA. *Submetido a Inter. J. of Infr. and MM Waves* (cópia no apêndice B).
52. J.C.S. MORAES, E.M. TELLES, F.C. CRUZ, A. SCALABRIN, D. PEREIRA, G. CARELLI, N. IOLI, A. MORETTI, F. STRUMIA. *Inter. J. of Infr. and MM Waves* V12, no 12, 1475 (1991).
53. J.C.S. MORAES, A. SCALABRIN, D. PEREIRA, G. CARELLI, N. IOLI, A. MORETTI, F. STRUMIA. *Infr. Phys.* V33, no 2, 133 (1992).
54. N.G. DOUGLAS. "Millimeter and Submillimeter Wavelength Lasers", in *Springer Series in Optical Sciences*, V61 (1989).
55. E.C.C. VASCONCELLOS, K.M. EVENSON. *Inter. J. of Infr. and MM Waves*, V6, no11, 1157 (1985).

A P Ê N D I C E A

- Procedimento de "Assignment" de Linhas de Absorção IV e IVL em Moléculas Tipo Metanol

Como é nosso interesse realizar um estudo sistemático de identificação de transições de absorção IV e IVL em moléculas tipo metanol, descreveremos aqui, brevemente, o procedimento utilizado para a determinação dos números quânticos dos níveis de energia associados a estas transições, utilizando dados de espectros contínuos à Transformada de Fourier à alta resolução.

A identificação de linhas por simples comparação entre frequências experimentais e calculadas é muitas vezes difícil, ou mesmo impossível, particularmente para transições envolvendo números quânticos rotacionais altos ($J > 10$), números quânticos torcionais ($n > 2$), e excitação simultânea de torção e vibração. Isto é devido a falta, pelo menos até agora, de um programa computacional capaz de diagonalizar a Hamiltoniana do metanol por inteiro. Além disso, a Hamiltoniana existente não leva em consideração certos efeitos existentes, tais como ressonância de Fermi e de Coriolis. No entanto, a precisão computacional usando a equação de Kwan-Dennison é bastante boa para baixos números quânticos, também porque a maioria das constantes moleculares disponíveis foram avaliadas de dados experimentais na região microondas, onde as transições envolvem baixos valores do momento angular.

Esta precisão para baixos valores de J , pode ser explorada para desenvolver grupos de energia. Os níveis pertencentes a um mesmo grupo possuem os números quânticos ($v, n, K, \text{Simetria}$) iguais e J diferentes. Isto permite que cada grupo possa ser desenvolvido em uma série de Taylor em $J(J + 1)$

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

onde q representa os números quânticos comuns (v, n, K, Sim) e os coeficientes $S(K)$ e $T(K)$ descrevem o "splitting" causado pela assimetria da molécula em níveis pertencentes ao estados A , com $0 < K \leq 6$. A somatória é limitada a $m=4$ para a maioria dos casos, e em poucos casos $m=3$ é o suficiente, enquanto em outros $m=5$ é necessário.

A idéia do procedimento é identificar, separadamente, grupos de linhas com níveis superiores compartilhando os mesmos números quânticos (v', n', K') e níveis inferiores compartilhando os mesmos números quânticos (v'', n'', K''). Para iniciar o trabalho de identificação, utiliza-se linhas identificadas envolvendo baixos valores de J , que foram obtidos por simples comparação ao espectro calculado. Um programa computacional ("fit") então faz a primeira estimativa dos coeficientes a_m , $S(K)$ e $T(K)$, através de ajuste por mínimo quadrado, para os níveis inferiores e superiores, os quais dão um melhor ajuste com o espectro experimental. Novas linhas, envolvendo valores de J imediatamente maiores, são então extrapolados destes coeficientes e procurados no espectro experimental. Quando eles são encontrados, suas frequências são introduzidas no programa "fit", juntamente com aquelas previamente usadas, no sentido de aumentar a precisão dos coeficientes da expansão, e o procedimento é iterativo. O "fit" é realizado simultaneamente com

transições dos ramos P, Q e R, formando automaticamente "loops" fechados de transições, assegurando um "assignment" de alta confiabilidade.

Há vários anos o Prof. Moruzzi, vem desenvolvendo um trabalho sistemático de "assignment" de transições de absorção IV e IVL do metanol [1,2], utilizando espectros contínuos à Transformada de Fourier. Ele tem desenvolvido programas computacionais que fornecem a estrutura de níveis rotovibracional de moléculas tipo metanol. O programa atual é escrito em linguagem C, com algumas funções em linguagem Assembler 386/387 e, o programa pode ser rodado em um computador compatível IBM-AT. O programa faz uso direto da memória estendida em um modo de endereçamento linear de 32 bit [3]. Desta forma, é possível ajustar coeficientes de Taylor de até 60 grupos de níveis simultaneamente, usando até 30000 linhas experimentais identificadas. Desta forma o Prof. Moruzzi analisando um espectro a resolução $4 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, na região de 25 a 1250 cm^{-1} , identificou quase 25000 linhas de absorção do metanol. No período de nossa chegada à Pisa, um novo espectro de maior resolução ($2 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$) foi obtido na Universidade de Giessen. Além disso novas modificações foram efetuadas no programa. Uma delas foi a introdução de uma nova rotina no programa. Esta rotina ajusta a linha de absorção experimental com a soma de duas ou mais (até 10) funções "sinc" ou Lorentziana ou Gaussiana, de largura, posição e amplitude variáveis. Como exemplo, a figura A.1 mostra linhas experimentais (representada por ●) superpostas; o "peak-finder" fornece somente a frequência da linha de maior intensidade. Estávamos interessados em introduzir no programa "fit" a frequência da linha de menor intensidade (à direita). Neste caso, fizemos um ajuste com três funções "sinc" (curvas pontilhadas), cuja soma é representada pela curva contínua, a qual se ajusta perfeitamente com a curva experimental. Ressaltamos que a curva experimental também é contínua, mas foi aqui representada por pontos discretos para distingüi-la da teórica. Esta rotina fornece, no final, a frequência dos máximos das três funções "sinc". Desta forma, possibilita introduzirmos a frequência experimental que se ajusta melhor à frequência extrapolada pelo programa "fit". Concluindo, esta rotina resolve linhas experimentais empacotadas, que não foram resolvidas pelo espectrômetro, devido ao limite de resolução.

Desta forma decidiu-se que seria interessante rever o trabalho feito anteriormente, usando este novo espectro e programa. Esta "revisão" constituiu na substituição dos dados experimentais de um espectro contínuo à Transformada de Fourier, à resolução $4 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, por um novo de maior resolução ($2 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$). Como consequência deste trabalho, temos elevado para um pouco mais de 36000 linhas de absorção identificadas. O ajuste entre frequências extrapoladas e experimentais melhorou muito (êrro médio de $0.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$), levando o valor de χ^2 aquele que se espera em um ajuste bom (<1). Uma lista de linhas identificadas na região de 200 a 350 cm^{-1} do metanol, esta sendo publicada [4] e em particular apresentamos uma nova série de transições proibidas envolvendo níveis

$A(n = 4, K = 0, J = 0)^0$.

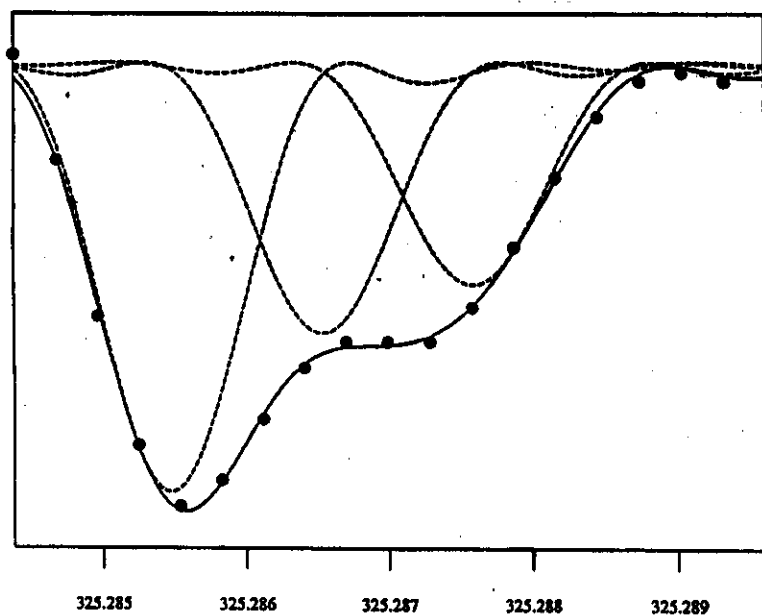


Figura A.1: Ajuste da curva experimental com soma de três funções "sinc".

Referências

1. G. MORUZZI, F. STRUMIA, C. BONETTI, B. CARLI, F. MENCARAGLIA, M. CARLOTTI, G. Di LONARDO, A. TROMBETTI. Jour. of Molec. Spectrosc. 105, 24 (1984).
2. G. MORUZZI, P. RIMINUCCI, F. STRUMIA, B. CARLI, M. CARLOTTI, R.M. LEES, I. MUKHOPADHYAY, J.W.C. JOHNS, B.P. WINNEWISSER, M. WINNEWISSER. Jour. of Molec. Spectrosc. 144, 139 (1990).
3. A. WILLIAMS. Dobb's Journal, 166, 62 (1990).

4. G. MORUZZI, F. STRUMIA, J.C.S. MORAES, R.M. LEES, I. MUKHOPADHYAY, J.W.C. JOHNS, B.P. WINNEWISSER, M. WINNEWISSER. *Jour. of Molec. Spectroscopy*, in press.

A P Ê N D I C E B

- Cópias de Trabalhos Publicados e/ou Submetidos à Publicação, associados a esta Tese

INFRARED FOURIER TRANSFORM SPECTROSCOPY OF ¹³CD₃OH IN THE 10 μm REGION

J. C. S. MORAES,^{1a} A. SCALABRIN,¹ D. PEREIRA,¹ G. DI LONARDO^{2†}
 and L. FUSINA²

¹Instituto de Física "Gleb Wataghin"—UNICAMP 13081 Campinas, Brazil and

²Dipartimento di Chimica Fisica e Inorganica, Viale Risorgimento 4, 40136 Bologna, Italy

(Received 26 November 1990)

Abstract—The high resolution IR Fourier transform spectrum of ¹³CD₃OH was recorded in the region between 910 and 1070 cm⁻¹. By using all the previously known spectroscopic data of ¹³CD₃OH, we determined the frequency and the *J* quantum number for the multiplets of the *P* and *R* branches of the C-O stretching fundamental band. Transitions in coincidence with the line frequencies of a waveguide CO₂ laser were also identified.

INTRODUCTION

Since the initial experimental investigation on CH₃OH, by Borden and Barker⁽¹⁾ in 1939 and the first extensive theoretical treatment by Koehler and Dennison⁽²⁾ in 1940, there has been a steadily increasing interest on the spectroscopy of methanol and its isotopic species. At first, the interest was mainly due to theoretical reasons: CH₃OH is one of the simplest molecules displaying hindered internal rotation; in addition, it is a slightly asymmetric top, since the OH group does not lie on the principal molecular axis. The introduction of the optically pumped molecular lasers by Chang and Bridges⁽³⁾ in 1970 has added a strong practical interest to the spectroscopy of methanol. In fact, CH₃OH is the richest and most efficient known laser active molecule in the FIR region, with more than 500 lasing lines between 37 μm and 2 mm.^(4,5) Methanol isotopomers are also efficient FIR laser sources. The interest for all the isotopomers as laser active molecules is due not only to the very large number of laser emissions, but, mainly because these molecules, together with CH₂F₂, are practically the only available laser sources between 2 and 8 THz.⁽⁶⁾

For normal methanol, CH₃OH, a large amount of data has been acquired in order to fit the spectra to a full torsion vibration-rotation effective Hamiltonian as extensively described by Lees and Baker,⁽⁶⁾ and Kwan and Dennison.⁽⁷⁾ The Hamiltonian is expressed as a function of several molecular parameters: moments and crossmoments of inertia, hindering potential barriers and Kirtman's constants. The pure vibrational modes are not introduced directly into the Hamiltonian; rather, slightly different numerical values for the different vibrational levels are labelled by the quantum numbers *v*, *n*, *τ*, *K*, *J* and *M*, *v* is the vibrational quantum number. This work deals only with the ground, *v* = 0, and the C-O stretching mode, *v* = 1, whose transition frequencies are in good coincidence with the CO₂ laser lines. *n* is the torsion quantum number and *τ* arises from the threefold nature of the hindering potential, and may have the values 1, 2 and 3. *J* is the total angular momentum of the molecule, *K* is projection on the *a* axis of the molecular frame (near the methyl axis), and *M* is the *J* projection on a laboratory fixed axis. As long as no external field is applied there is complete degeneracy over *M* and therefore this quantum number is omitted in the labels. This 20-parameter model was extensively used for assigning microwave and FIR transitions in the ground vibrational state.^(6,7) In the C-O stretching band many FIR laser lines were assigned by Henningsen,⁽⁸⁾ introducing a more straightforward semi-empirical procedure by employing state-dependent parameters as coefficients in a series expansion in powers of *J*(*J* + 1).

A comparison between the results of the computed Hamiltonian and the recent high-resolution Fourier transform spectra of methanol, displays a very good agreement only when low *J* values are involved in the transitions. The discrepancy increases, dramatically in some cases, with

increasing *J*. Under these circumstances, line assignment by a simple comparison of the experimental to the calculated frequencies is often very difficult or even impossible, particularly for transitions involving high rotational quantum numbers (*J* > 10) or torsional quantum numbers (*n* > 2). The good accuracy of computation at low *J*, can be exploited by developing groups of levels sharing all the quantum numbers but *J* into the Taylor series introduced by Pickett *et al.*⁽⁹⁾

$$E(v, n, \tau, K, J) = \sum_{m=0}^{\infty} a_m(v, n, \tau, K) [J(J+1)]^m \pm \Delta E$$

where

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

describes the asymmetry doubling present only for levels belonging to *A* symmetry, and where the *S* and *T* coefficients decrease steadily with increasing *K*.⁽⁹⁾

Using this approach Moruzzi *et al.*⁽¹⁰⁻¹²⁾ were able to assign more than 6700 transitions in the vibrational ground state and about 3400 lines in the C-O stretching band. The need to assign the known laser lines, and the possibility to predict new possible laser emissions, gave a strong stimulus to the extension of the systematic assignments performed for the CH₃OH to other important isotopic species of methanol.^(10,12) In this work we present the result of an investigation of the Fourier transform spectrum of ¹³CD₃OH at low (4 cm⁻¹), medium (0.12 cm⁻¹) and high (4 × 10⁻¹ cm⁻¹) resolution in the region between 910 and 1070 cm⁻¹. Our analysis, together with previously known data on the frequencies of FIR laser lines^(6,8) and with some molecular parameters⁽¹⁰⁾ allowed us to determine not only the angular momentum quantum number *J* of the *P* and *R* branches of the C-O stretching band, but also, the IR transitions of the ¹³CD₃OH in coincidence with the emission lines of a waveguide CO₂ laser.

EXPERIMENTAL DETAILS

The IR spectra of the C-O stretching fundamental of ¹³CD₃OH, 99% ¹³C and 99% D₂ enriched, from Sigma Aldrich, have been measured by using two different Fourier transform spectrometers. The low and medium resolution spectra were obtained with a Nicolet 60SXB FT Spectrometer at UNICAMP, as part of a more complete study on the vibrational spectroscopy of nine different methanol isotopomers.⁽¹⁰⁾ A typical recording of the 920-1044 cm⁻¹ region at 0.12 cm⁻¹ resolution is shown in Fig. 1. A Bomem DA3.002 FT Spectrometer at Bologna University was used to obtain

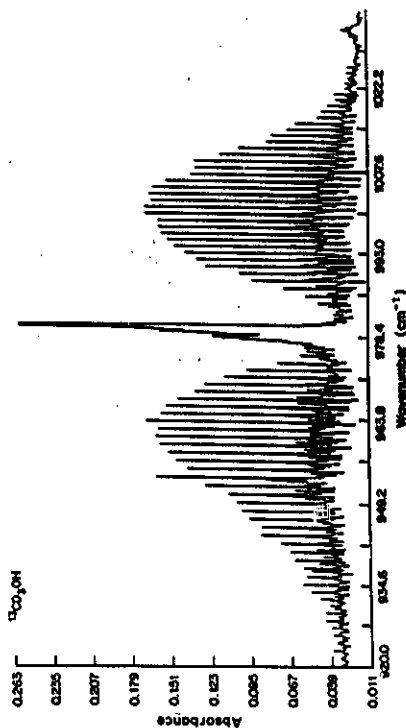


Fig. 1. Structure of the C-O stretching fundamental band of ¹³CD₃OH obtained at 0.12 cm⁻¹ resolution.

[†]Permanent address: Departamento de Ciências da FEIS/UNESP. To whom all correspondence should be addressed.

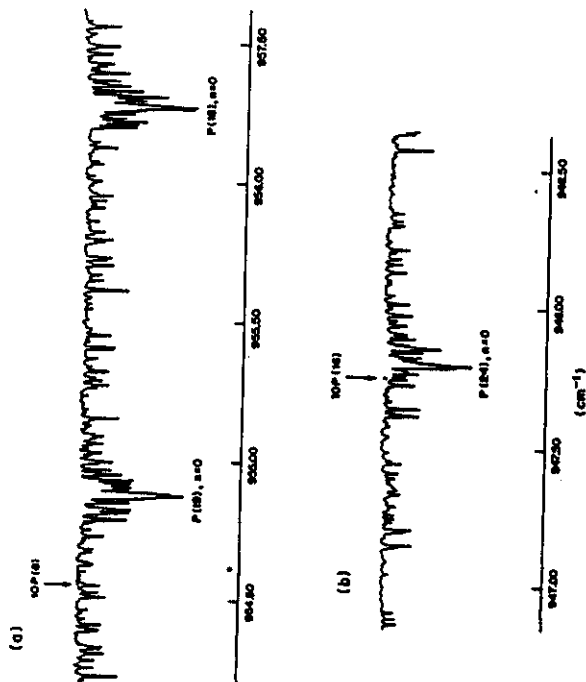


Fig. 2. An example of the experimental high-resolution Fourier transform spectrum obtained at $4 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ resolution. Path length, 0.15 sec; pressure, 200 Pa. (b) Part of the spectrum in coincidence with the $10P(16) \text{ CO}_2$ laser line; (c) part of the spectrum in coincidence with the $10P(16) \text{ CO}_2$ laser line.

the IR spectrum at a resolution of $4 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Both the spectra were apodized by a Boxcar function, and the $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ sample pressure was about 200 Pa in a 0.15 m long cell. The spectra were calibrated by means of NH_3 and CO_2 absorption lines. The wavenumber accuracy of unblended lines is estimated to be $5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. A small sample of the high resolution spectrum is shown in Fig. 2.

RESULTS

As previously mentioned, the FTIR absorption spectra of the C-O stretching fundamental of $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ was obtained at resolutions of 4 cm^{-1} , 0.12 cm^{-1} and $4 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Figure 3 shows a sequence of recordings with increasing resolutions: in 3(a) the resolution is 4 cm^{-1} ; in 3(b-d) the resolution is $1.2 \times 10^{-1} \text{ cm}^{-1}$ and in 3(e) the resolution is $4 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. The expected P, Q and R(J) structure of the C-O stretching band, associated to the selection rules $\Delta J = -1, 0, 1$ of a parallel band is evident in Fig. 3(b). Figure 3(c) shows the complexity of the $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ IR ro-vibrational structure; in approx. 1 cm^{-1} about 50 absorption lines are observed. In the region between 910 and 1070 cm^{-1} , which covers most of the P and R branch multiplets around the Q-branch origin at 980 cm^{-1} , more than 5000 absorbing transitions were measured.

These measurements were compared with the CO_2 laser frequencies in order to identify all possible coincidences. The coincidences, summarized in Table 1, where observed within the 300 MHz tunability of a waveguide CO_2 laser.^{10(a)} The linewidth of the absorbing transitions, estimated directly from the baseline of the experimental spectra, were also taken into consideration to determine possible coincidences. Figure 2(a) and (b) show, respectively, part of the $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ FTIR spectra with transition in good coincidence with the $10P(8)$ and $10P(16) \text{ CO}_2$ laser lines. The data of Table 1 will be used in the future to search for new FIR laser lines from $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ optically pumped by a waveguide CO_2 laser.

Table 1. Transitions of the $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ in coincidence with CO_2 laser lines

CO_2 line	ν_{CO_2} (cm^{-1})	ν_{OH} (cm^{-1})	Line width of the absorption line (MHz)
10P (4)	913.71699	-67	330
10P (8)	922.91327	-7	500
10P (12)	926.98855	-284	330
10P (16)	931.00488	+103	330
10P (20)	938.66420	+181	330
10P (24)	948.54192	-185	450
10P (28)	960.51977	+116	450
10P (32)	972.30228	-92	330
10P (36)	985.97403	-186	400
10P (40)	997.76975	+265	250
10P (44)	999.47859	-31	370
10P (48)	951.30071	+153	900
10P (52)	953.87467	-185	370
10P (56)	955.86469	+115	450
10P (60)	955.88875	+237	700
10P (64)	954.54574	+20	300
10P (68)	957.80412	+107	300
10P (72)	963.29946	-104	300
10P (76)	963.30843	+200	300
10P (80)	967.10795	-4	330
10P (84)	970.53373	-24	300
10P (88)	975.84383	+404	600
10P (92)	977.20769	-193	370
10P (96)	978.46394	-250	370
10P (100)	978.47317	+24	230
10P (104)	979.70412	-39	600
10P (108)	979.71488	+284	450
10P (112)	980.92013	+307	450
10P (116)	987.62286	+80	450
10P (120)	989.65075	+127	300
10P (124)	990.62068	+30	400
10P (128)	990.63771	+242	300
10P (132)	1018.89004	-319	300
10P (136)	1018.90977	+8	250
10P (140)	1018.91617	+284	450
10P (144)	1031.88259	+30	330
10P (148)	1033.48744	-11	230
10P (152)	1037.27821	-24	330
10P (156)	1037.27821	-116	150
10P (160)	1043.16253	+128	250
10P (164)	1048.14811	-80	150
10P (168)	1048.94250	-186	330
10P (172)	1067.50336	+128	500

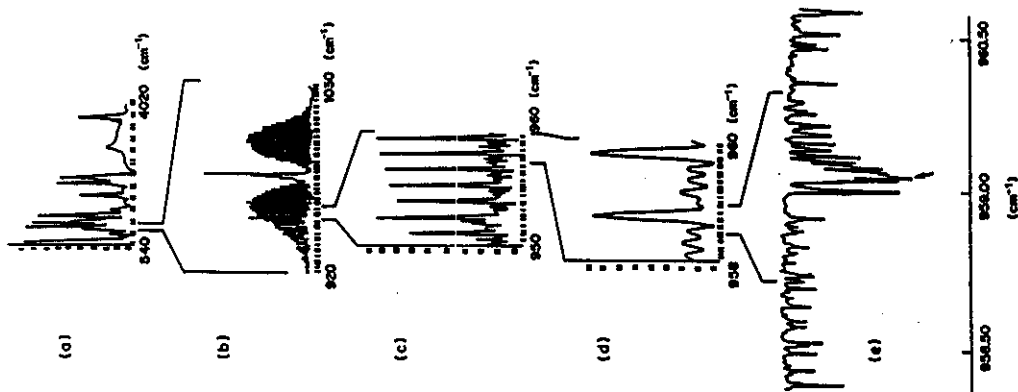


Fig. 3. Sequence of recordings with increasing resolution: (a) 4 cm^{-1} ; (b-d) 0.12 cm^{-1} ; and (e) $4 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$.

The spectra were also analysed to determine the J quantum number of the P and R(J) multiplets. This was achieved by means of the IR spectra reported in this work, frequency measurements of FIR laser lines,¹⁰ assignments of IR transitions and FIR laser lines¹⁰ and ro-vibrational parameters of $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$.¹⁰ Owing to the high density of lines near the band origin it was not possible to perform the same analysis on the Q branch (Fig. 4).

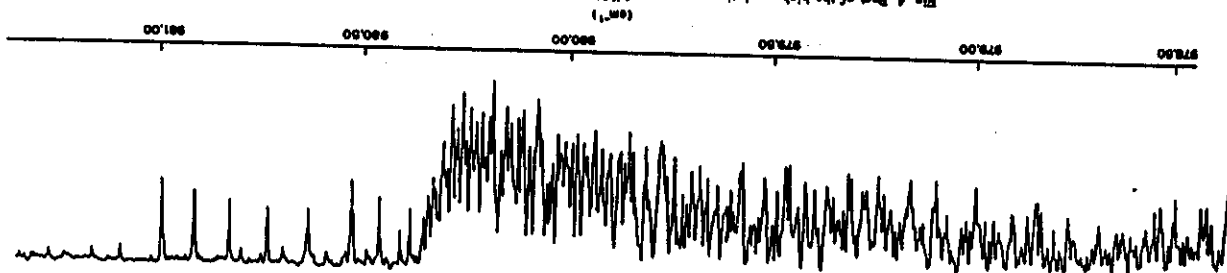


Fig. 4. Part of the high resolution spectrum of ¹³CD₃OH showing the region near the origin.

As a first step for the *J*-numbering of the *P* and *R* branches we consider the energy eigenvalues obtained by an expansion in powers of $J(J+1)$. As a first approximation we use the expansion until $(J(J+1))^2$, considering only terms of overall rotation and centrifugal distortion. In this case, the absorption frequencies of the *P* and *R* branches, for transitions from the lower rotational level $F''(J'')$ of the ground vibrational state to the upper rotational state to the excited C-O stretching state can be written as²²

$$\nu_r = \nu_0 - (B_r + B_r')J'' + (B_r - B_r' - D_r + D_r')J''^2 + 2(D_r + D_r')J''^3 + (-D_r + D_r')J''^4 \quad (1a)$$

and

$$\nu_a = \nu_0 + (2B_r - 4D_r) + (3B_r - B_r' - 12D_r)J'' + (B_r - B_r' - 13D_r + D_r')J''^2 + (-6D_r + 2D_r')J''^3 + (-D_r + D_r')J''^4 \quad (1b)$$

where ν_0 is the band origin. B_r and D_r are the effective rotational and centrifugal distortion constants, respectively. The values of B_r and D_r for the ground vibrational (ν'') and C-O stretching mode (ν') of ¹³CD₃OH were obtained by Mukhopadhyay *et al.*⁽¹⁷⁾ being $B_r = 0.6427 \text{ cm}^{-1}$, $B_r' = 0.6395 \text{ cm}^{-1}$ and $D_r = D_r' = 0.95 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Using these molecular parameters, equations (1a) and (1b) can be rewritten as

$$\nu_r = \nu_0 - 1.2822J''^2 - 0.0032J''^3 + 1.9 \times 10^{-4}J''^3 \quad (2a)$$

$$\nu_a = \nu_0 + 1.279 + 1.2758J'' - 0.0032J''^2 - 3.8 \times 10^{-4}J''^3 \quad (2b)$$

with the results in cm^{-1} .

The band origin was estimated at 980.384 cm^{-1} by using the proposed assignment for the ¹³CD₃OH transitions in coincidence with the 10P(16) CO₂ pump line, as $P(013,24)$,⁽¹⁷⁾ and equation (2a). This value is in good agreement with the value of 980.365 cm^{-1} directly obtained from the FTIR spectra (Fig. 4), indicating a correct assignment by Mukhopadhyay *et al.*⁽¹⁷⁾ Figure 4 also shows the high frequency side of the Q-branch where, in the region 980.45 and 981.05 cm^{-1} , transitions belonging to the very dense Q-branch are shifted upward by Fermi interactions, as observed in the spectra of CD₃OH.⁽⁸⁾

Using the experimental value of 980.365 cm^{-1} for the band origin and the equations (2a) and (2b), we were able to calculate the frequencies of the *P*(*J*) and *R*(*J*) multiplets. These values are in the second column of Tables 2 and 3, respectively. In the third column, we report the

Table 2. *P* branch

<i>J</i>	$\nu_{\text{obs}}(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{calc}}(\text{cm}^{-1})$	Difference ($\nu_{\text{calc}} - \nu_{\text{obs}}$) (cm^{-1})
3	976.49845	976.49845	0.00000
4	975.18512	975.18916	0.00404
5	973.87424	973.87762	0.00338
6	972.55701	972.56008	0.00307
7	971.23545	971.23112	-0.00433
8	969.90357	969.90892	0.00535
9	968.56739	968.56620	-0.00119
10	967.23113	967.22840	-0.00273
11	965.89113	965.89040	-0.00073
12	964.55109	964.55229	0.00120
13	963.18977	963.18100	-0.00877
14	961.79221	961.81675	0.02454
15	960.41841	960.42757	0.00916
16	959.03838	959.04577	0.00739
17	957.65214	957.65221	0.00007
18	956.25968	956.27526	0.01558
19	954.86103	954.87376	0.01273
20	953.45820	953.46956	0.01136
21	952.04520	952.05747	0.01227
22	950.63003	950.63872	0.00869
23	949.20472	949.21874	0.01402
24	947.77527	947.79335	0.01808
25	946.33969	946.36028	0.02059
26	944.89799	944.92139	0.02340
27	943.45113	943.47799	0.02686
28	941.99934	942.02878	0.02943
29	940.54334	940.57996	0.03262
30	939.07030	939.63658	0.05628

Table 3. *R* branch

<i>J</i>	$\nu_{\text{obs}}(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{calc}}(\text{cm}^{-1})$	Difference ($\nu_{\text{calc}} - \nu_{\text{obs}}$) (cm^{-1})
1	982.91668	982.91714	-0.00046
2	984.18277	984.17546	-0.00731
3	985.44250	985.43645	-0.00605
4	986.69576	986.68827	-0.00749
5	987.94253	987.93385	-0.00868
6	989.18285	989.16881	-0.01404
7	990.41665	990.39864	-0.01794
8	991.64565	991.62669	-0.01896
9	992.86423	992.84256	-0.02167
10	994.07820	994.05362	-0.02458
11	995.28554	995.25857	-0.02697
12	996.48623	996.45671	-0.02952
13	997.68025	997.64654	-0.03371
14	998.86757	998.82997	-0.03760
15	1000.04818	1000.01034	-0.03784
16	1001.22504	1001.17672	-0.04832
17	1002.38913	1002.34935	-0.03978
18	1003.54944	1003.50936	-0.04008
19	1004.70294	1004.66183	-0.04069
20	1005.84960	1005.80735	-0.04225
21	1006.98941	1006.94517	-0.04424
22	1008.12321	1008.07823	-0.04598
23	1009.25101	1009.19223	-0.11014
24	1010.37477	1010.28679	-0.10868
25	1011.49453	1011.39809	-0.12674
26	1012.61041	1012.50481	-0.10013
27	1013.72261	1013.40969	-0.13332
28	1014.83148	1014.51455	-0.14273
29	1015.93832	1015.52034	-0.15308
30	1016.97549	1016.57684	-0.19756

experimental values corresponding to the transition of higher intensity within the multiplet associated to each J , as shown by an arrow in Fig. 3(e). In the fourth column of Tables 2 and 3, we have the difference between the frequencies calculated and observed experimentally, showing a good agreement if we consider the approximations included in equations (2a) and (2b).

Recently, Mukhopadhyay *et al.*⁽¹⁹⁾ have proposed assignments for some ¹³CD₂OH FIR laser lines and IR transitions, which can be compared with our J assignments of the fundamental torsional states ($n = 0$).

For the 10P(8) CO₂ pump line, three FIR laser emissions are known. These lines satisfy the required energy and polarization combination rules of a triade. One of them, the strong 127.0 μm line, is one of the most important FIR laser lines.^(6,20) The proposed assignments⁽¹⁹⁾ were based on several spectroscopic clues and different experimental data,^(6,21) all indicating a correct assignment. The IR pumped transition was assigned in the usual notation (rrK_1J) and (116,18) → (116,17), while the 127.0 μm line as (116,17) → (125,16). Figure 2(e) gives a further indication on the correctness of the proposed assignments. In fact, the coincidence between the CO₂ pump line and the ¹³CD₂OH transition, observed in the FTIR spectrum, shows that this absorption line does not appertain to the nearest strong $n = 0$, $P(19)$ multiplet. But, if we consider that the $n = 1$, $P(19)$ multiplet has lower energy than the corresponding $n = 0$, $P(19)$, then we can also consider that the IR absorption line in coincidence with the 10P(8) CO₂ line belongs to the $n = 1$, $P(18)$ multiplet, in agreement with the proposed assignment.

Assignments were also proposed⁽¹⁹⁾ for two FIR laser lines optically pumped by the 10P(16) CO₂ line. The ¹³CD₂OH IR absorbing transition was assigned as $P(013,24)$. Figure 2(b) and the data of Table 1 give a further indication on the correctness of the proposed assignment, since the frequency of that IR absorption and of the CO₂ pump line is in good agreement with the frequency of the main $n = 0$, $P(24)$ multiplet.

CONCLUSION

Through an analysis of the high resolution Fourier transform spectrum of ¹³CD₂OH in the 10 μm region and using previously known data on IR absorption transitions and FIR laser emissions, we were able to determine the frequency and the total angular momentum quantum number J for the main multiplets of P and R branches of the C-O stretching mode. We have also determined possible coincidences between frequencies of IR transitions of ¹³CD₂OH and waveguide CO₂ laser lines. These IR transitions can be used to generate new FIR laser lines when optically pumped by powerful CO₂ lasers.

Acknowledgements—This work was supported by FAPESP, CNPq, FAP, CAPES (Brazil) and CNR (Italy).

REFERENCES

1. A. Bowden and E. F. Barker, *J. chem. Phys.* **6**, 533 (1939).
2. J. S. Koehler and D. M. Dennison, *Phys. Rev.* **57**, 1006 (1940).
3. T. Y. Chang and T. J. Bridges, *Opt. Commun.* **1**, 423 (1970).
4. M. Inaguchi, G. Moruzzi, K. M. Evenson and D. A. Jennings, *J. appl. Phys.* **66**, R161 (1966).
5. M. Inaguchi, F. Strumia and J. O. Henningens, *Reviews of Infrared and MM Waves* (Edited by K. J. Bunton, M. Inaguchi and F. Strumia), Vol. 2, pp. 105-150, Plenum Press, New York (1984).
6. R. M. Lees and J. G. Baker, *J. chem. Phys.* **48**, 2599 (1968).
7. Y. Y. Kwan and D. M. Dennison, *J. molec. Spectrosc.* **43**, 291 (1972).
8. J. O. Henningens, *Infrared and MM Waves* (Edited by K. J. Bunton), Vol. 5, pp. 29-124, Academic Press, New York (1982).
9. H. M. Pickett, E. A. Cohen, D. E. Brusa and M. M. Schaefer, *J. molec. Spectrosc.* **89**, 542 (1981).
10. G. Moruzzi, F. Strumia, C. Bonetti, B. Carli, F. Menestrina, M. Carloti, G. Di Lorenzo and A. Trombetti, *J. molec. Spectrosc.* **105**, 24 (1984).
11. G. Moruzzi, F. Strumia, P. Carnesecchi, B. Carli and M. Carloti, *Infrared Phys.* **28**, 47 (1989).
12. G. Moruzzi, M. Pravedelli, K. M. Evenson, M. D. Vanick and M. Inaguchi, *Infrared Phys.* **28**, 541 (1989).
13. G. Moruzzi, F. Strumia, P. Carnesecchi, R. M. Lees, I. Mukhopadhyay and J. W. C. Johns, *Infrared Phys.* **28**, 583 (1989).
14. I. Mukhopadhyay, R. M. Lees and J. W. C. Johns, *Int. J. Infrared millimeter Waves*, **9** 1119 (1989).
15. I. Mukhopadhyay, M. Mollabashi, R. M. Lees and J. W. C. Johns, *J. molec. Spectrosc.* **138**, 521 (1989).
16. M. Inaguchi, J. M. Evenson, F. R. Peterson, F. Strumia and E. Vaccaro, *Int. J. Infrared millimeter Waves* **5**, 1289 (1984).

17. I. Mukhopadhyay, R. M. Lees and W. Lewis-Bevan, *Int. J. Infrared millimeter Waves* **9**, 545 (1988).
18. F. C. Cruz, A. Scalabrini and D. Percina, *14th Int. Conf. on Infrared and Millimeter Waves*, Wurzburg, Germany, Conf. Digest, pp. 358-359 (1989).
19. L. C. Bradley, K. L. Soohoo and C. Freed, *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-22**, 234 (1986).
20. N. Ioli, G. Moruzzi and F. Strumia, *Lett. Nuovo Cimento* **28**, 257 (1980).
21. F. Strumia and N. Ioli, *Physics of New Laser Sources* (Edited by N. B. Abraham, F. T. Arecchi, A. Moradian and A. Sona), NATO ASI Series, Vol. 132, Plenum Press, New York (1985).
22. S. Waller and H. Straw, *Spectroscopy*, pp. 99-104, Chapman & Hall, London (1970).
23. N. Ioli, A. Moretti and F. Strumia, *Appl. Phys.* **8**, 48, 305 (1989).

IR and FIR Spectroscopy of ¹³CD₃OH Around the 10P(22) and 10P(24) CO₂ Laser Lines: New FIR Laser Emissions, Frequency Measurements and Assignments

J. C. S. Moraes^{1,*}, A. Scalabrín¹, D. Perera¹, G. Carelli², N. Iob³, A. Moretti², and F. Siremba²

¹ Instituto de Física, UNICAMP, 13.081, Campinas, S.P. Brasil
² Dipartimento di Fisica del Università, I-56100 Pisa, Italy

Received 5 August 1991/Accepted 4 September 1991

Abstract. By using high resolution infrared Fourier transform data on ¹³CD₃OH and the 10P(22) and 10P(24) lines of a waveguide CO₂ laser to optically pump this methanol isotope, eight new FIR laser lines were observed. The frequencies of five laser lines were directly measured by heterodyne detection with already known laser lines. Particularly interesting are the lines pumped by the 10P(24) line, since a triade of emissions could be completely assigned.

PACS: 42.55

Recently, a study on high resolution infrared Fourier transform (IRFT) spectroscopy of ¹³CD₃OH in the 10-μm region was presented [1]. In that work coincidences were pointed out between frequencies of ¹³CD₃OH IR transitions and CO₂ waveguide laser lines. The frequency and the rotational quantum number *J* of the main multiplets (*n* = 0) of the C-O stretching mode *P* and *R* branches were also determined. These results were compared to previously proposed ¹³CD₃OH FIR laser line assignments [2]. In two cases, namely the IR transitions optically pumped by the 10P(8) and 10P(16) CO₂ laser lines, an agreement between the determination of *J* was obtained. That was not the case for the proposed partial assignment [2] of two FIR laser lines optically pumped by the 10P(22) CO₂ laser line [3]. In fact, even though the assignment of the FIR laser lines was performed following correct criteria [2, 4], the frequency of the 10P(22) CO₂ laser line (*ν*_{CO} = 942.38334 cm⁻¹) is not in coincidence with the central frequency of the *P*(28) multiplet of the torsional ground state (*n* = 0) (*ν*_{rot} = 942.02878 cm⁻¹) [1].

To clarify this point and to check predicted coincidences between ¹³CD₃OH IR absorption frequencies and CO₂ laser lines [1], an experimental investigation on optically pumped ¹³CD₃OH FIR laser was carried out. The optical source used was a waveguide CO₂ laser and the pump lines chosen were the 10P(22) and 10P(24).

* Permanent address: Departamento de Física, FEIS/UNESP, 15378-linha Solteira, S.P. Brasil

1 Experimental Results

The proposed partial assignments for the ¹³CD₃OH IR absorbing transitions and FIR laser emissions [2] pumped by the 10P(22) CO₂ laser line [3], are, in the usual notation [4]:

$$(rK, 28) \rightarrow (rK, 27)$$

and

$$(rK, 27) \rightarrow (rK, 26)$$

$$(rK, 27) \rightarrow (rK, 1, 26)$$

respectively. These assignments are in disagreement with the fact that the frequency of the 10P(22) CO₂ pump line is not in coincidence with the frequency of the ¹³CD₃OH *P*(28), *n* = 0, multiplet, as shown in Fig. 1. Also for a possible *n* = 1, *P*(28) transition the pump frequency does not agree, since the expected frequency of this multiplet must be lower than the frequency of *n* = 0, *P*(28) multiplet [2, 1, 5]. As we can see from Fig. 1, the 10P(22) CO₂ laser line has a higher frequency than the *n* = 0, *P*(28) multiplet.

So, we decided to initiate the optical pumping experiment by using the 10P(22) CO₂ laser line. The experimental apparatus consists basically of a CO₂ laser and a FIR Fabry-Perot open cavity, both described in detail elsewhere [6, 7]. The CO₂ laser is a 280 MHz tunable waveguide laser, with output power up to 5 W in cw regime. Nevertheless a long pulse regime of operation was preferred in this work. Peak powers of 10 to 100 W

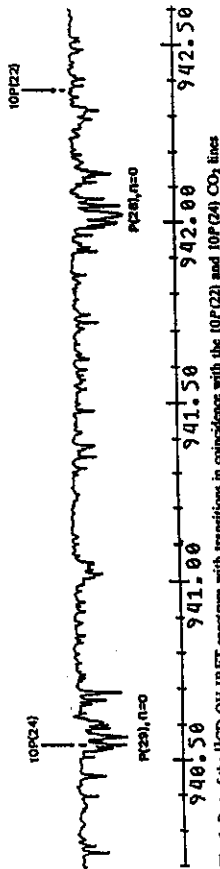


Fig. 1. Part of the ¹³CD₃OH IRFT spectrum with transitions in coincidence with the 10P(22) and 10P(24) CO₂ lines

were available and the power decrease at the end of the tuning range of each line was about 50%. A 100 cm long open Fabry-Perot cavity was used as FIR laser cavity. That is terminated with two gold coated spherical mirrors, 7.5 cm in diameter and 70 cm focal length. One of the mirrors has a 0.2 cm axial hole for the pump input, while the FIR output is obtained from a 45° coupling mirror that can be radially adjusted for maximum output power. The second mirror is mounted on a precision screw to tune the cavity. This design of the cavity allows the observation of short as well as long wavelengths measurements of relative polarization of FIR emission with respect to the CO₂ radiation, and of optoacoustic absorption spectrum from an associated microphone [6].

The frequencies of five FIR laser lines were directly measured by using already known FIR laser lines as a reference. Two independent laser systems [8] (CO₂ pump laser plus a FIR laser) were used for generating the laser line to be measured, and the reference line of known frequency. The two laser radiations were mixed in a MIM W-Ni point contact diode together with a microwave source to bridge the frequency difference.

The ¹³CD₃OH used was 99% enriched in D and 99% enriched in ¹³C. Moreover the optoacoustic absorption signals and the FIR laser lines observed were checked against results obtained with other isotopic methanol species.

By Table 1 of [1] and Fig. 1, we have a ¹³CD₃OH absorbing transition at -98 MHz of the 10P(22) CO₂ laser line center frequency. The linewidth of that absorption (with respect to the baseline) is about 330 MHz (Fig. 1). The ¹³CD₃OH optoacoustic absorption spectra in corre-

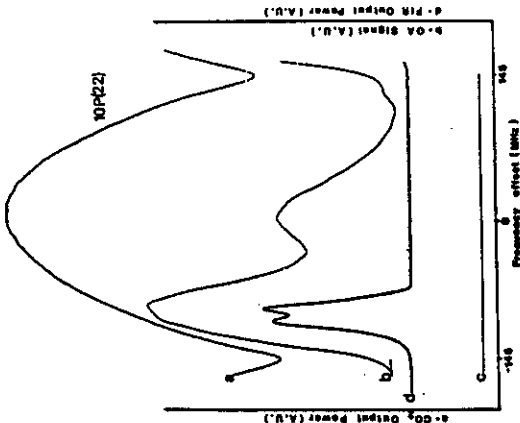


Fig. 2. Optoacoustic spectrum and FIR laser lines in coincidence with the 10P(22) CO₂ line: a CO₂ output power curve, b optoacoustic absorption spectrum, c zero of the optoacoustic absorption signal, d FIR Laser emission and transferred Lamb-dip at $\lambda = 336.9 \mu\text{m}$ (-98 MHz)

Table 1. New FIR laser lines from ¹³CD₃OH

CO ₂ pump line	FIR laser line λ [μm]	Pump offset [MHz]	Rel. pol.	Rel. int.	Pres. [mTorr]	Comm.
10P(22)	336.9	- 98	⊥	M	300	New
10P(24)	314.0	-155	⊥	S	200	New
	260.7	-155	⊥	S	200	New
	118.6	- 28	⊥	M	300	New
	114.25	+ 31	⊥	M	250	[3]
	216.36	+ 31	⊥	M	250	New
	203.91	+ 49	⊥	S	200	New
	227.88	+ 49	⊥	S	200	New
	280.28	+ 49	⊥	S	200	New
	510.0	+ 99	⊥	W	130	New

Two strong ¹³CD₃OH absorbing transitions with frequencies within possible waveguide CO₂ laser gainwidth were presented in [1]. One at -185 MHz and another at +116 MHz with respect to the 10P(24) CO₂ laser center frequency, as shown in Fig. 1. As the linewidth of these absorptions are about 4.50 MHz and they partially overlap, absorption signals through the whole waveguide CO₂ laser gain curve are foreseen. In fact, when ¹³CD₃OH is optically pumped a broad and strong optoacoustic spectrum is observed in correspondence to the 10P(24) CO₂ laser line (Fig. 3). At least three different absorptions can be identified by this Doppler broadened optoacoustic spectrum: at -135 MHz, -9 MHz and at +101 MHz. The last one being in good agreement, with the absorption offset of +116 MHz observed in the IRFT spectrum (Fig. 1). We note also, that the intensity of this absorption is higher than the central one. The absorption on the negative side of the CO₂ laser gain curve could, probably, be the initial part of the absorption at -185 MHz observed in the IRFT spectrum. This was confirmed by using an efficient acousto-optic modulator to shift the CO₂ laser gain curve by -90 MHz [11].

By performing a careful search of FIR laser lines with this CO₂ pump, interesting results were reached. Five new FIR laser lines with pump offset outside of the frequency tunability of conventional CO₂ laser lines (70 MHz) were obtained. At the end of the negative CO₂ laser gain curve a weak new line of $\lambda = 280.7 \mu\text{m}$, relative polarization \parallel , was found (Fig. 3a). Using the acousto-optic modulator to down shift to CO₂ laser gain curve, a second FIR laser line of $\lambda = 214.0 \mu\text{m}$, relative polarization \parallel was observed. The pump offset, determined through the transferred Lamb-dip technique [9], was -155 MHz, and both lines in this situation can be considered of strong intensity. At +99 MHz were observed three new lines, two considered strong, wavelength $\lambda = 227.88 \mu\text{m}$ and $\lambda = 280.28 \mu\text{m}$, both with relative polarization parallel. The third line of $\lambda = 510.0 \mu\text{m}$ relative polarization perpendicular (L), of medium intensity. Also in this case the offsets were determined through the transferred Lamb-dip technique. With central offset, we observe at -29 MHz a new line of $\lambda = 118.6 \mu\text{m}$, medium and polarization \parallel . Surprisingly, associated to the +21 MHz absorption we could observe the two known lines, of $\lambda = 124.25 \mu\text{m}$ and $\lambda = 290.91 \mu\text{m}$ previously attributed to be pumped by the 10P(22) CO₂ laser line [3]. With renewed interest, a third and new FIR laser line was observed with the same +21 MHz pump offset. That line, has $\lambda = 216.36 \mu\text{m}$, relative polarization perpendicular and medium intensity. This third line, to-

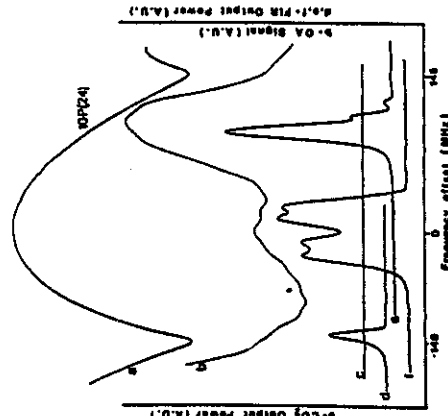


Fig. 3. Optoacoustic spectrum and FIR laser lines in correspondence to the 10P(24) CO₂ laser line. (a) CO₂ output power curve, (b) optoacoustic absorption spectrum. e Zero of the optoacoustic absorption signal, f FIR Laser emission and transferred Lamb-dip at $\lambda = 214.0 \mu\text{m}$ and $280.7 \mu\text{m}$ (-155 MHz); e at $\lambda = 227.88 \mu\text{m}$, $280.28 \mu\text{m}$, and $510.0 \mu\text{m}$ (+99 MHz); e at $\lambda = 124.25 \mu\text{m}$, $216.36 \mu\text{m}$, and $290.91 \mu\text{m}$ (+21 MHz) and $118.6 \mu\text{m}$ (-29 MHz)

spontaneous to the 10P(22) CO₂ laser gain curve, obtained in the FIR laser cavity is shown in Fig. 2. Two absorbing transitions can be clearly identified: one strong at -98 MHz, in excellent agreement with the IRFT spectrum, and another at -4 MHz. By optical pumping of these absorptions, we were able to observe a new FIR laser line with wavelength $\lambda = 336.9 \mu\text{m}$, relative polarization parallel (L) and pump offset -98 MHz. This offset, obtained through the transferred Lamb-dip technique [9], is in exact coincidence with that measured by the optoacoustic spectrum. The FIR laser line, shown in Fig. 2d, can be considered of medium intensity by following the criteria described in reference [10]. On the other hand, we were not able to observe the previously reported 124.3 μm and 291.0 μm lines [3]. With an increased doubt about these lines and their pump, we decided also to pump the ¹³CD₃OH by using the 10P(24) CO₂ laser line.

Table 2. Measured frequencies of the ¹³CD₃OH molecular laser lines

Pump line	λ [μm]	Meas. freq. [MHz]	Error [MHz]	Ref. mod.	Ref. pump	Ref. freq. [MHz]
10P(24)	124.25	2412.574	0.3	CH ₃ DOH	10P(24)	2409.2933
	216.36	1383.6457	0.3	CH ₃ OD	9R(4)	1391.6721
	290.91	1026.5556	0.3	CH ₃ F	9R(5)	1042.1504
	227.88	1315.9948	0.3	CD ₃ OD	10R(10)	1316.8387
	280.28	1099.6149	0.3	CD ₃ O	10P(10)	1076.8423

gether with the other two old lines, satisfies polarization and energy rules of a triad of emission [4]. Figures 3d-f show the TLD signals in the output power of FIR laser lines corresponding to four different IR transitions pumped by the 10P(24) CO₂ laser line. The frequency of these three lines at +21 MHz and of the two strong lines at +99 MHz were measured, with an estimated precision of 300 kHz [8]. As the frequency measurements of the 124.25 μm and 216.36 μm lines are basically the same as reported in [12], we conclude that they were very likely one involving an excited torsional state.

On the other hand, the proposed $J = 28$ for the common upper level of the FIR laser lines with -155 MHz and +99 MHz pump offset, is in agreement with the fact that these strong IR transitions appertain to the main ($n = 0$) P(29) multiplet of the ¹³CD₃OH C-O stretching mode (Fig. 1), reflected in the higher intensity of the optoacoustic signal of this absorption with respect to the central one (Fig. 3b). Also in these cases the polarization selection rule is satisfied.

3 Conclusion

In this work we have presented eight new ¹³CD₃OH FIR laser lines optically pumped by the 10P(22) and 10P(24) CO₂ laser lines. Using data on IRFT spectroscopy [1] and on an experimental investigation on optically pumped ¹³CD₃OH FIR laser, we could observe a wrong attribution of the pump line, associated to reported FIR laser lines [3]. The frequencies of five FIR laser lines were measured and new assignments are proposed to eight FIR laser lines, all based on a computed spectrum, evaluated by diagonalizing a molecular Hamiltonian based on the Kwan-Denison model [14]. For this we have used reported ¹³CD₃OH molecular parameters [2].

Work supported by: CNPq, FAPESP, CAPES, FAPESP - Brasil, CNR - Italy

References

- J.C.S. Moraes, A. Sobrinho, D. Pereira, G. DiLorenzo, L. Farias, Infrared Phys. 31, 4, 365 (1991)
- Mukhopadhyay, P.M. Lee, W. Lewis-Brown, Int'l J. Infrared Millimeter Waves 3, 345 (1984)

Table 3. Proposed assignments of ¹³CD₃OH FIR laser lines

CO ₂ pump line	IR absorp.	FIR laser transition	FIR laser line ν [cm^{-1}]	Calc. FIR laser line ν [cm^{-1}]
10P(24) + 21 MHz	P(118,28)	(118,27) - (118,26)	34,3750	34,4074
		-(177,27)	44,2202	45,9585
		-(177,26)	80,4809	80,2402
10P(24) + 99 MHz	P(021,29)	(021,28) - (021,27)	35,6785	35,5675
		-(030,27)	43,8835	44,0013
10P(24) - 155 MHz	P(023,29)	(023,28) - (023,27)	35,63	35,6701
		-(032,27)	46,73	45,8863
10P(22) - 98 MHz	P(121,27)	(121,26) - (130,25)	29,68	29,8001

3. M. Inagasio, K.M. Ewanson, F.R. Peterson, F. Strumia, F.C.C. Vasconcelos; *Int. J. Infrared Millimeter Waves* 5, 1269 (1984)
4. J.O. Hoegsberg; *In Infrared and Millimeter Waves*, Vol. 5, ed. by K.J. Rautava, Academic, New York, 1982, pp. 29, 126
5. F. Michels; *Phys. R.M. Lee, W. Lewis-Rosen, J.W.C. Johns, F. Strumia, G. Moruzzi*; *Int. J. Infrared Millimeter Waves* 8, 1487 (1987)
6. E.M. Talam, J.C.S. Moraes, A. Scalabrin, D. Pereira, A. Moretti, F. Strumia; *Appl. Phys. B* 52, 36 (1991)
7. D. Pereira, C.A. Ferrari, A. Scalabrin; *Int. J. Infrared Millimeter Waves* 7, 1261 (1986)
8. M. Inagasio, N. Ioli, A. Moretti, F. Strumia, F. D'Amato; *Appl. Phys. B* 40, 165 (1986)
9. M. Inagasio, A. Moretti, F. Strumia; *Opt. Comm.* 30, 355 (1979)
10. G. Caralli, N. Ioli, A. Moretti, D. Pereira, F. Strumia; *Appl. Phys. B* 44, 111 (1987)
11. G. Caralli, N. Ioli, A. Moretti, G. Moruzzi, D. Pereira, F. Strumia; *Int. J. Infrared Millimeter Waves (submitted)*
12. E.C.C. Vasconcelos, K.M. Ewanson; *Int. J. Infrared Millimeter Waves* 4, 1157 (1985)
13. M. Inagasio, G. Moruzzi, K.M. Ewanson, D.A. Jennings; *J. Appl. Phys.* 68, R. 161 (1986)
14. Y.Y. Kwai, D.M. Dennison; *J. Mol. Spectroscopy* 43, 291 (1972)

SPECTROSCOPY OF THE EXCITED C-O STRETCHING Q BRANCH OF ¹³CD₃OH: MEASUREMENT AND ASSIGNMENT OF NEW FIR LASER LINES

J. C. S. MORAES,¹* A. SCALABRIN,¹ D. PEREIRA,¹ G. CARELLI,² N. IOLI,²
A. MORETTI² and F. STRUDWIG²

¹Instituto de Física, UNICAMP, 13.061 Campinas, S.P., Brazil and ²Dipartimento di Fisica
dell'Università and CNR, 56126 Pisa, Italy

(Received 17 September 1991)

Abstract—The Q branch of the C-O stretching fundamental band of ¹³CD₃OH has been investigated. Starting from a high resolution ($4 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$) infrared Fourier transform spectrum and using a waveguide CO₂ laser of 300 MHz tunability and an acousto-optic modulator for an extension of ± 90 MHz, 31 new FIR laser lines have been observed. The related absorptions have been measured by means of optoacoustic detection. The frequency of one new FIR laser line was also measured. Eight tentative assignments are proposed for the IR absorption and FIR laser emissions.

INTRODUCTION

Recently some results of a systematic investigation about the vibrational C-O stretching band of ¹³CD₃OH have been presented.^(1,2) In Ref. (1), the analysis of a high resolution Infrared Fourier Transform (IRFT) spectrum was used to determine the J quantum number of the P and R branches of the C-O stretching mode and to point out coincidences between IR absorbing transitions and CO₂ laser lines. In Ref. (2), some new FIR laser lines were observed, frequency measurements reported and new FIR laser line assignments proposed.

In the present work we have studied the part of the IRFT spectrum that refers to the Q branch of ¹³CD₃OH. This crowded spectral region presents strong absorption transitions in good coincidence with the 10R(22), 10R(24) and 10R(26) CO₂ laser pump lines.^(1,2) The pump laser used here was a waveguide (WG) CO₂ laser with a frequency tunability of about 300 MHz around the central frequency of each CO₂ line.⁽³⁾ Moreover a tunability extension of ± 90 MHz was provided by the insertion of an acousto-optic modulator on the laser beam.⁽⁴⁾ This tunability extension increases the number of coincidences with absorption transitions and, consequently, the possible number of FIR emissions. In this way we could discover 20 new laser lines with pump offset outside the tuning range of a conventional CO₂ laser (70 MHz). The absorption spectrum of the molecule related to the CO₂ laser gain curve was obtained by optoacoustic (OA) detection using a microphone placed in the FIR laser cavity itself. Owing to the better resolution of the OA spectrometer we have observed more absorptions than those obtained by FT spectroscopy.

EXPERIMENTAL APPARATUS

The experimental apparatus used to search for new FIR laser lines is the same as that used with success in Ref. (3). It consists, basically, of a Fabry-Perot cavity with its gain cell pumped by a tunable CO₂ WG laser of 300 MHz tunability, operating in long pulse regime. Peak powers of 10–100 W were available and the power decrease at the end of the tuning range of each line was about 50%.

*Permanent address: Departamento de Ciências, FEIS-UNESP.

A further significant extension of 180 MHz of the frequency tunability of this CO₂ WG laser was obtained by inserting an efficient acousto-optic modulator on the CO₂ laser beam. This modulator reproduces the whole longitudinal mode up- or down-shifted by 90 MHz when the CO₂ laser is tuned. More details are given in Ref. (4).

Measurements of wavelength, relative polarization, intensity, optimum pressure of operation and pump offset (by the Transferred Lamb-Dip (TLD) technique) were performed for all the new FIR laser lines.

The Fabry-Perot open cavity FIR laser is equipped with an internal microphone allowing the determination of Doppler broadened OA absorption, which is important for finding coincidences between CO₂ laser emissions and ¹³CD₃OH absorption lines.

For the frequency measurement, two independent laser systems (CO₂ pump laser plus FIR laser) were used for generating: the FIR laser line of unknown frequency and the reference FIR line of known frequency. The two FIR laser beams were focused and mixed in a MIM W-Ni point contact diode, together with a microwave source to bridge the frequency difference. The detailed description of the method is given in Refs (5, 6).

EXPERIMENTAL RESULTS

The search for new FIR laser lines was preliminarily based on two kinds of data: the absorption spectra obtained from FT spectroscopy,⁽⁵⁾ and the OA signals obtained from the FIR cavity itself. Figure 1 shows part of the FT spectrum related to the C-O stretching Q branch of ¹³CD₃OH presenting coincidences with the 10R(22), 10R(24), 10R(26) and 10R(28) CO₂ laser lines. The offsets of these absorption transitions with respect to the CO₂ laser center frequencies are listed in the second column of Table 1. The third column reports the linewidth of the FT absorption, measured at the baseline of the experimental spectrum. In the fourth column we report the OA absorption offsets. Five of these absorptions were observed by using the acousto-optic modulator. The fifth column shows the relative intensities of the OA absorptions normalized with respect to the higher absorption signal at +106 MHz, corresponding to the 10R(24) pump line. In the last column the total number of observed FIR laser lines is given.

In the high frequency part of the C-O stretch Q branch spectrum (from 980.4 to 981.0 cm^{-1} of Fig. 1) we observe a number of transitions, probably belonging to the very dense Q branch, that are frequency shifted upward by Fermi resonance,⁽⁶⁾ as observed in the spectrum of CD₃OH.⁽⁷⁾ Particularly interesting is the strong absorption line near 980.9 cm^{-1} that is +207 MHz far from the 10R(28) CO₂ pump line. With the ± 150 Hz tunability of the WG laser it was impossible to reach it, but by using the acousto-optic modulator, we were able to observe this strong absorption, and to find a new FIR laser line. The OA absorption offset was measured to be about +175 MHz, while the more precise TLD measurement on the FIR line gave an offset of +182 MHz.

In Fig. 2(a) we report part of the FT ¹³CD₃OH spectrum around the 10R(26) CO₂ laser line. Two transitions have good coincidences, one at about -39 MHz (marked with a dot) and another at +284 MHz (marked with an asterisk). In Fig. 2(b), trace 1 shows the 300 MHz tunability power tuning curve of the CO₂ WG laser around the central frequency of the 10R(26) line. Trace 2 shows the corresponding OA absorption spectrum, whose zero is represented by trace 3. Four FIR laser lines were observed in correspondence to three different offsets (traces 4–6) measured through the TLD. Figure 3(a), traces 1 and 2 show, respectively, the output power tuning curve of the 10R(26) CO₂ line down-shifted by -90 MHz, and the corresponding OA absorption spectrum. One new FIR laser line (marked with an asterisk in trace 4) was observed at -159 MHz. The other emission in trace 4 (marked with a dot) is the same as Fig. 2 trace 4. In Fig. 3(b), traces 1 and 2 are, respectively, the output power tuning curve of the 10R(26) CO₂ line up-shifted by +90 MHz, and the corresponding OA absorption spectrum. Three new FIR laser lines were observed at +184 MHz.

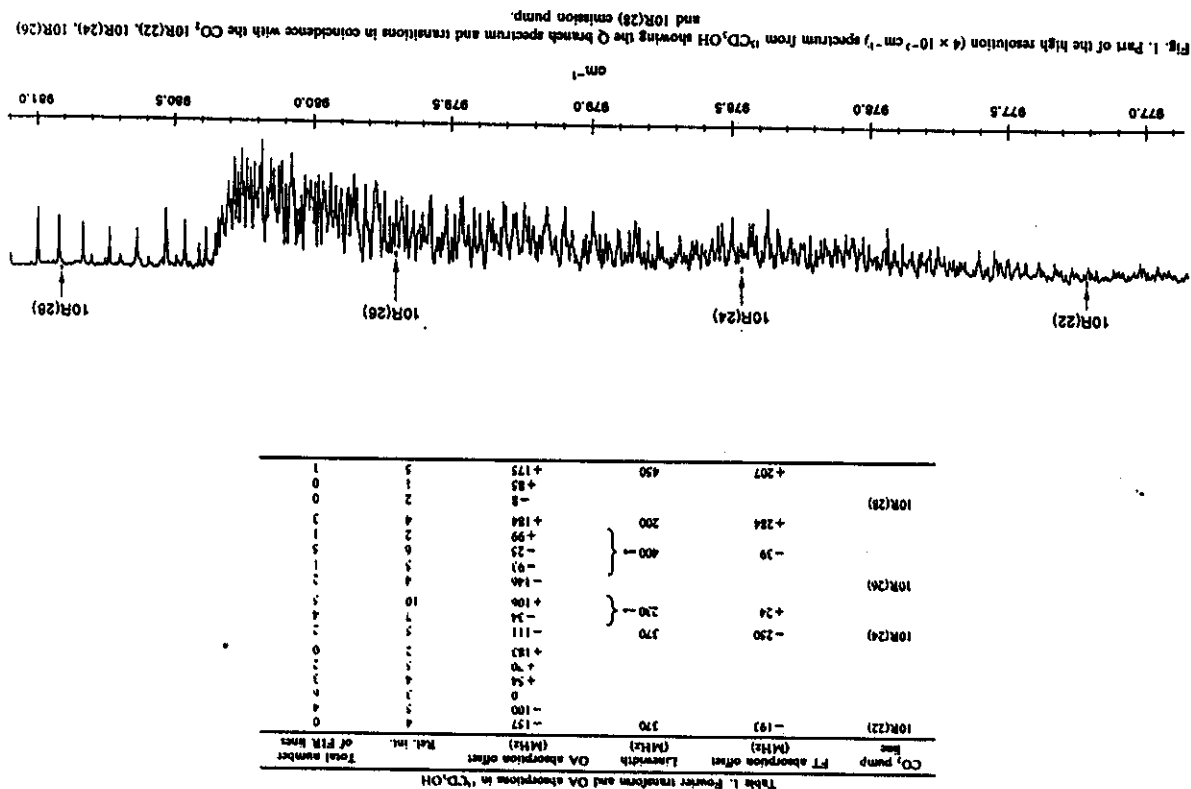


Table 1. Fourier transform and OA absorptions in ¹³CD₃OH

CO ₂ pump line	FT absorption offset (MHz)	Line width (MHz)	OA absorption offset (MHz)	Rel. int.	Total number of FIR lines
10R(22)	-193	370	-157	4	0
10R(24)	-250	370	-111	2	0
10R(26)	+24	230	-34	10	5
10R(28)	+39	400	-93	4	2
			-146	5	1
			-23	6	5
			+99	2	1
			+184	4	3
			-8	2	0
			+85	1	0
			+175	5	1

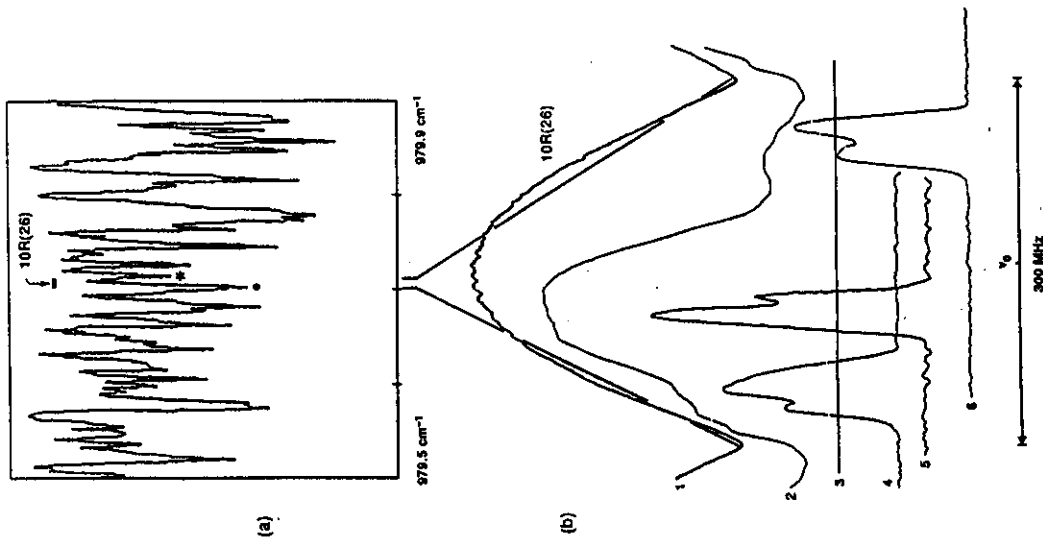


Fig. 2. (a) Continuous FT absorption spectrum of ¹³CD₃OH around the CO₂ 10R(26) laser line. (b) OA spectrum and FIR laser lines corresponding to the CO₂ 10R(26) pump line: trace 1—CO₂ output power curve, frequency tuning 300 MHz; trace 2 and 3—OA absorption spectrum and its zero, respectively; traces 4 to 7—FIR laser emission and TLD observed.

Table 2. Summary of the new $^{13}\text{CD}_2\text{OH}$ FIR laser lines observed

CO ₂ pump line	FIR			Rel. int. (MHz)
	wavelength (μm)	Pressure (mT)	pol.	
10R(22)	146.5	190	W	-135
	81.8	180	M	-126
	191.3	200	W	-100
	129.9	200	W	-100
	84.4	330	W	-39
	86.5	180	W	-24
	257.4	180	W	+25
	462.6	150	W	+60
	437.8	150	W	+60
	150.7	200	W	+60
10R(24)	83.0	200	W	+74
	101.8	220	M	+74
	140.4	180	M	-107
	128.9	250	M	-107
	42.4	120	S	-10
	126.1	170	W	+40
	90.3	130	W	+40
	152.9	170	S	+100
	286.6	170	W	+100
	178.4	130	S	+126
10R(26)	377.5	180	W	+126
	367.3	180	M	+126
	330.6	190	M	-159
	162.7	140	VS	-110
	316.19	140	S	-35
	415.2	140	M	-25
	412.2	150	W	+98
	246.6	90	M	+184
	447.0	90	M	+184
	560.3	90	M	+184
10R(28)	244.5	130	S	+182

We only consider cases where at least two FIR emissions could be associated with a given pump line, verifying that the assignments were consistent with the polarization and energy selection rules. The three FIR laser lines associated with the 10R(24) CO₂ laser line, at +126 MHz satisfy polarization rules and energy considerations of a triad of emissions, obeying the selection rules $\Delta(J, K) = (-1, 0)$, $\Delta(J, K) = (0, -1)$ and $\Delta(J, K) = (-1, -1)$. The same is true for the three lines associated with the 10R(26) CO₂ laser line, at +184 MHz. Table 4 summarizes all the proposed assignments.

Table 3. Summary of measured frequency of the $^{13}\text{CD}_2\text{OH}$ FIR laser line

CO ₂ pump line	$^{13}\text{CD}_2\text{OH}$ laser line			Reference line
	Measured frequency (GHz)	Reference frequency (GHz)	Δf (GHz)	
10R(26)	316.19	92.2039	4.0623	CO ₂ pump line 10R(10)

Table 4. Proposed assignments of $^{13}\text{CD}_2\text{OH}$ FIR laser lines

CO ₂ pump line	J	Rel. absorp. Pol.	IR transition	FIR laser		Rel. int. (cm ⁻¹)
				Rel. absorp. Pol.	Frequency (cm ⁻¹)	
10R(24)	367.3	1	(019, 24)	(022, 24)	27.23	37.40
	377.5	1	(019, 24)	(019, 23)	54.53	50.40
	174.4	1	(136, 24)	(019, 23)	57.63	58.08
	286.6	1	(136, 24)	(136, 24)	34.89	34.90
10R(26)	377.5	1	(018, 14)	(136, 24)	127.23	65.40
	560.3	1	(018, 14)	(136, 23)	17.85	17.86
10R(28)	447.0	1	(018, 14)	(018, 14)	22.37	22.43
	244.5	1	(018, 14)	(027, 13)	49.23	49.30

*Not observed line.

Some further comments for the other pump lines:

10R(22): this is a very interesting pump line for $^{13}\text{CD}_2\text{OH}$, since we were able to find 12 new FIR laser lines at 8 different pump offsets. We observe a broad and strong OA absorption with maxima at -100 , 0 , $+54$ and $+70$ MHz. By means of the acousto-optic modulator two more absorptions were observed at -157 and $+184$ MHz, but no FIR laser action. Three FIR laser lines were previously known,¹⁰ at -8 and $+14$ Hz.

10R(24): the OA spectrum shows, again, a broad and strong absorption with three peaks at -111 , -34 and $+106$ MHz. Only one FIR laser line was previously known at $+12$ MHz.¹⁰ We were able to observe 10 new FIR laser lines, associated with 5 different pump offsets.

As a consequence of our investigation, 31 new FIR laser lines were discovered. The measured wavelength (with an estimated precision of $0.5 \mu\text{m}$), polarization relative to that of the pump line (1 for parallel, \perp for perpendicular), intensity, optimum working pressures, and pump offsets for all lines, are described in Table 2. The frequency of one new laser line was also measured and is reported in Table 3. The precision of this measurement is estimated to be ± 300 kHz; however, the absolute accuracy must also include the errors of the reference laser line as discussed in Ref. (9).

PROPOSED ASSIGNMENTS

The assignments were performed by a direct comparison between the measured laser lines wavenumbers and those of a computed $^{13}\text{CD}_2\text{OH}$ spectrum. This spectrum was calculated by diagonalizing a molecular Hamiltonian which is essentially based on the theoretical model of Kwan-Dennisson.¹⁶ The molecular parameters used are the same as proposed in Ref. (11).

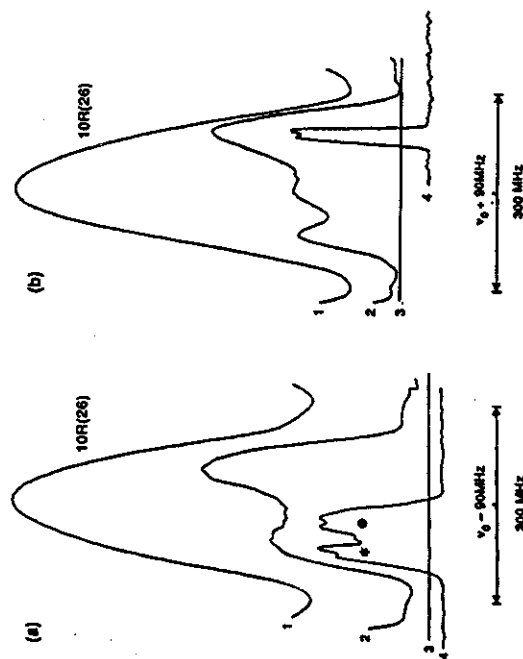


Fig. 3. The OA spectrum and FIR laser lines corresponding to the CO₂ 10R(26) pump line frequency shifted of (a) -90 and (b) $+90$ MHz.

CONCLUSION

A high resolution infrared Fourier transform spectrum from $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ was used to search for generating new FIR laser lines and assignments. We have found 31 new FIR laser transitions of the C-O stretching Q branch, 5 of which were obtained through the use of an acoustooptic modulator associated with the WG CO₂ laser. Several absorption transitions were observed by OA detection. Tentative assignments for 8 new FIR laser emissions are also proposed, and the frequency of one new line measured.

Acknowledgements—This work was supported by CNPq, FAPESP, FAEP-Brazil and CNR-Italia.

REFERENCES

1. J. C. S. Moraes, A. Scalabrín, D. Pereira, G. Di Lorenzo and L. Fusina, *Infrared Phys.* **31**, 365 (1991).
2. J. C. S. Moraes, A. Scalabrín, D. Pereira, G. Carelli, N. Ioli, A. Moretti and F. Strumia, *Appl. Phys. B*, Submitted.
3. E. M. Telles, J. C. S. Moraes, A. Scalabrín, D. Pereira, A. Moretti and F. Strumia, *Appl. Phys. B* **52**, 36 (1991).
4. G. Carelli, N. Ioli, A. Moretti, G. Moruzzi, D. Pereira and F. Strumia, *Int. J. Infrared Millimeter Waves* **12**, 449 (1991).
5. M. Iaguccio, N. Ioli, A. Moretti, F. Strumia and F. D'Alonzo, *Appl. Phys. B* **40**, 165 (1986).
6. G. Carelli, N. Ioli, A. Moretti, D. Pereira and F. Strumia, *Appl. Phys. B* **45**, 97 (1988).
7. I. Makhopadhyay, M. Mollabashi, R. M. Lees and J. W. C. Johns, *J. molec. Spectrosc.* **138**, 521 (1989).
8. M. Iaguccio, K. M. Evenson, F. R. Peterson, F. Strumia and E. C. C. Vasconcelos, *Int. J. Infrared Millimeter Waves* **5**, 1289 (1984).
9. M. Iaguccio, G. Moruzzi, K. M. Evenson and D. A. Jennings, *J. opt. Phys.* **60**, R161 (1986).
10. Y. Y. Kwan and D. M. Dennison, *J. Molec. Spectrosc.* **43**, 291 (1972).
11. I. Makhopadhyay, R. M. Lees and W. Lewis-Bevan, *Int. J. Infrared Millimeter Waves* **9**, 545 (1988).

NEW FIR LASER LINES AND FREQUENCY
MEASUREMENTS FROM OPTICALLY PUMPED
 $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ ³

J. C. S. Moraes,^{1,4} E. M. Telles,¹ F. C. Cruz,¹
A. Scalabrin,¹ D. Pereira,¹ C. Garelli,²
N. Ioli,² A. Moretti,² and F. Strumia,²

¹*Instituto de Física - Unicamp
13081 - Campinas, S.P., Brasil*

²*Dipartimento di Fisica dell'Università and CNR
56126 - Pisa, Italia*

Received September 17, 1991

ABSTRACT

We report the discovery of 57 new fir laser lines from $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ molecule optically pumped by a waveguide CO_2 laser of 300 MHz tunability. For all lines, precise frequency offset measurements between the CO_2 line center and the center of the absorbing $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ line were performed using the transferred Lamb-Dip technique. We have also measured directly the frequency of seven FIR laser lines by heterodyning with already known laser lines. We present a complete list of all known laser lines (134) and frequency measurements (24) for this molecule.

³ Work supported by CNPq, FAPESP, FAEP-Brasil, and CNR-Italia

⁴ Permanent address: Departamento de Ciencias, FEIS- UNESP

INTRODUCTION

Methanol (CH_3OH) and its isotopic varieties are the best media for optically pumped FIR laser, with more than 1500 lasing lines between 19 μm and 3 mm. The basic reasons for this are: i) the excellent overlapping of the absorption C-O stretch vibrational mode of these molecules with the CO_2 laser lines; ii) the presence of one internal rotational degree of freedom; iii) the high permanent electric dipole moment components both parallel (0.9 D), and perpendicular (1.4 D) to the axis of symmetry. Besides the efficiency and the very large number of laser emissions, the interest for these molecules as laser medium is motivated by the richness of short wavelength laser lines, below 150 μm [1,2].

The $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ isotope was first optically pumped by M. Inguscio et al. [3], using a waveguide CO_2 laser of 150 MHz tunability. After that work, only two new FIR laser lines were reported [4,5]. Recently we have begun a systematic investigation on the C-O stretch vibrational band of this molecule [6] and we found 39 new FIR laser lines by using as a pump source a 300 MHz tunable waveguide (WG) CO_2 laser [7,8]. In the present work, we report 57 additional FIR laser lines from this molecule and the frequency measurements for 7 of these lines.

EXPERIMENTAL APPARATUS

We used the same experimental apparatus of reference [9] for the search of new FIR laser lines. It has a Fabry-Perot laser cavity pumped by a waveguide (WG) CO_2 laser of 300 MHz tunability, and operating in the long pulse regime. Peak power of 10-100 W was available, and the power decrease at the end of the tuning range of each line was about 50% with respect to the line center. The Fabry-Perot cavity is 100 cm long with two gold coated spherical mirrors, 7.5 cm in diameter and 70 cm in focal length. One mirror has a 0.2 cm axial hole for the input pump, while the second mirror is mounted on a precision screw to tune the cavity. The FIR output is obtained by using a small mirror at 45° , that can be radially adjusted for maximum output power. This design of the cavity allows the observation of either short and long wavelengths, and the measurements of the relative

polarization of FIR emission with respect to the CO_2 radiation. Furthermore the FIR cavity has an internal microphone allowing to observe the Doppler broadened optoacoustic absorption, important for finding coincidences between CO_2 laser emissions and $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ absorption lines.

We measured the wavelength, relative polarization, intensity, optimum operating pressure, and offset (by Transferred Lamb-Dip technique) for all the new FIR laser lines.

The frequency was measured by using two independent laser systems (CO_2 pump laser plus a FIR laser) for generating the FIR laser line of unknown frequency and the reference FIR line of known frequency. The two laser beams were focalised and mixed in a MIM W-Ni point contact diode together with a microwave source to bridge the frequency difference. This method is described in detail in reference [10].

RESULTS

The search for new lines was based on two kinds of data: 1- the absorption spectra obtained with high resolution ($4 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$) Fourier Transform Spectrometer [6] and; 2- the optoacoustic spectra obtained from the FIR cavity itself.

In this work we have found 57 new FIR laser lines with wavelengths between 50 to 711.2 μm . Table I summarizes all the lines known up to now, arranged according to the CO_2 pump lines. In this table, we report also all the other known FIR laser lines of this molecule. The precision of our wavelength measurements is of the order $\pm 0.5 \mu\text{m}$. The intensities of the lines are denoted by Very Strong (VS), Strong (S), Medium (M) and Weak (W). The pump offset measurements of all laser lines were performed through the transferred Lamb-Dip technique [11].

Table I. Far Infrared Laser Lines From $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$

Pump Line	λ FIR (μm)	Rel. Pol.	Press (mTorr)	Rel. Int.	Offset (MHz)	Comm.
10P(44)	192.6	//	200	W	+20	new

10P(42)	75.7	//	200	W	-49	new
	119.01	//	140	S	+5	ref.3
	148.3	⊥	150	S	+5	ref.3
	187.2	⊥	150	M	+5	new
	604.9	//	150	M	+5	new
10P(40)	393.3	⊥	120	W	-57	new
	280.0	//	120	W	+72	new
	200.4	⊥	250	S	+130	new
	205.4	//	250	S	+130	new
10P(36)	225.1	⊥	180	M	-38	new
10P(34)	149.6	⊥	200	M	-119	new
	125.3	⊥	150	W	+17	new
	145.4	//	200	M	+100	new
	241.6	⊥	200	S	+100	new
10P(30)	255.7	//	180	M	-61	new
10P(26)	281.7	//	180	VW	+84	new
10P(24)	214.0	//	200	S	-155	ref.7
	280.7	//	200	S	-155	ref.7
	118.6	//	300	M	-29	ref.7
	124.25	//	250	M	+21	ref.3
	216.36	⊥	250	M	+21	ref.7
	290.91	//	250	S	+21	ref.3
	227.88	//	200	S	+99	ref.7
	280.28	//	200	S	+99	ref.7
10P(22)	510.0	⊥	130	M	+99	ref.7
10P(16)	336.9	//	300	M	-98	ref.7
	340.62	//	120	S	-17	ref.3
10P(14)	333.26	//	120	VS	-15	ref.3
	56.0	//	200	W	-88	new
	112.3	//	150	W	+80	new
	162.2	⊥	150	M	+80	new
	414.6	//	150	W	+105	new
10P(12)	133.9	//	200	S	-55	new
	146.4	//	200	S	-55	new
	70.0	//	150	W	+108	new
	84.7	⊥	150	W	+108	new

10P(10)	127.2	⊥	200	W	-115	new
	142.0	⊥	150	W	-67	new
	53.4	//	170	M	+56	new
	72.1	⊥	190	W	+73	new
	87.0	//	190	M	+73	new
	87.0	//	170	M	+84	new
	151.6	⊥	180	M	+136	new
10P(8)	128.3	//	150	W	-101	new
	127.02	//	230	VVS	0	ref.3
	175.3	⊥	30		0	ref.5
	462.8	//		W	0	ref.3
	80.8	//	150	W	+116	new
10R(6)	= 50.	⊥		M		new
10R(8)	281.39	//	150	VS	+40	new
10R(10)	71.7	⊥	300	VS	-63	new
	67.6	⊥	300	M	-5	new
	145.7	//	180	M	+40	new
	327.28	//	150	S	+40	new
	91.0	⊥	220	VS	+107	new
10R(12)	67.8			M		ref.3
10R(20)	73.47	⊥	180	M	+16	ref.3
10R(22)	144.5	//	190	W	-135	ref.8
	81.8	//	180	M	-126	ref.8
	129.9	//	200	W	-100	ref.8
	193.3	//	200	W	-100	ref.8
	84.4	//	320	W	-39	ref.8
	86.5	//	180	W	-24	ref.8
	84.41	⊥	200	S	-8	ref.3
	127.66	⊥	200	W	+14	ref.3
	257.4	⊥	180	W	+25	ref.8
	150.7	⊥	200	W	+60	ref.8
	37.0	//	150	W	+60	ref.8
	462.6	//	150	W	+60	ref.8
	83.0	//	220	M	+74	ref.8
	101.8	⊥	220	M	+74	ref.8

10R(24)	110.0	//	250	W	ref.3	9P(28)	69.7	⊥	150	M	-91	new
	128.9	⊥	250	M	-107		77.9	//	150	M	-91	new
	140.4	//	180	M	-107		70.1	⊥	70	M	-65	new
	62.4	⊥	120	S	-10		78.1	//	70	M	-65	new
	128.1	//	170	W	-10	9P(30)	87.0	//	180	S	-43	new
	145.56	⊥	180	M	+12	9P(32)	419.39	//	100	S	+77	new
	90.3	⊥	130	W	+40		711.20	⊥	100	S	+77	new
	152.9	⊥	170	S	+100	9P(34)	399.8	//	100	M		ref.3
	286.6	//	170	W	+100	9P(38)	156.	//	50	M	-95	ref.4
	173.4	⊥	130	S	+126	9P(48)	133.0	//	70	W		new
	327.5	⊥	180	W	+126	9R(40)	177.6	//	180	W		ref.3
	367.3	//	180	M	+126	9R(38)	151.	//	200	W		ref.3
10R(26)	330.0	⊥	190	M	-159		387.2	//	140	M		ref.3
	169.7	⊥	140	VS	-110	9R(34)	98.5	⊥	180	M		ref.3
	197.04	⊥	140	VS	-30	9R(32)	52.1	⊥	200	M		ref.3
	273.8	⊥	140	M	-25		55.8	//	200	M		ref.3
	316.19	//	140	S	-25	9R(30)	150.2	//	230	VS		ref.3
	468.96	//	140	M	-20	9R(28)	153.69	//	200	S	+2	ref.3
	146.32	⊥	140	M	-12		336.5	//	200	W		ref.3
	147.5	⊥	150	W	+98	9R(18)	52.2	//	100	M		ref.3
	248.6	⊥	90	M	+184	9R(14)	118.55	//	150	S		ref.3
	447.0	//	90	M	+184		353.5	//	150	S		new
	560.3	⊥	90	M	+184	9R(10)	65.4	//	120	M		ref.3
	209.0	//		M		9R(8)	196.2	//	90	M		ref.3
10R(28)	244.5	⊥	130	S	+182		221.	//	100	S		ref.3
10R(30)	58.1	//	300	M	-74		389.6	//	120	M		ref.3
10R(40)	59.6	⊥	300	M	-74							
	157.20	⊥	120	M	+132							
	188.0	//	120	S	+132							
9P(10)	72.9	//	170	VS								
	126.1	//	200	S								
9P(22)	64.4	⊥	180	M	-120							
	231.8	⊥	180	M	-78							
9P(26)	54.5	//	200	M	-130							
	54.5	//	200	M	-107							
	61.5	⊥	200	W	-107							

Fig.1 is an example of how the search for new FIR laser lines was conducted. Initially we knew by the F.T. spectrum (Fig.1A) that the molecule has one absorption line in good coincidence, -22 MHz, with the CO₂ 10P(14) line [6]. The O.A. spectrum, around the 300 MHz of this CO₂ line, shows three absorption maxima at -70, -2 and +80 MHz. By pumping these absorptions, four new FIR laser lines were observed, one at

-88 MHz, two at +80 MHz and another at +105 MHz. No FIR laser line was observed coming from the central absorption line.

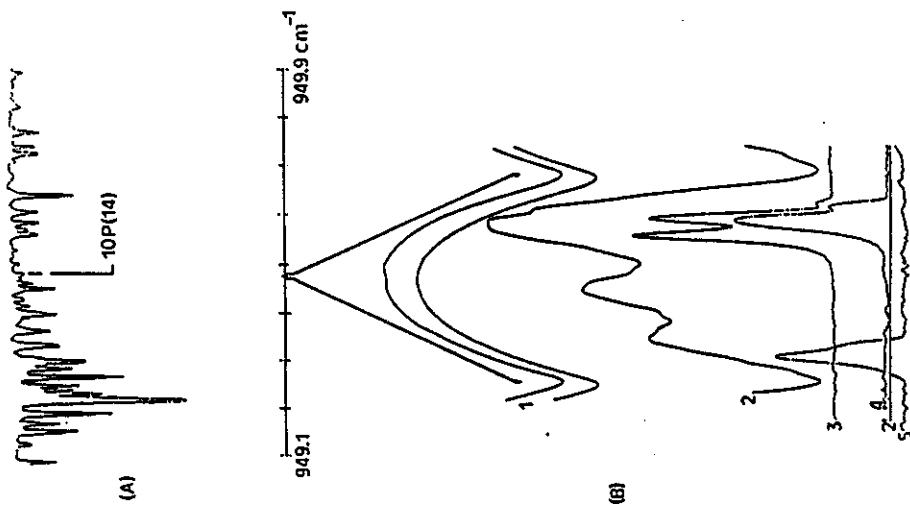


Fig.1 - A) $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ fourier transform spectrum around the CO_2 10P14 laser line. B) O.A. spectrum and FIR laser lines associated to the CO_2 10P14 line: 1- CO_2 10P14 output power as a function of the frequency tuning over 300 MHz; 2-corresponding O.A. signal with zero (2'); 3 to 5- FIR output power.

Fig.2 shows an example of the richness of the absorption spectrum of this molecule. Within the 300 MHz of the CO_2 10R(22) line we could observe eight different IR absorption lines through the transferred Lamb-Dip technique.

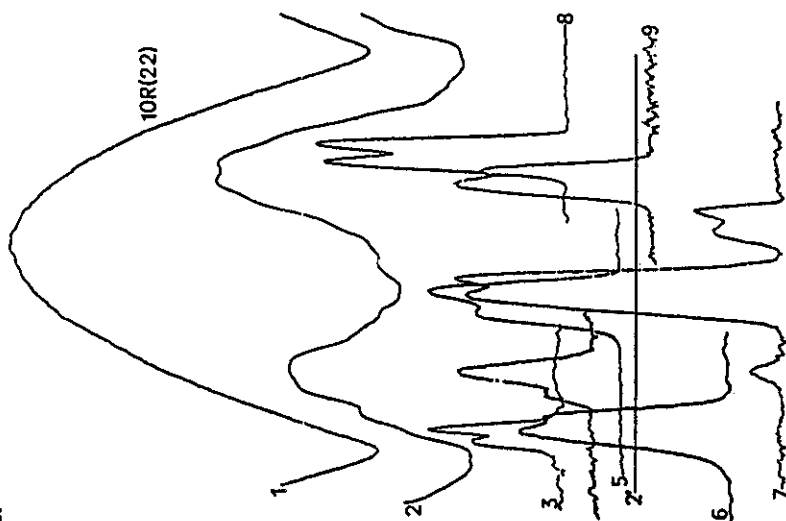


Fig.2 - As in fig. 1B but around the CO_2 10R(22) laser line. Curves 2, 2' show the O. A. signal and its zero respectively. The CO_2 frequency tuning is 300 MHz.

The frequencies of seven of the new FIR lines were directly measured. In Table II we present a summary of these measurements and also of all other known frequency measurements from $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$. As the frequency

measurement of the 118.55 μm line is the same as reported in [12], we conclude that this line comes from $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ and not from $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$, since the laser power is larger when the first isotope is used. The precision of our measurements is estimated to be ± 300 KHz, but the absolute accuracy must also include the errors of the reference laser line as discussed in [2].

TABLE II- Measured frequencies of $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ FIR laser lines

Pump Line	λ , μm	$^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ laser line		Reference line		
		Measured Frequency GHz	Reference Frequency GHz	Molecule	Pump Line	Comm
10P42	119.01	2519.1220	2522.7826	CH_3OH	9P36	new
10P24	124.25	2412.7574	2409.2935	CH_2DOH	10P34	ref.7
	216.36	1385.6457	1391.9721	CH_3OD	9R14	ref.7
	290.91	1030.5356	1042.1504	CH_2F_2	9R34	ref.7
	227.88	1315.5948	1316.8387	CD_3OD	10R10	ref.7
	280.28	1069.6149	1076.8428	CD_2O	10P8	ref.7
10P16	333.26	899.5717				ref.3
	340.62	880.1204				ref.3
10P8	127.02	2360.1748				ref.3
10R8	281.39	1065.4073	1076.8428	CD_2O	10P8	new
10R10	327.28	916.0099	912.7297	DCCOH	10P22	new
10R20	73.47	4080.6372				ref.3
10R22	84.41	3551.8058				ref.3
	127.66	2348.4384				ref.3
10R24	145.56	2059.5316				ref.3
10R26	146.32	2048.8036				ref.3
	197.04	1521.4309				ref.3
	316.19	948.1414	952.2039	CD_3OD	10R10	ref.8
	468.96	639.2646				ref.3
10R40	157.20	1907.0578	1898.2799	$^{13}\text{CH}_3\text{OH}$	9P12	new
9P32	419.39	714.8242	716.1568	HCCOH	9R22	new

9P32	711.20	421.5320	420.4040	DCCOH	10R34	new
9R14	118.55	2528.7738	2522.7826	CH_3OH	9P36	new
9R28	153.69	1950.5816				ref.3

COMMENTS

Some further comments for the other interesting pump lines:

10P(10): No laser lines were previously known for this pump. The O.A. spectrum shows two absorption maxima, one of medium intensity at -77 MHz and another stronger at +66 MHz. We observed two FIR laser lines at a CO_2 tuning of -115 and -67 MHz respectively, in connection with the first absorption. Within the second absorption we discovered five new FIR laser lines at four different offsets (+56, +73, +84 and +136 MHz).

10P(34): Also for this pump no FIR laser line was previously known. One absorption line was foreseen by F.T. spectrum at +103 MHz. The O.A. spectrum shows three absorption lines with maxima at -118, +26 and +86 MHz. We observed one FIR laser line at -119 MHz, one at +17 MHz and two at +100 MHz.

10P(42): Two FIR laser lines of unknown offset were previously reported for this pump. The O.A. spectrum shows one absorption maximum centered at 0 MHz, in accord with the F.T. spectrum (+2 MHz). We could observe two new FIR laser lines, at +5 MHz, and the two previously known. Three of these satisfy polarization and energy rules of a triad emission. We also observed another FIR laser line at -49 MHz.

10R(30): No FIR laser line was previously known and the F.T. spectrum does not present transitions in good coincidence with this pump. Owing to the better S/N ratio of the O.A. signal with respect to F.T. spectrometer, two distinct absorption maxima were observed, one of larger intensity at -55 MHz and a second one at +27 MHz. Two new FIR lines associated to the first absorption were discovered.

CONCLUSION

The results obtained by O.A. detection within of 300 MHz around each CO₂ laser line, have not only confirmed the previous data observed of the high resolution Infrared Fourier Transform spectrum from ¹³CD₃OH, but also allowed us to observe many new absorption lines. We present 57 new ¹³CD₃OH FIR laser lines, increasing the number of lines of this molecule from 77 to 134. The frequencies of 13 lines were measured by heterodyne comparison with already known lines.

REFERENCES

- 1- M. Inguscio, G. Moruzzi, K. M. Evenson, D. A. Jennings.: *Jour. Appl. Phys.*, **60**, R161 (1986).
- 2- N. G. Douglas. *Millimetre and Submillimetre Wavelength Lasers*, in Springer Series in Optical Sciences, vol. 61 (1989).
- 3- M. Inguscio, K. M. Evenson, F. R. Petersen, F. Strumia, E. C. C. Vasconcellos: *Int. Jour. of Infrared and MM Waves*, **5**, 1289 (1984).
- 4- N. Ioli, A. Moretti, F. Strumia, F. D'Amato: *Int. Jour. of Infrared and MM Waves*, **7**, 459 (1986).
- 5- N. Ioli, A. Moretti, F. Strumia: *Appl. Phys.* **B48**, 305 (1989).
- 6- J. C. S. Moraes, A. Scalabrin, D. Pereira, G. Di Lonardo, L. Fusina. *Infr. Phys.*, **31**, 365 (1991).
- 7- J. C. S. Moraes, A. Scalabrin, D. Pereira, G. Carelli, N. Ioli, A. Moretti, F. Strumia. Submitted to *Appl. Phys.*.
- 8- J. C. S. Moraes, A. Scalabrin, D. Pereira, G. Carelli, N. Ioli, A. Moretti, F. Strumia. Submitted to *Infr. Phys.*.
- 9- E. M. Telles, J. C. S. Moraes, A. Scalabrin, D. Pereira, A. Moretti, F. Strumia.: *Appl. Phys.*, **B52**, 36 (1991).
- 10- M. Inguscio, N. Ioli, A. Moretti, F. Strumia, F. D' Amato. *Appl. Phys.* **B40**, 165 (1986).
- 11- M. Inguscio, A. Moretti, F. Strumia. *Opt. Comm.* **30**, 355 (1979).
- 12- E. C. C. Vasconcellos and K. M. Evenson.: *Int. Jour. of Infrared and MM Waves*, **6**, 1157 (1985).

EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ INFRARED
TRANSITIONS BY MEANS OF OPTOACOUSTIC SPECTROSCOPY

J. C. S. Moraes*, E. M. Telles, F. C. Cruz, A. Scalabrin,

D. Pereira

Instituto de Física - Unicamp

13081 - Campinas, S.P., Brasil

G. Carelli, N. Ioli, A. Moretti, F. Strumia

Dipartimento di Fisica dell'Università and CNR

56126 - Pisa, Italia

ABSTRACT

A systematic investigation of $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ infrared transitions around CO_2 laser line emissions is performed by means of optoacoustic detection. Using a waveguide CO_2 laser of 290 MHz tunability and, in some cases, an acoustooptic modulator to provide an extension of 180 MHz, 108 transitions are observed. Measurements of pump offset and relative intensity have been performed. The data may be compared with those previously reported from high resolution Fourier Transform spectroscopy.

Work supported by: FAPESP, CNPq, FAPESP-Brasil and CNR-Italia

* Permanent address: Departamento de Ciências, FEIS - UNESP (15378) Ilha Solteira-SP, Brasil

INTRODUCTION

Since the pioneering works by Border and Baker in 1939 [1] and Koehler and Dennison in 1940 [2], the spectroscopy of methanol is a subject to which an intense investigation has been devoted. In addition to its intrinsic theoretical interest, the introduction of the optically pumped laser by Chang and Bridges in 1970 [3], has added a strong practical interest to the spectroscopy of this molecule. In fact, methanol with its isotopic species has turned out to be the richest and most efficient molecular laser active medium known up to now, owing to the excellent overlap of a vibrational mode (C-O Stretching) with the CO_2 pump laser lines and, mainly, due to the rich and complex rovibrational spectrum.

With the rapid development of Fourier Transform spectrometers, continuous and high resolution spectra covering the whole IR and FIR region have been provided. This allows the realization of a systematic work of assignment by the analysis of the absorption spectrum of the methanol [4,5,6,7]. In these spectra, transitions of low intensity are difficult to be observed, because of the low signal to noise (S/N) ratio of the spectrometer. Besides this, in some cases, blended lines are not resolved due to the collisional broadening and limited resolution conditions present in the spectrometer cell. So, for the search of new FIR laser lines for example, an alternative and more

sensitive technique must be used. The optoacoustic spectroscopy using a CO₂ laser as optical source is an interesting possibility [8]. In fact, though it is limited by the tunability range of the CO₂ laser gain curve around each emission line, the optoacoustic absorption spectrum shows a higher resolution and better S/N ratio than the F.T. spectrum [9,10].

The purpose of the present work is to report the results of a systematic investigation on the ¹³CD₃OH infrared transitions around CO₂ laser pump lines. This "Atlas" of O.A. absorptions should constitute a reference for future investigations on the ¹³CD₃OH and other isotopic species, mainly ¹³CD₃OD. For example, thanks to the wide tunability of the waveguide CO₂ laser used (up to 290 MHz, and for some lines up to 470 MHz) it is possible to detect absorptions inaccessible to conventional lasers and not distinguished in a previously reported F.T. spectrum [11]. As a consequence more than 90 new FIR laser lines were recently observed [10,12,13].

EXPERIMENTAL APPARATUS

The experimental apparatus consists, basically, of a pump laser and an optoacoustic spectrometer. The pump source is a waveguide CO₂ laser of 290 MHz tunability [9]. The laser can be operated in CW or long pulse regime, delivering powers in the 3-11 Watts range or peak powers up to 100 Watts respectively. In this work, the pulsed operation was preferred, since in that condition the power decrease at the end of the tuning range is about 50%, in front of a significantly higher decrease in CW regime. The frequency tuning is achieved by coupling the output laser mirror to a PzT. For some lines of interest, a further extension of ±90 MHz in the frequency tunability of the laser is obtained by inserting an efficient acoustooptic modulator on the laser beam. This modulator reproduces the whole longitudinal mode of the CO₂ laser up or downshifted by 90 MHz when the CO₂ laser is tuned [14].

As optoacoustic cell we use a FIR laser cavity [9], which consists of an open structure 100 cm long, 7 cm diameter resonator, with two gold-coated spherical mirrors of 70 cm focal length at each end. The FIR cavity is equipped with an internal and sensitive electret microphone, allowing the optoacoustic absorption detection. Despite the large volume of the cell (V), and the V⁻¹ dependence of the optoacoustic signal [15], the S/N ratio for this FIR laser cavity is much higher than that observed for small

optoacoustic cells [16]. This can be explained by considering the FIR laser cavity as a multiplepass optoacoustic cell for the CO₂ laser pump radiation. Really, this fact permits us to observe also, for some transition/s namely the strongest ones, optoacoustic signals with sub-Doppler resolution [9], as a consequence of the counterpropagation of absorbing laser beams and saturation conditions, satisfied in the cavity. The ¹³CD₃OH sample used was a Sigma Aldrich enriched 99% in ¹³C and D .

RESULTS

Figures 1 and 2 exemplify the better resolution and better S/N ratio obtained by optoacoustic detection with respect to the F.T. spectrum. Fig.1A shows the part of the F.T. spectrum presenting an absorption transition in good coincidence with the CO₂ 10P(14) pump line at -22 MHz. The linewidth of this absorption estimated directly from the baseline of the experimental spectrum is of -400 MHz. By the O.A. absorption spectrum (fig.1B, Trace b) we observe three different absorptions, at -70, -2 and +80 MHz. Moreover, we found new FIR laser lines associated to the two absorptions at -70 and +80 MHz [12]. Fig.2A shows the region of the F.T. spectrum around the frequency of the 10P(30) CO₂ line. No absorption transition in coincidence with the laser frequency is supplied by the peak-finder. On the contrary in the optoacoustic spectrum (fig.2B, Trace b) we observe two absorptions, one at -61 and another at +26 MHz. Also in this case we could find new FIR laser lines, corresponding to the -61 MHz transition [12]. These two examples show the improvement obtained with the O.A. spectrum with respect to the F.T. one, to search for new FIR laser lines in ¹³CD₃OH.

All the experimental results are summarized in the optoacoustic absorption atlas for the following CO₂ pump laser lines: 10P(44) to 10P(8), 10R(10) to 10R(30) and 9P(42) to 9P(14). These lines are in correspondence to the C-O Stretching mode. For the 10P(24) and 10R(22) to 10R(28)

of the O.A. absorption signal. Finally, in the last column we report the total number of observed FIR laser lines.

pump lines we have used the acoustooptic modulator. The choice of these lines was due to specific interest in FIR laser line assignments [10] and to the fact of the good coincidence of the 10R(22) to 10R(28) pump lines with the very crowd region of the C-O stretching Q-branch [13]. The curves at the top, middle and bottom of the figures correspond, respectively, to the: CO₂ output gain curve; optoacoustic absorption spectrum and zero of the optoacoustic signal.

In table I, we present all the data relative to the observed transitions, arranged by to the CO₂ pump lines. The second and third column, report respectively, the offset and the linewidth of the absorption lines obtained from the F.T. spectrum [11]. In the fourth column are reported the frequency pump offsets for the observed optoacoustic absorptions, with respect to the CO₂ lines center. The fifth column reports the relative intensities of the O.A. absorptions. To this extent all the records were performed at the same pressure (27 Pa) and with the same experimental analysis conditions. The amplitude of the O.A. signal obtained at the maximum of each absorption was divided by the CO₂ laser pump power. The results were then normalized with respect to the relative intensity of the O.A. absorption signal related to the +106 MHz transition in correspondence to the 10R(24) pump line. That transition may be considered of medium intensity by the F.T. spectrum [13], and a value of 100 was attributed to the relative intensity

CONCLUSION

The optoacoustic absorption spectrum obtained in this work confirm the richness of the infrared spectrum of $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ in correspondence to waveguide CO_2 laser line emissions. We report the offset and relative intensities of 108 absorbing transitions versus 30 determined by F.T. spectroscopy. Owing to the better resolution and sensitivity of the optoacoustic spectrometer we could observe further 78 absorptions, most of which generating new optically pumped FIR laser lines [10,12,13].

REFERENCE

- [1] - A. Borden and E. F. Barker. *Jour. Chem. Phys.* 6, 553 (1939).
- [2] - J. S. Koehler and D. M. Dennison. *Phys. Rev.* 57, 1006 (1940).
- [3] - T. Y. Chang and T. J. Bridges. *Opt. Commun.* 1, 423 (1970).
- [4] - G. Moruzzi, F. Strumia, P. Carneseccchi, B. Carli, M. Carlotti. *Infr. Phys.* V29, 47 (1989).
- [5] - G. Moruzzi, F. Strumia, P. Carneseccchi, R. M. Lees, I. Mukhopadhyay, J. W. C. Johns. *Infr. Phys.* V29, 583 (1989).
- [6] - G. Moruzzi, P. Riminucci, F. Strumia, B. Carli, M. Carlotti, R. M. Lees, I. Mukhopadhyay, J. W. C. Johns, B. P. Winnewisser and M. Winnewisser. *Jour. of Molec. Spectrosc.* 144, 139 (1990).
- [7] - G. Moruzzi, F. Strumia, J. C. S. Moraes, R. M. Lees, I. Mukhopadhyay, J. W. C. Johns, B. P. Winnewisser and M. Winnewisser. *Jour. of Molec. Spectr.* submitted.
- [8] - M. Inguscio, N. Ioli, A. Moretti, F. Strumia, F. D'Amato. *Int. Jour. of Infrared and MM Waves*, v5, 1615 (1984).
- [9] - E. M. Telles, J. C. S. Moraes, A. Scalabrin, D. Pereira, A. Moretti, F. Strumia. *Appl. Phys.* B52, 36 (1991).
- [10] -J. C. S. Moraes, A. Scalabrin, D. Pereira, G. Carelli,

N. Ioli, A. Moretti, F. Strumia. Appl. Phys. B submitted.

[11] - J. C. S. Moraes, A. Scalabrin, D. Pereira, G. Di Lonardo, L. Fusina. Infr. Phys. V31, 365 (1991).

[12] - J. C. S. Moraes, E. M. Telles, F. C. Cruz, A. Scalabrin, D. Pereira, G. Carelli, N. Ioli, A. Moretti, F. Strumia. Int. Jour. of Infrared and MM Waves submitted.

[13] - J. C. S. Moraes, A. Scalabrin, D. Pereira, G. Carelli, N. Ioli, A. Moretti, F. Strumia. Infr. Phys. Submitted.

[14] - G. Carelli, N. Ioli, A. Moretti, G. Moruzzi, D. Pereira, F. Strumia. Int. Jour. Infr. and MM Waves, v12, 449 (1991).

[15] - Y. Y. Pao. "Optoacoustic Spectroscopy and Detection", Academic Press, New York (1977).

[16] - E. M. Telles, J. C. S. Moraes, A. Scalabrin, D. Pereira, A. Moretti, F. Strumia. Infr. Phys. 31, 415 (1991).

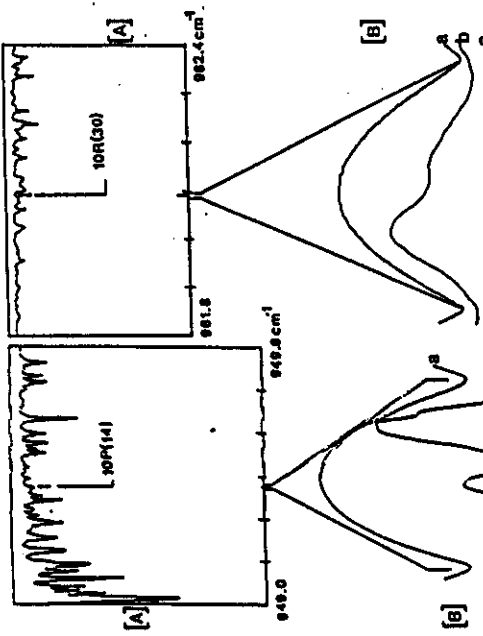
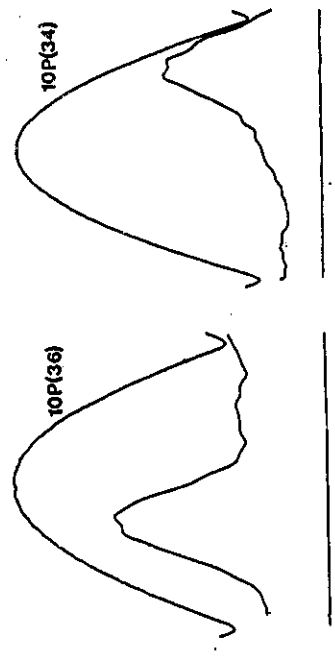
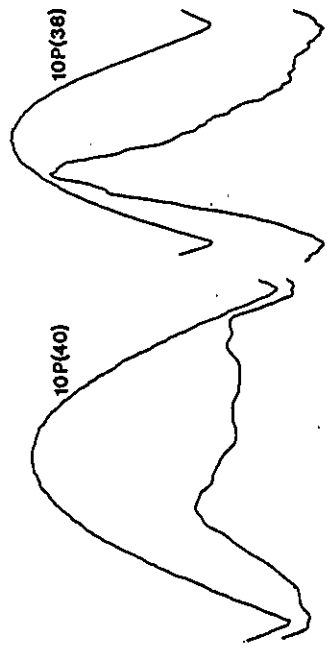
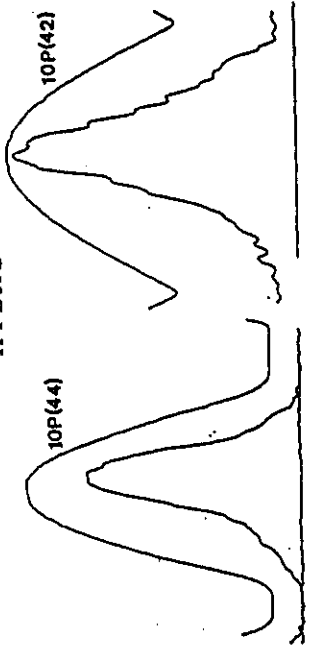
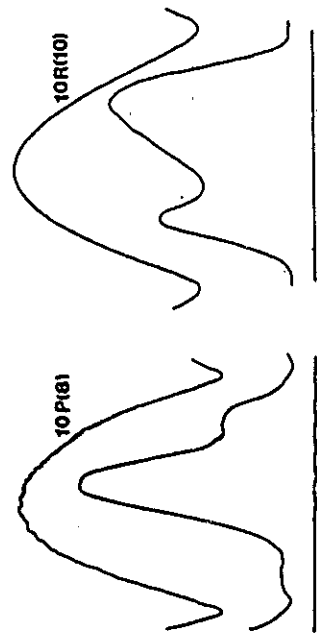
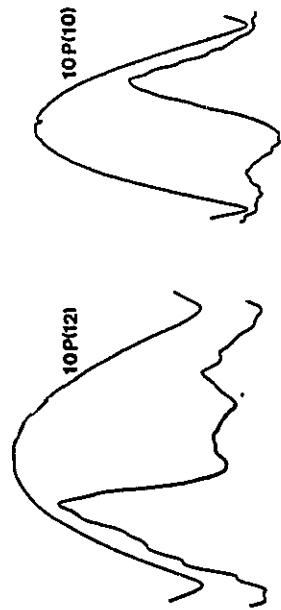
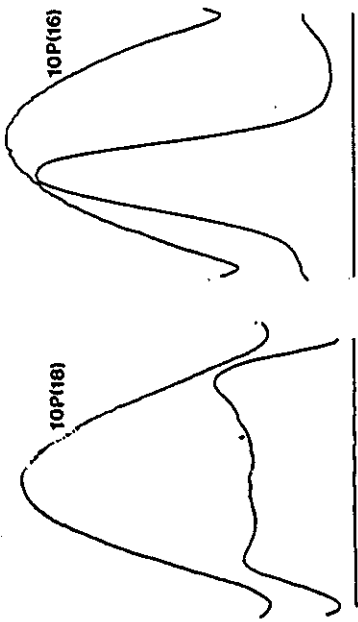
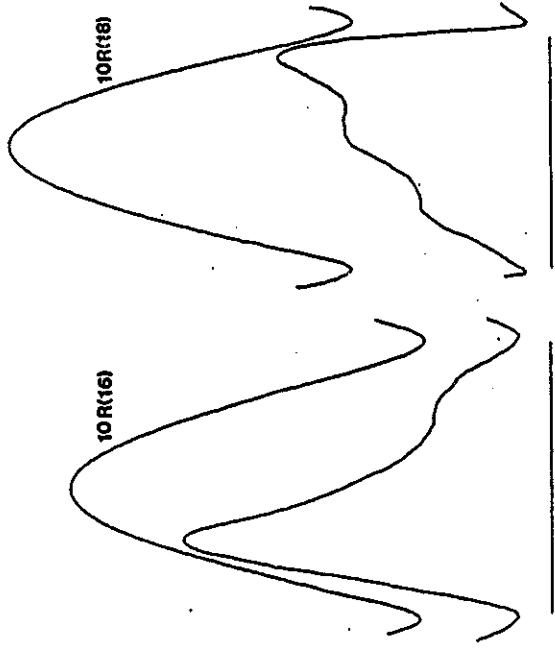
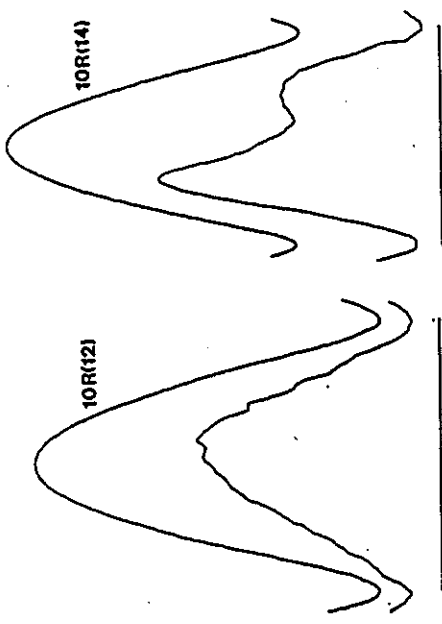
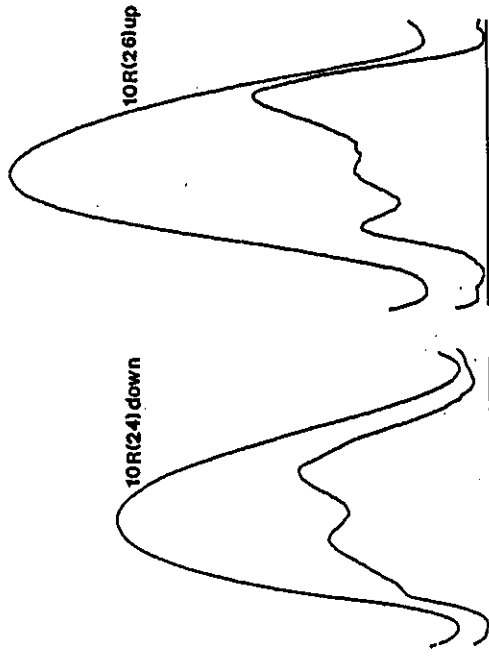
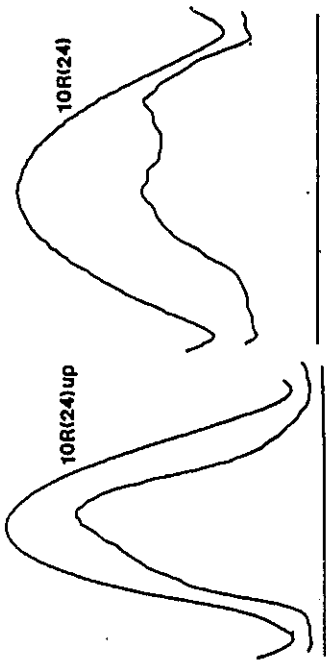
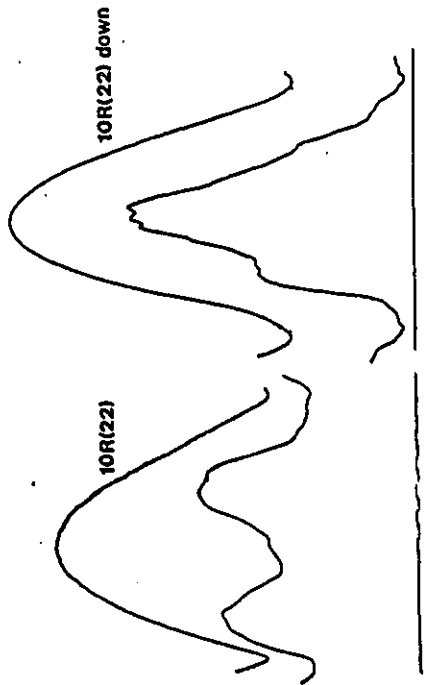
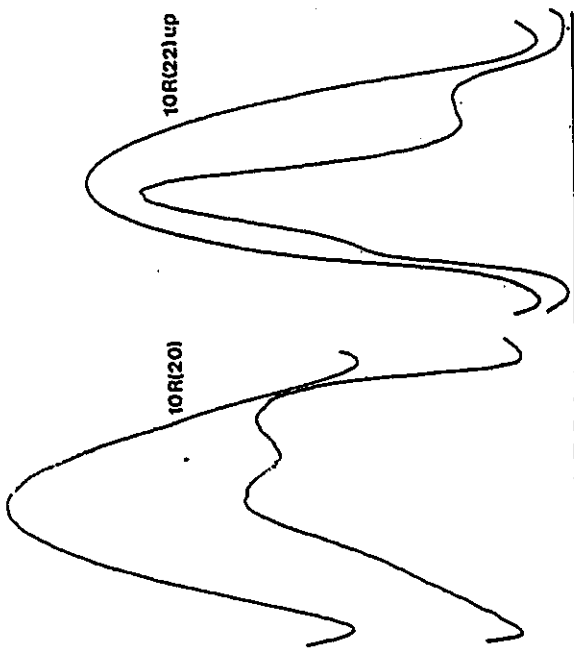


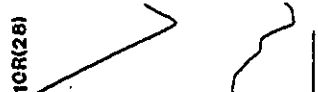
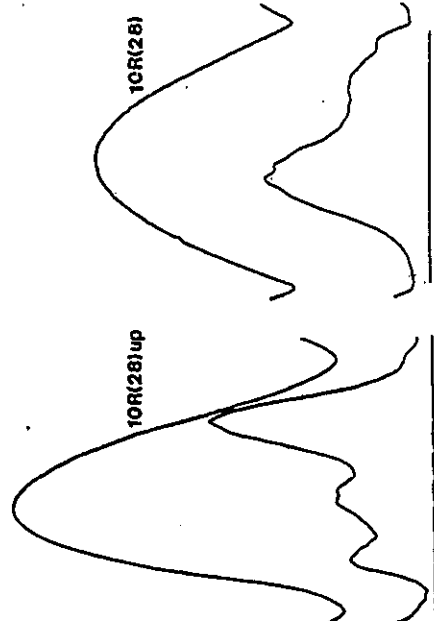
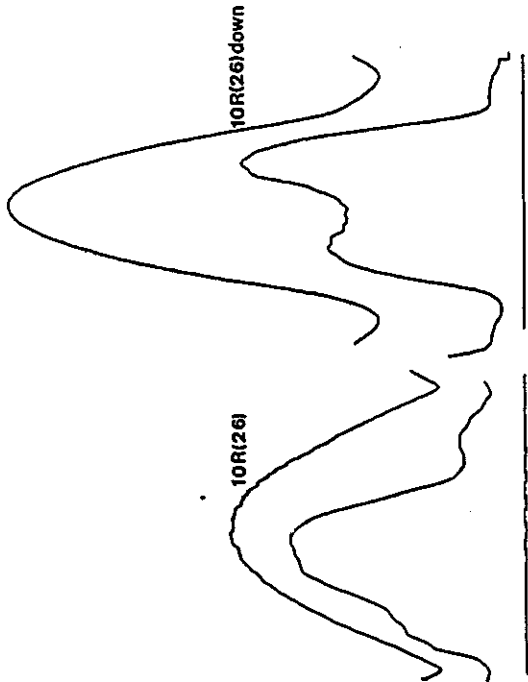
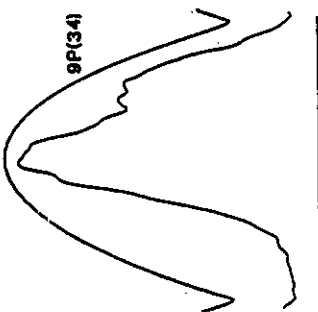
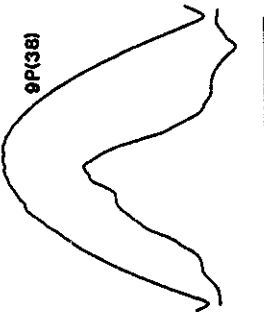
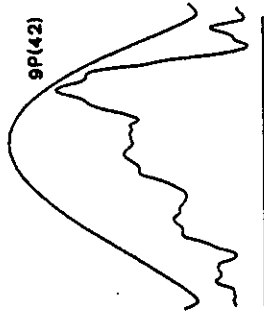
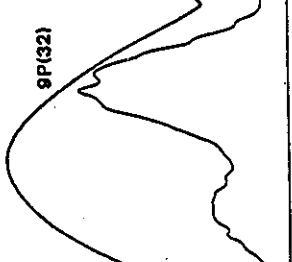
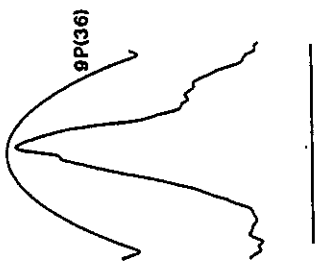
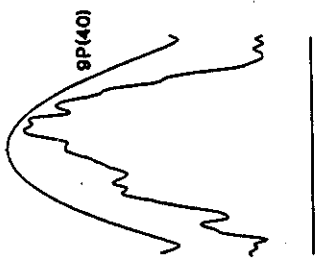
Fig.2: (A) - Continuously Fourier Transform absorption spectrum of $^{13}\text{CO}_2$ around the CO_2 10R(30) laser line. (B) - O. A. spectrum corresponding to the CO_2 10R(30) pump line; Trace a - CO_2 output power curve with 290 MHz tunability; Trace b and c - O. A. absorption spectrum and its zero, respectively.

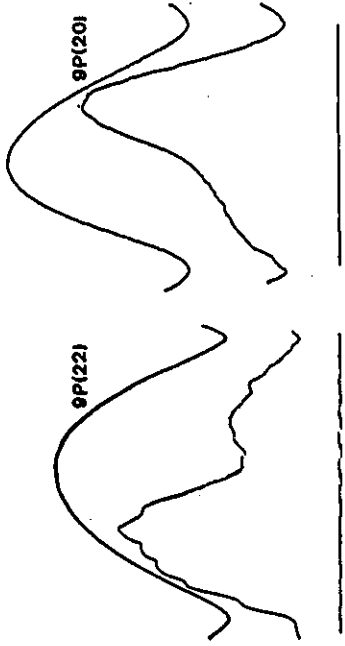
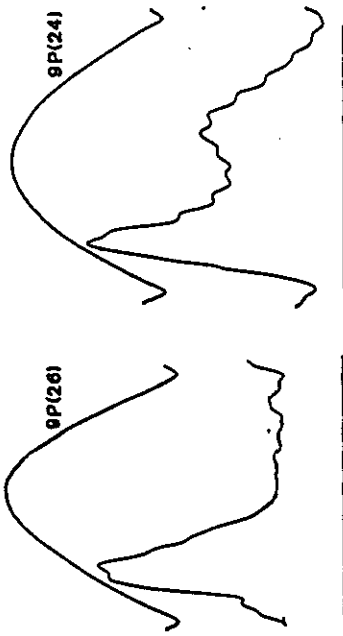
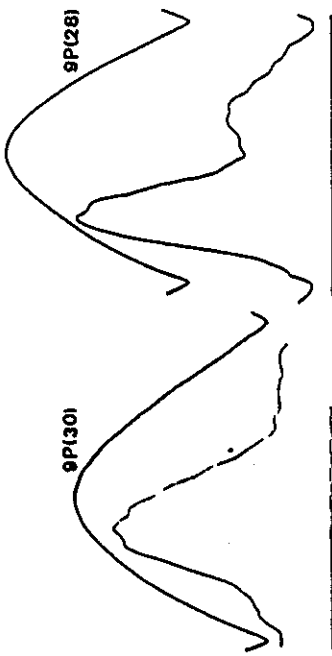
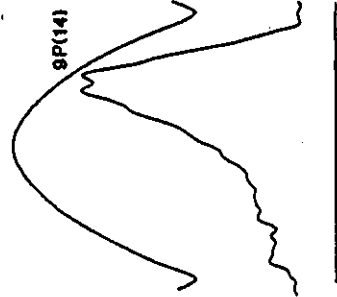
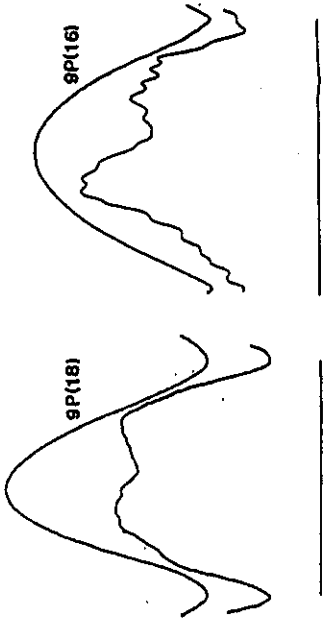
Fig.1: The same records of the Fig.2 around the CO_2 10R(14).











Absorption Lines from $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$

Pump	F.T. Spectrum		O.A. Spectrum		Number of
Line	offset (MHz)	line width (MHz)	offset (MHz)	rel. intens.	FIR lines Observed
10P(44)			+21	11	1
10P(42)	+2	500	0	51	5
10P(40)			-35	17	1
			+50	13	-
			+98	18	3
10P(38)	-284	530	-	-	-
			-52	13	-
10P(36)			-38	5	1
			+70	3	-
			>+145	>5	-
10P(34)			-118	4	1
			+26	5	1
	+103	330	+86	13	2
10P(32)			-132	6	-
			+88	3	-
10P(30)			-61	18	1
			+26	14	-
10P(28)			-73	8	-
			0	3	-

Pump	F.T. Spectrum		O.A. Spectrum		Number of
Line	offset (MHz)	line width (MHz)	offset (MHz)	rel. intens.	FIR lines Observed

10P(26)			-99	11	-
---------	--	--	-----	----	---

			-34	8	-
--	--	--	-----	---	---

			+59	9	1
--	--	--	-----	---	---

	+181	330	-	-	-
--	------	-----	---	---	---

10P(24)	-185	450	-155	38	2
---------	------	-----	------	----	---

			-9	24	4
--	--	--	----	----	---

	+116	450	+101	65	3
--	------	-----	------	----	---

10P(22)			-140	63	1
---------	--	--	------	----	---

	-92	330	-96	30	-
--	-----	-----	-----	----	---

			-4	12	-
--	--	--	----	----	---

10P(20)			<-145	>7	-
---------	--	--	-------	----	---

			-53	8	-
--	--	--	-----	---	---

			+30	4	-
--	--	--	-----	---	---

			>+145	>7	-
--	--	--	-------	----	---

10P(18)	-186	400	-98	17	-
---------	------	-----	-----	----	---

			0	5	-
--	--	--	---	---	---

	+265	250	+109	17	-
--	------	-----	------	----	---

10P(16)	-31	370	-42	56	2
---------	-----	-----	-----	----	---

			>+145	>18	-
--	--	--	-------	-----	---

Absorption Lines from $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$

Pump	F.T. Spectrum offset (MHz)	line width (MHz)	O.A. Spectrum offset (MHz)	rel. intens.	Number of FIR lines Observed
10R(12)	-254	400	-	-	-
			+19	7	1
10R(14)			-48	10	-
			+72	5	-
10R(16)			-61	17	-
			+74	6	-
10R(18)			-70	12	-
			+26	14	-
			+108	26	-
10R(20)			+16	17	1
			+95	22	-
	+404	600	-	-	-
10R(22)	-193	370	-157	38	-
			-100	49	4
			0	26	6
			+54	43	3
			+70	46	2
			+183	17	-

Absorption Lines from $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$

Pump	F.T. Spectrum offset (MHz)	line width (MHz)	O.A. Spectrum offset (MHz)	rel. intens.	Number of FIR lines Observed
10P(14)			-70	12	1
	-22	400	-2	14	-
			+80	22	3
10P(12)			-94	55	-
			-55	69	2
			+28	35	-
			+85	44	2
	+253	900	-	-	-
10P(10)	-185	370	-	-	-
			-77	23	2
	+115	450	+66	51	5
	+237		-	-	-
10P(8)	+20	700	-116	11	1
			+22	43	3
			+93	21	1
10R(10)	-48	330	-50	41	1
			+26	34	3
			+71	51	1

Absorption Lines from $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$

Pump	F.T. Spectrum	O.A. Spectrum	Number of
Line	offset (MHz)	offset (MHz)	FIR lines
	line width (MHz)	rel. intens.	Observed
10R(24)	-250	<-240	-
		-111	2
	+24	-34	71 <i>AG</i>
		+106	100
10R(25)		-146	38
		-93	46
	-39	-25	63
		+99	24
10R(26)	+284	+184	36
		-8	21
		+85	13
10R(30)	+207	+175	47
		-51	18
		+27	10
9P(42)		-68	8
		-8	9
		+61	16

Absorption Lines from $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$

Pump	F.T. Spectrum	O.A. Spectrum	Number of
Line	offset (MHz)	offset (MHz)	FIR lines
	line width (MHz)	rel. intens.	Observed
9P(40)		-114	19
		-58	7
		+32	8
9P(38)		-46	15
		-19	18
		+74	6
9P(36)		+11	14
		+75	11
9P(34)	-11	-16	44
	250	+67	34
9P(32)		-48	12
		+77	36
9P(30)		-43	16
9P(28)	-204	-	-
	330	-71	11
		+49	3
9P(26)	-116	-91	28
	250	+48	6
		+112	9

Absorption Lines from $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$

Pump line	F.Y. Spectrum offset (MHz)	line width (MHz)	O.A. Spectrum offset (MHz)	rel. intens.	Number of FIR lines Observed
9P(24)			-90	26	-
	+128	150	+33	14	-
9P(22)	-89	150	-58	29	2
			+56	13	-
9P(20)			-65	8	-
			+61	27	-
9P(18)			-28	6	-
			+79	7	-
9P(16)			-32	11	-
			+61	9	-
9P(14)			+69	29	-

INFRARED FOURIER TRANSFORM SPECTROSCOPY OF $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ IN THE $10\ \mu\text{m}$ REGION

J. C. S. MORAES,^{1*} A. SCALABRIN,¹ D. PEREIRA,¹ G. DI LONARDO[†]
and L. FUSINA[‡]

¹Instituto de Física "Gleb Wataghin"—UNICAMP 13081 Campinas, Brazil and
[‡]Departamento de Química Física e Inorgânica, Vale Rioonigmento 4, 40136 Bologna, Italy

(Received 26 November 1990)

Abstract—The high resolution IR Fourier transform spectrum of $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ was recorded in the region between 910 and 1070 cm^{-1} . By using all the previously known spectroscopic data of $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$, we determined the frequency and the J quantum number for the multiplets of the P and R branches of the CO stretching fundamental band. Transitions in coincidence with the line frequencies of a waveguide CO_2 laser were also identified.

INTRODUCTION

Since the initial experimental investigation on CH_3OH , by Borden and Barker⁽¹⁾ in 1939 and the first extensive theoretical treatment by Koeber and Dennison⁽²⁾ in 1940, there has been a steadily increasing interest on the spectroscopy of methanol and its isotopic species. At first, the interest was mainly due to theoretical reasons: CH_3OH is one of the simplest molecules displaying hindered internal rotation; in addition, it is a slightly asymmetric top, since the OH group does not lie on the principal molecular axis. The introduction of the optically pumped molecular lasers by Chang and Bridges⁽³⁾ in 1970 has added a strong practical interest to the spectroscopy of methanol. In fact, CH_3OH is the richest and most efficient known laser active molecule in the FIR region, with more than 500 lasing lines between 37 μm and 2 mm .^(4,5) Methanol isotopomers are also efficient FIR laser sources. The interest for all the isotopomers as laser active molecules is due not only to the very large number of laser emissions, but, mainly because these molecules, together with CH_2F_2 , are practically the only available laser sources between 2 and 8 THz.⁽⁶⁾

For normal methanol, CH_3OH , a large amount of data has been acquired in order to fit the spectra to a full torsion vibration-rotation effective Hamiltonian as extensively described by Lees and Baker⁽⁶⁾ and Kwan and Dennison.⁽⁷⁾ The Hamiltonian is expressed as a function of several molecular parameters: moments and crossmoments of inertia, hindering potential barriers and Kirtman's constants. The pure vibrational modes are not introduced directly into the Hamiltonian; rather, slightly different numerical values for the different vibrational levels are labelled by the quantum numbers ν , n , τ , K , J and M . ν is the vibrational quantum number and τ arises from the good coincidence with the CO_2 laser lines. n is the torsion quantum number and τ arises from the threefold nature of the hindering potential, and may have the values 1, 2 and 3. J is the total angular momentum of the molecule, K its projection on the a axis of the molecular frame (near the methyl axis), and M is the J projection on a laboratory fixed axis. As long as no external field is applied there is complete degeneracy over M and therefore this quantum number is omitted in the labels. This 20-parameter model was extensively used for assigning microwave and FIR transitions in the ground vibrational state.^(8,9) In the C-O stretching band many FIR laser lines were assigned by Henningsen,⁽¹⁰⁾ introducing a more straightforward semi-empirical procedure by employing state-dependent parameters as coefficients in a series expansion in powers of $J(J+1)$.

A comparison between the results of the computed Hamiltonian and the recent high-resolution Fourier transform spectra of methanol, displays a very good agreement only when low J values are involved in the transitions. The discrepancy increases, dramatically in some cases, with

*Permanent address: Departamento de Ciências da FEIS/UNESP.
†To whom all correspondence should be addressed.

increasing J . Under these circumstances, line assignment by a simple comparison of the experimental to the calculated frequencies is often very difficult or even impossible, particularly for transitions involving high rotational quantum numbers ($J > 10$) or torsional quantum numbers ($n > 2$). The good accuracy of computation at low J , can be exploited by developing groups of levels sharing all the quantum numbers but J into the Taylor series introduced by Pickett *et al.*⁽¹¹⁾

$$E(\nu, n, \tau, K, J) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n(\nu, n, \tau, K) [J(J+1)]^n \pm \Delta E$$

where

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

describes the asymmetry doubling present only for levels belonging to A symmetry, and where the S and T coefficients decrease steadily with increasing K .⁽¹²⁾

Using this approach Moruzzi *et al.*⁽¹³⁻¹⁵⁾ were able to assign more than 6700 transitions in the vibrational ground state and about 3400 lines in the C-O stretching band. The need to assign the known laser lines, and the possibility to predict new possible laser emissions, gave a strong stimulus to the extension of the systematic assignments performed for the CH_3OH to other important isotopic species of methanol.^(16,17) In this work we present the result of an investigation of the Fourier transform spectrum of $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ at low ($4\ \text{cm}^{-1}$), medium ($0.12\ \text{cm}^{-1}$) and high ($4 \times 10^{-3}\ \text{cm}^{-1}$) resolution in the region between 910 and 1070 cm^{-1} . Our analysis, together with previously known data on the frequencies of FIR laser lines⁽¹⁸⁾ and with some molecular parameters⁽¹⁹⁾ allowed us to determine not only the angular momentum quantum number J of the P and R branches of the C-O stretching band, but also, the IR transitions of the $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ in coincidence with the emission lines of a waveguide CO_2 laser.

EXPERIMENTAL DETAILS

The IR spectra of the C-O stretching fundamental of $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$, 99% ^{13}C and 99% D_3 enriched, from Sigma Aldrich, have been measured by using two different Fourier transform spectrometers. The low and medium resolution spectra were obtained with a Nicolet 60SXB FT Spectrometer at UNICAMP, as part of a more complete study on the vibrational spectroscopy of nine different methanol isotopomers.⁽¹⁸⁾ A typical recording of the 920–1044 cm^{-1} region at $0.12\ \text{cm}^{-1}$ resolution is shown in Fig. 1. A Bomem DA3-002 FT Spectrometer at Bologna University was used to obtain

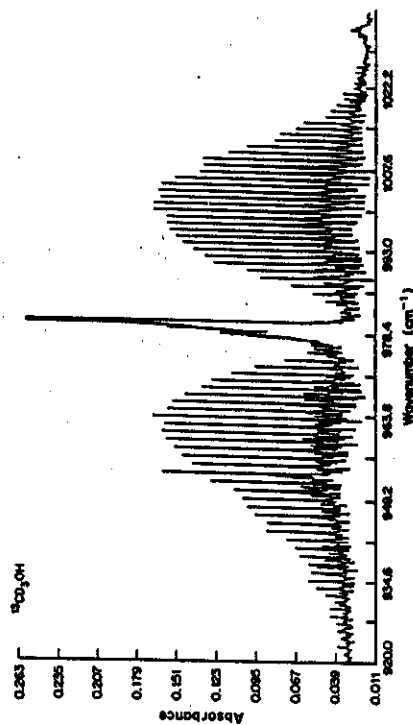


Fig. 1. Structure of the C-O stretching fundamental band of $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ obtained at $0.12\ \text{cm}^{-1}$ resolution.

A P Ê N D I C E C

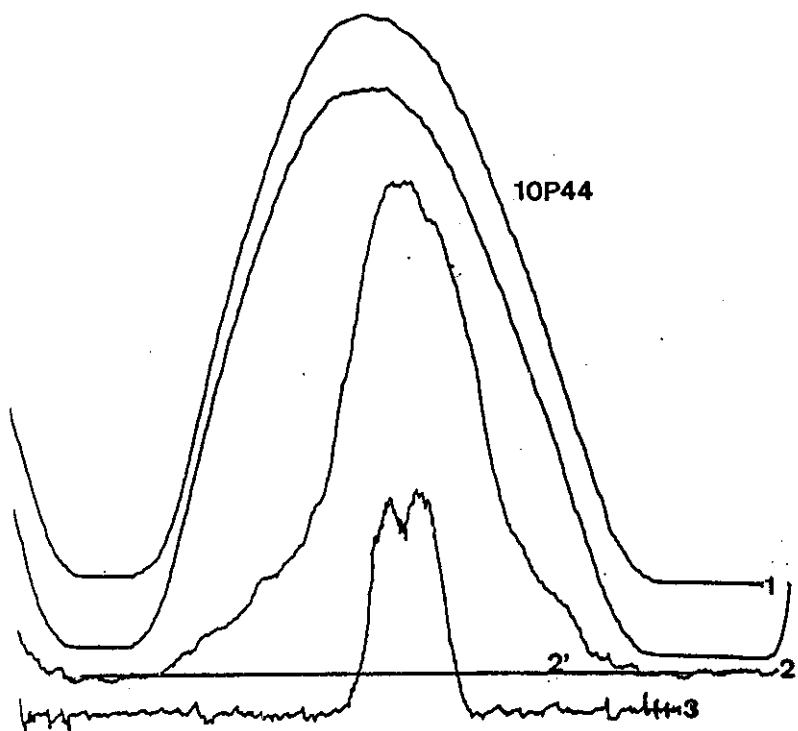
- “ATLAS” de Linhas de Emissão Laser IVL Observadas

Traço 1: Curva de ganho do laser à CO_2

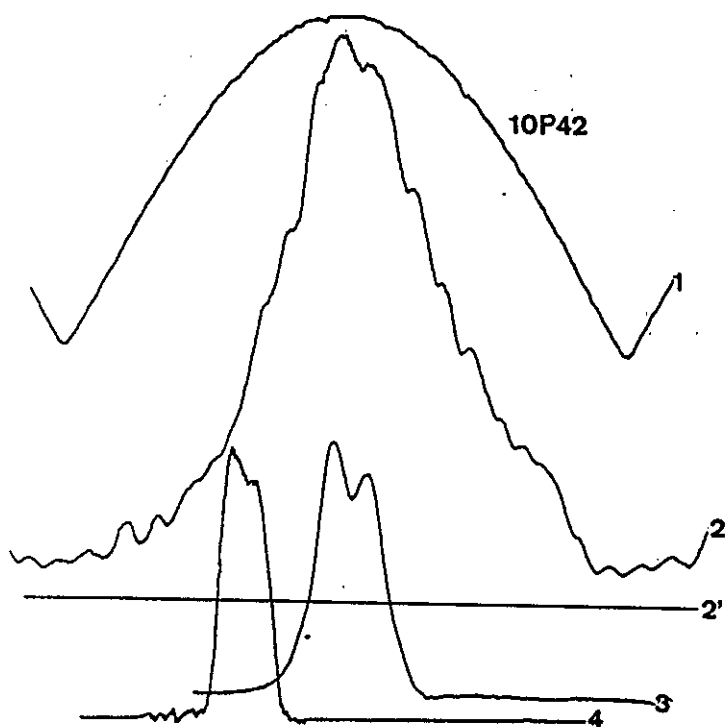
Traço 2: Sinal fotoacústico

Traço 2': Zero do sinal fotoacústico

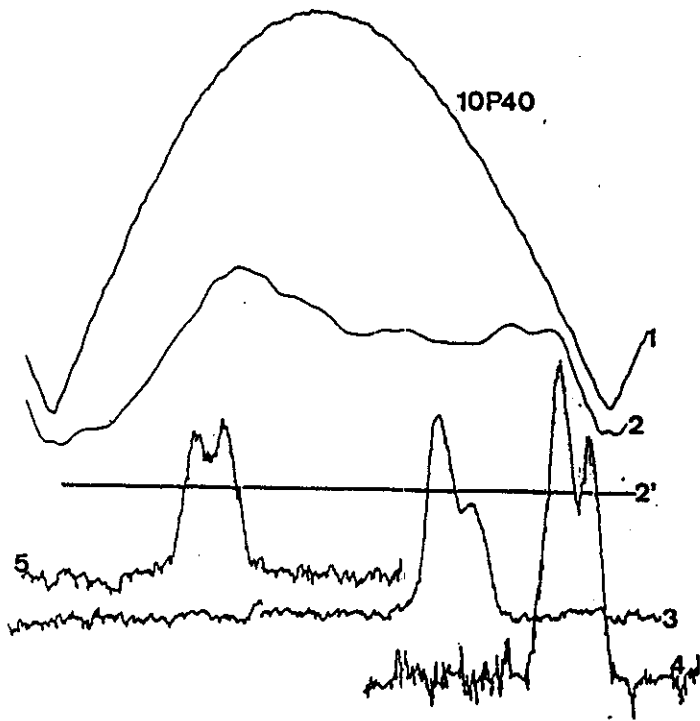
Demais traços: Linhas Laser IVL



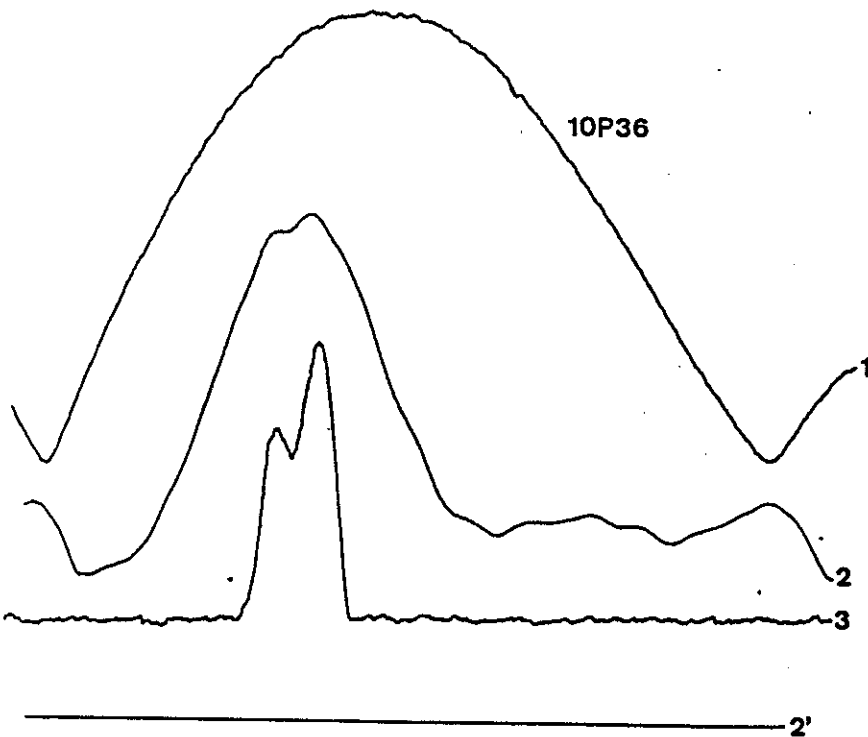
Traço	λ_{IVL} μm	Pol.	Off-set MHz
3	192.6		+20



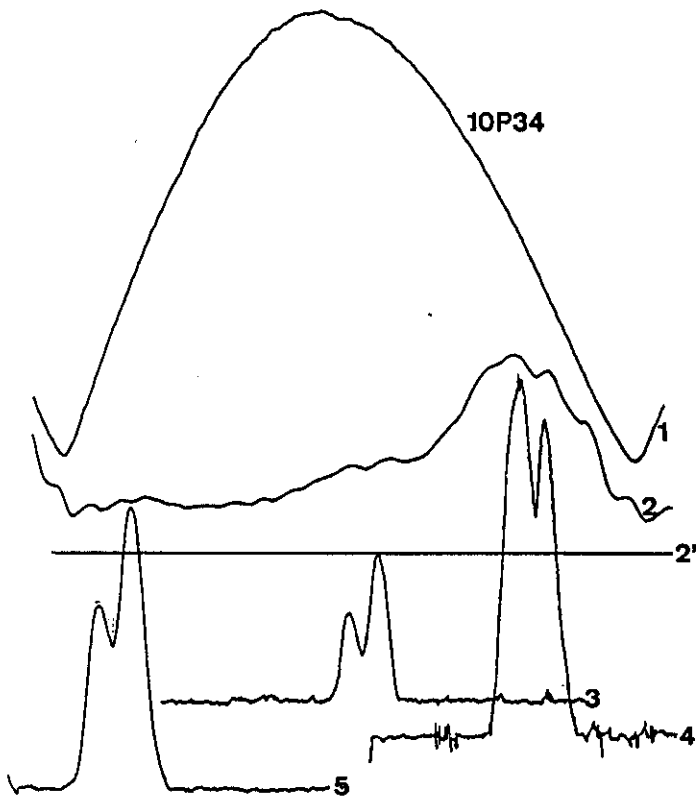
Traço	λ_{IVL} μm	Pol.	Off-set MHz
3	187.2	⊥	+5
	604.9		+5
4	75.7		-49



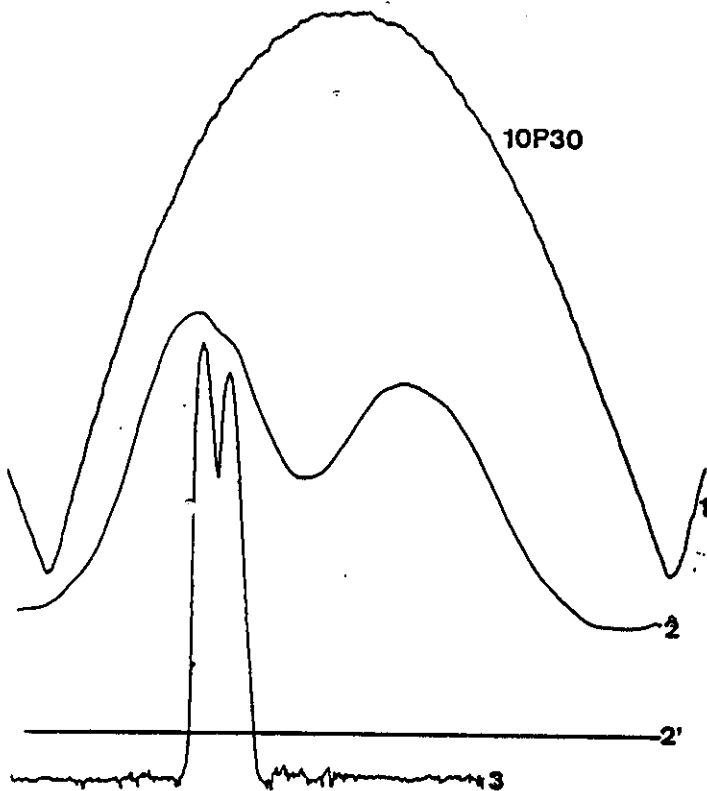
Traço	λ_{IVL} μm	Pol.	Off-set MHz
3	280.0		+72
4	200.4	⊥	+130
5	205.4		+130



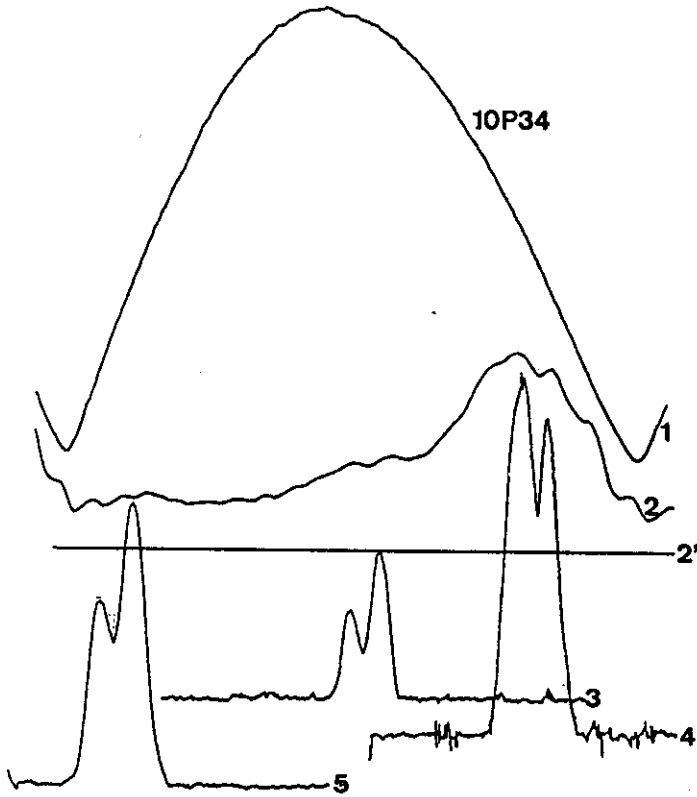
Traço	λ_{IVL} μm	Pol.	Off-set MHz
3	225.1	⊥	-38



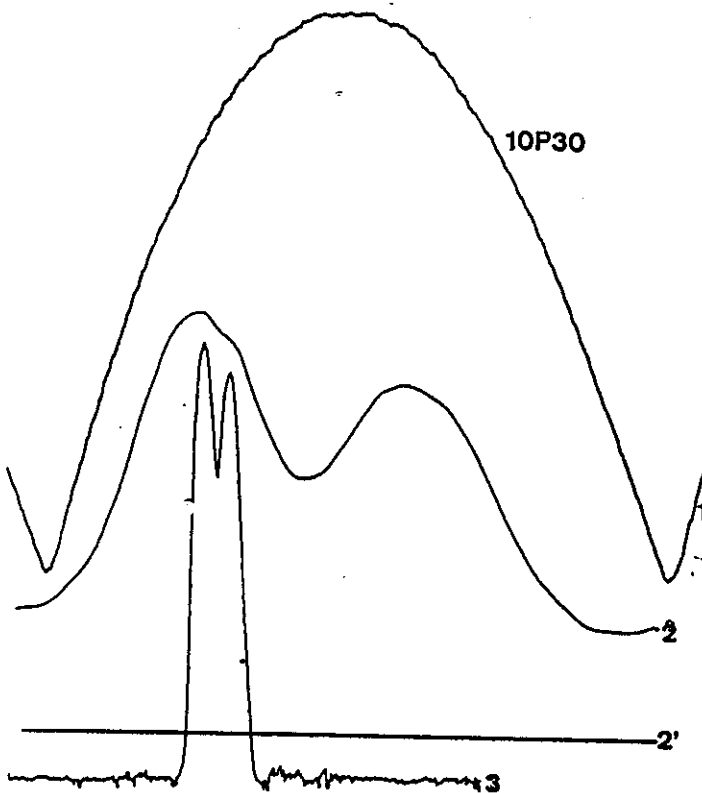
Trço	λ_{IVL} μm	Pol.	Off-set MHz
3	125.3	\perp	+17
4	145.4	\parallel	+100
	241.6	\perp	+100
5	149.6	\perp	-119



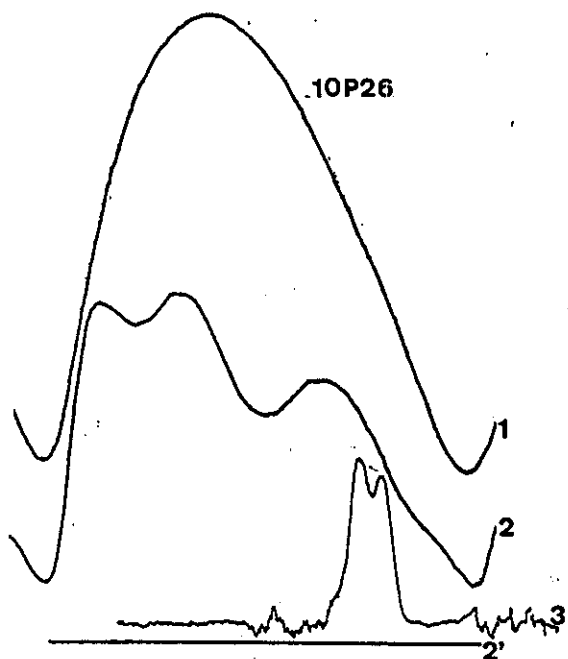
Trço	λ_{IVL} μm	Pol.	Off-set MHz
3	255.7	\parallel	-61



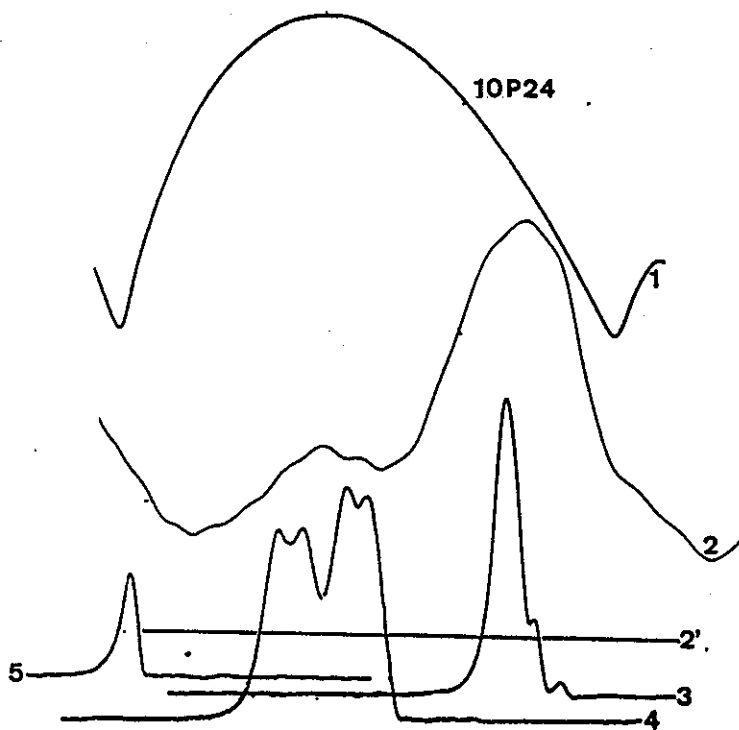
Traço	λ_{IVL} μm	Pol.	Off-set MHz
3	125.3	\perp	+17
4	145.4	\parallel	+100
	241.6	\perp	+100
5	149.6	\perp	-119



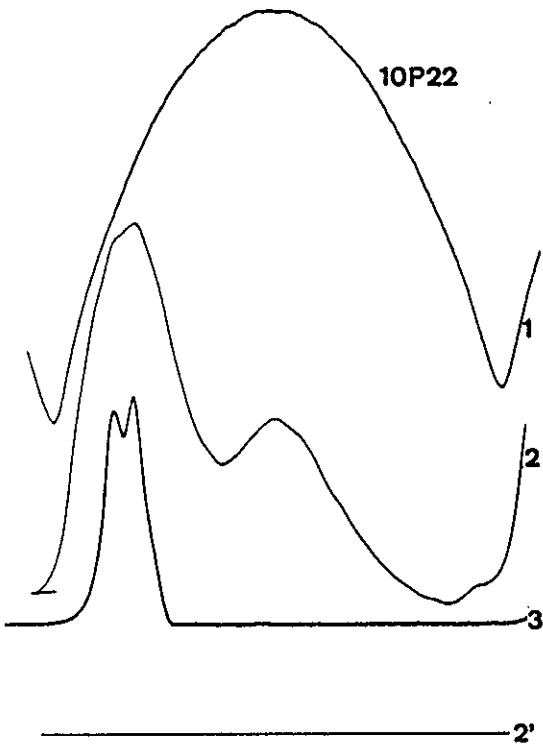
Traço	λ_{IVL} μm	Pol.	Off-set MHz
3	255.7	\parallel	-61



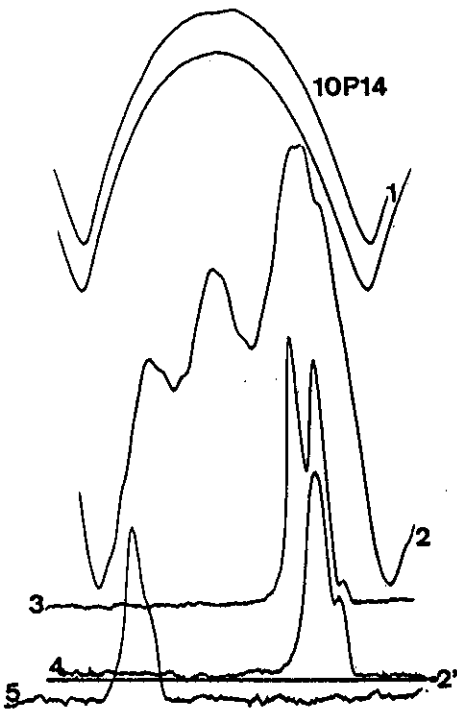
Trço	λ_{IVL} μm	Pol.	Off-set MHz
3	281.7		+84



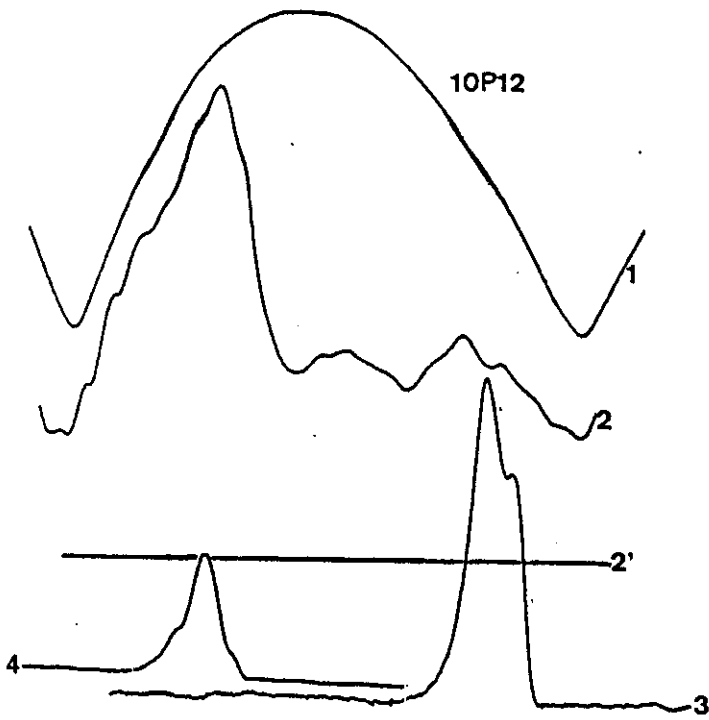
Trço	λ_{IVL} μm	Pol.	Off-set MHz
3	227.88		+99
	280.28		+99
	510.0	⊥	+99
4	216.36	⊥	+21
	290.91		+21
5	118.6		-29
	214.0		-155
	280.7		-155



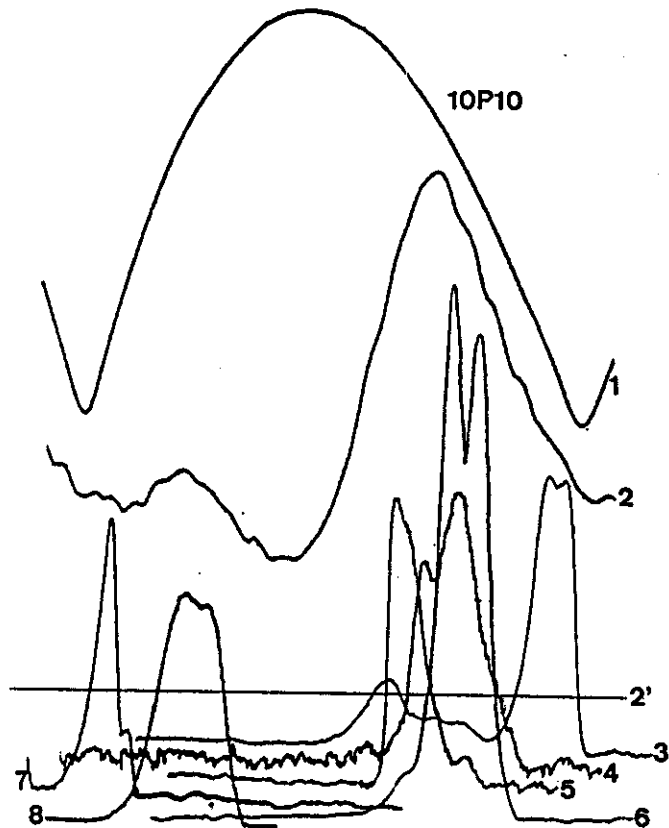
Traço	λ_{IVL} μm	Pol.	Off-set MHz
3	336.9		-98



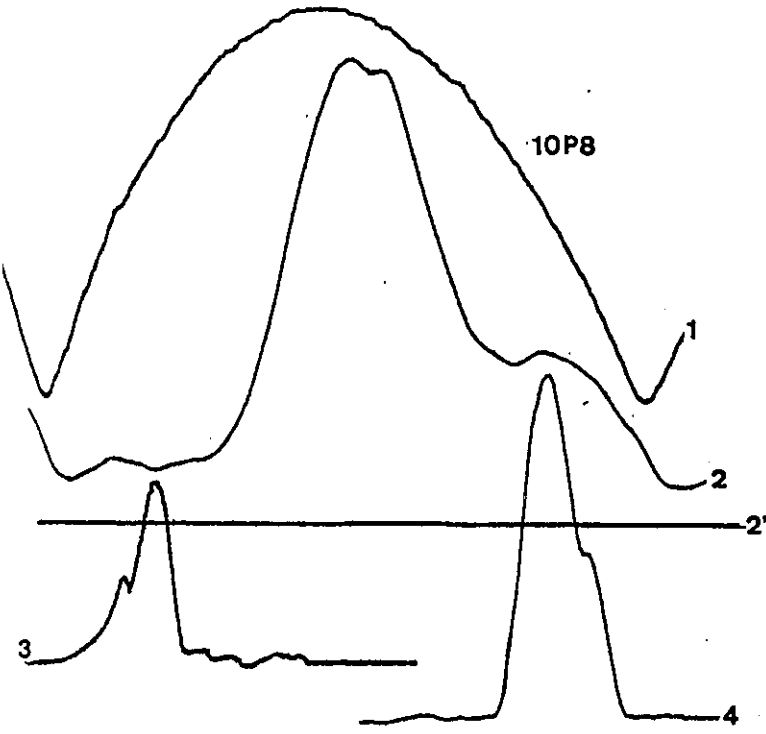
Traço	λ_{IVL} μm	Pol.	Off-set MHz
3	112.3		+80
	162.2	⊥	+80
4	414.6		+105
5	56.0		-88



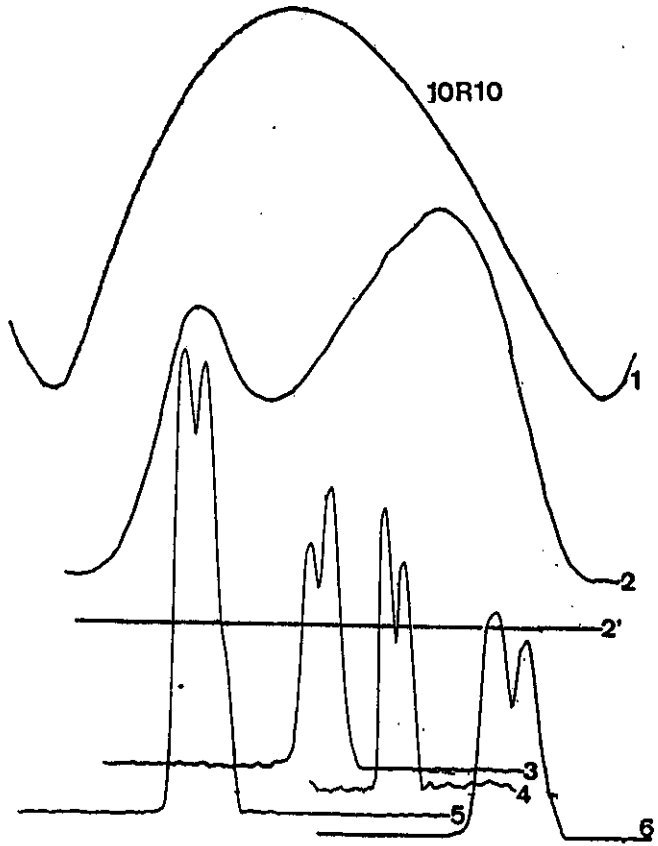
Traço	λ_{IVL} μm	Pol.	Off-set MHz
3	70.0		+108
	84.7	⊥	+108
4	133.9		-55
	146.4		-55



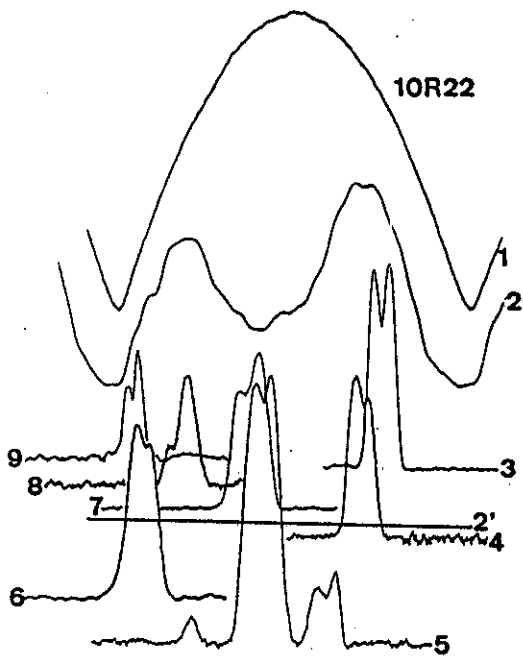
Traço	λ_{IVL} μm	Pol.	Off-set MHz
3	151.6	⊥	+136
4	72.1	⊥	+73
	87.0		+73
5	53.4		+56
6	87.0		+84
7	127.2	⊥	-115
8	142.0	⊥	-67



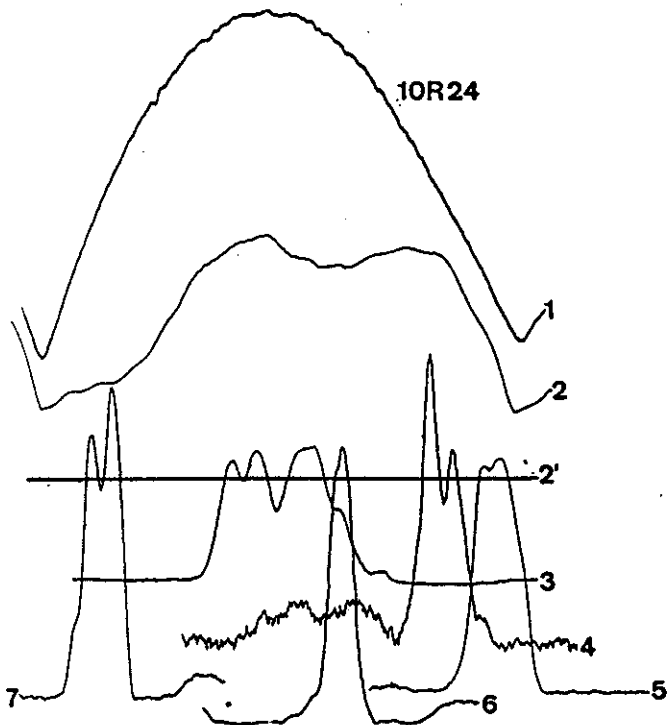
Traço	λ_{IVL} μm	Pol.	Off-set MHz
3	128.3		-101
4	80.8		+116



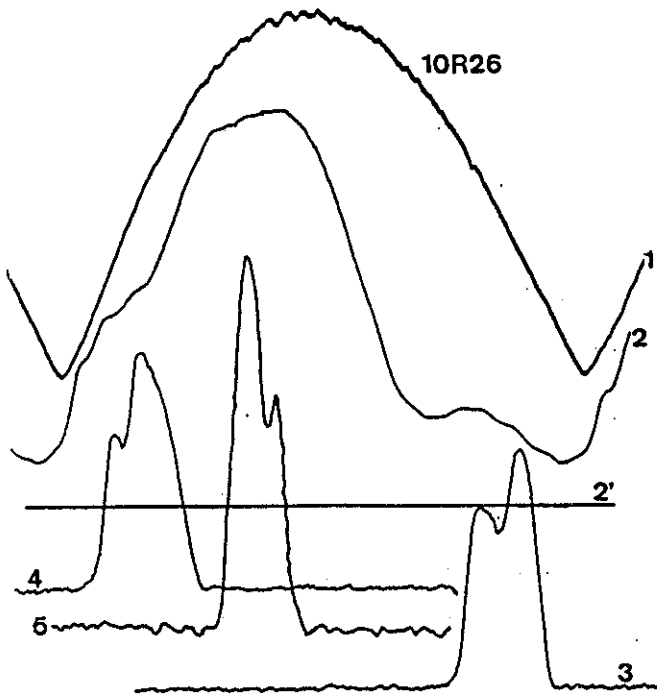
Traço	λ_{IVL} μm	Pol.	Off-set MHz
3	67.6	⊥	-5
4	145.7		+40
	327.28		+40
5	71.7	⊥	-63
6	91.0	⊥	+107



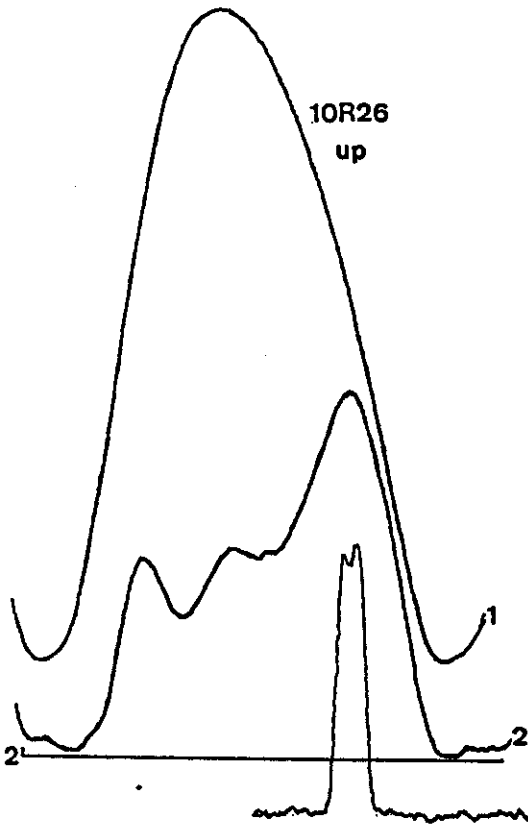
Traço	λ_{IVL} μm	Pol.	Off-set MHz
3	83.0		+74
	101.8	⊥	+74
4	150.7	⊥	+60
	37.0		+60
5	462.6		+60
	257.4	⊥	+25
6	86.5		-24
	81.8		-126
7	84.4		-39
8	129.9		-100
	193.3		-100
9	144.5		-135



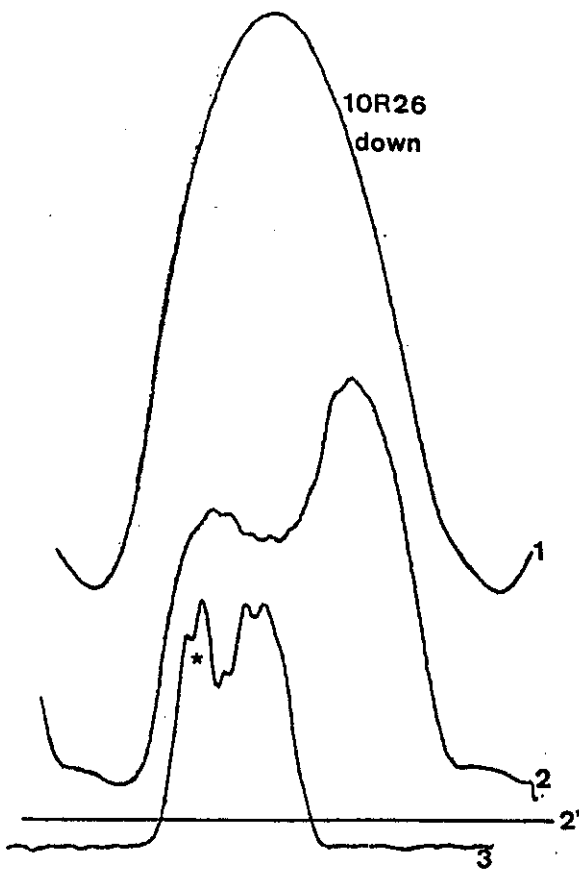
Traço	λ_{IVL} μm	Pol.	Off-set MHz
3	62.4	⊥	-22
4	152.9	⊥	+100
	286.6		+100
5	173.4	⊥	+126
	327.5	⊥	+126
6	367.3		+126
	90.3	⊥	+40
7	128.9	⊥	-107
	140.4	⊥	-107



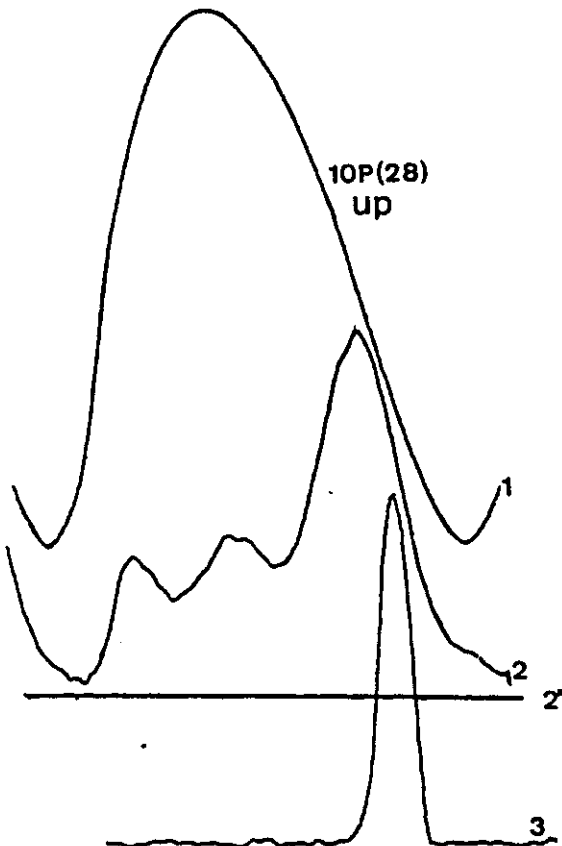
Traço	λ_{IVL} μm	Pol.	Off-set MHz
3	147.5	\perp	+98
4	169.7	\perp	-110
5	273.8	\perp	-25
	316.19	\parallel	-25



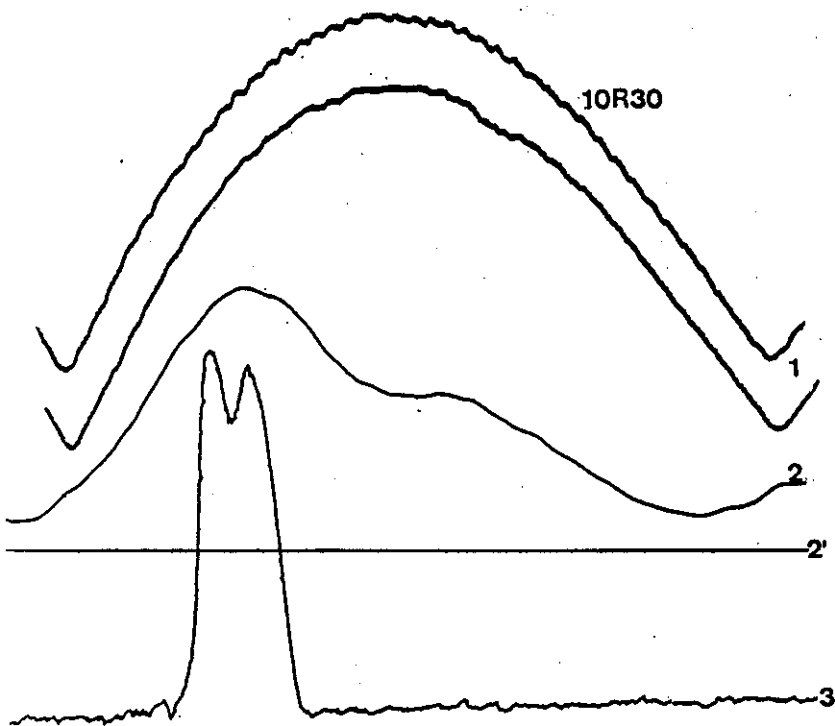
Traço	λ_{IVL} μm	Pol.	Off-set MHz
3	248.6	\perp	+184
	447.0	\parallel	+184
	560.3	\perp	+184



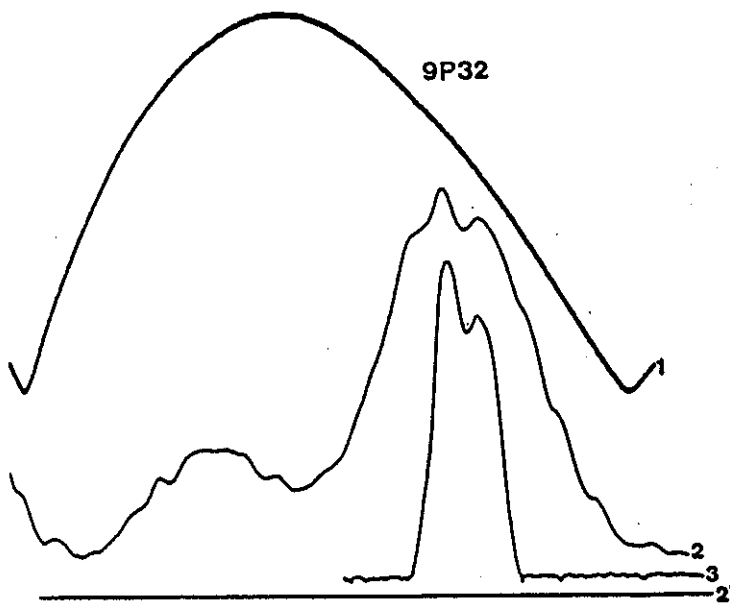
Trço	λ_{IVL} μm	Pol.	Off-set MHz
3(*)	169.7	\perp	-110
	330.0	\perp	-159



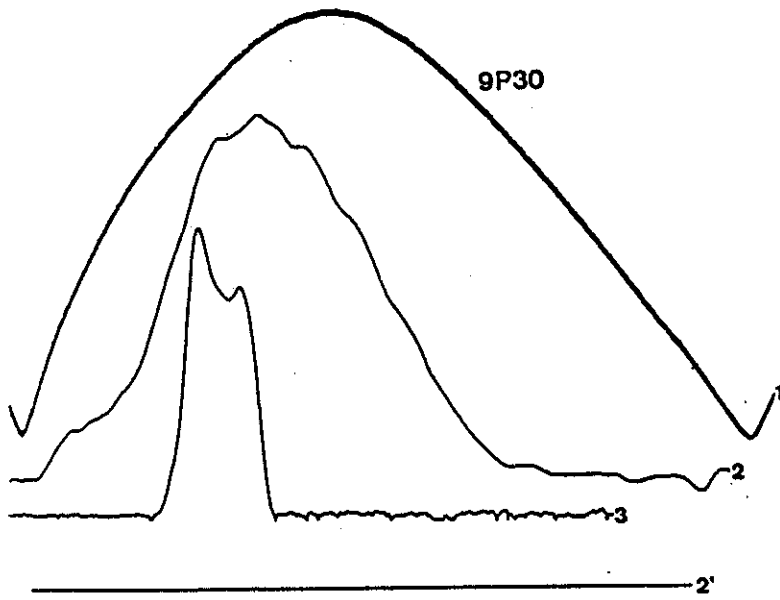
Trço	λ_{IVL} μm	Pol.	Off-set MHz
3	244.5	\perp	+182



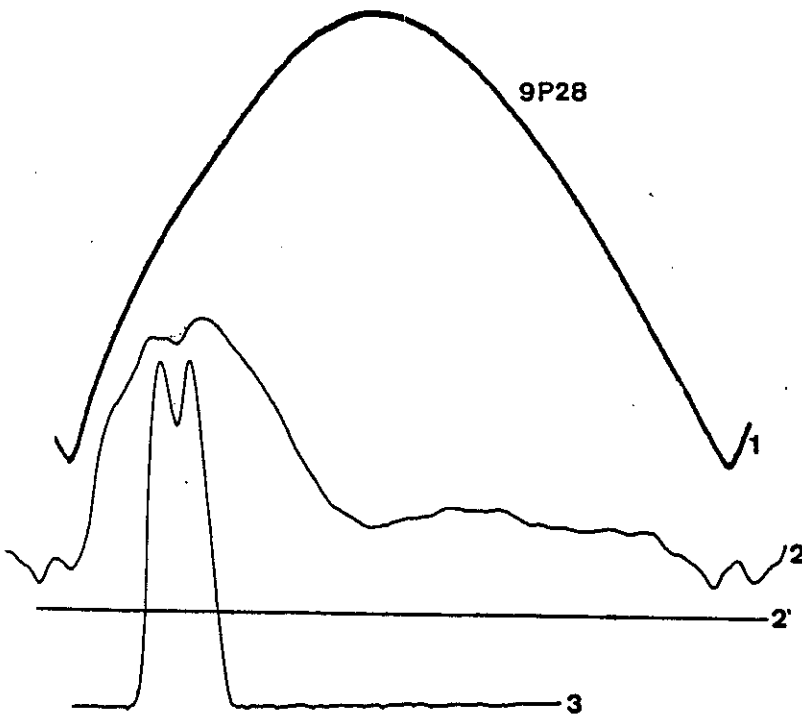
Traço	λ_{IVL} μm	Pol.	Off-set MHz
3	58.1		-74
	59.6	⊥	-74



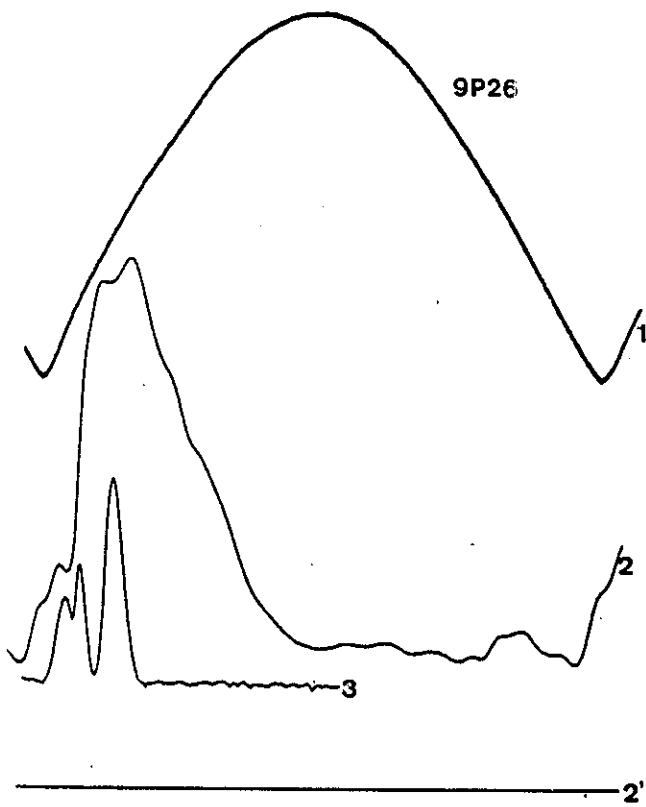
Traço	λ_{IVL} μm	Pol.	Off-set MHz
3	419.39		+77
	711.20	⊥	+77



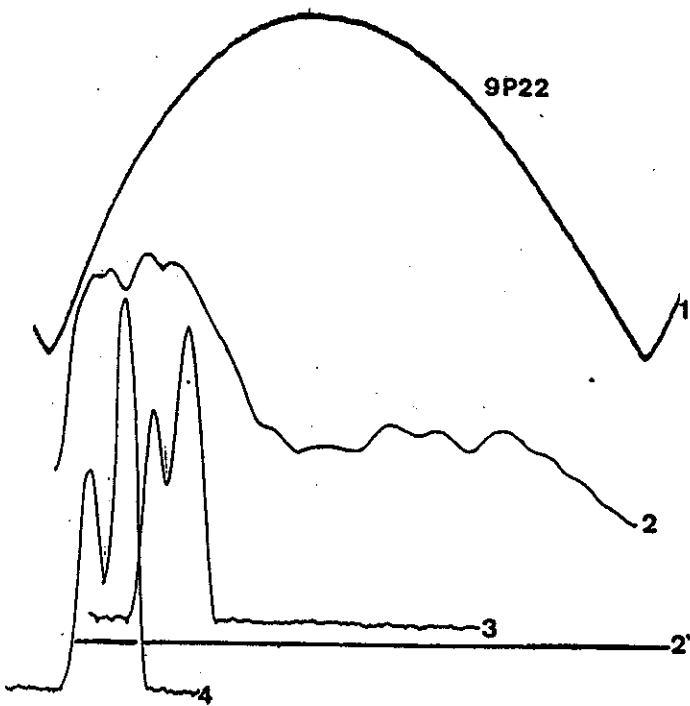
Traço	λ_{IVL} μm	Pol.	Off-set MHz
3	87.0		-43



Traço	λ_{IVL} μm	Pol.	Off-set MHz
3	69.7	⊥	-91
	77.9		-91



Trço	λ_{IVL} μm	Pol.	Off-set MHz
3	54.5		-130
	54.5		-107
	61.5	⊥	-107



Trço	λ_{IVL} μm	Pol.	Off-set MHz
3	231.8	⊥	-78
4	64.4	⊥	-120