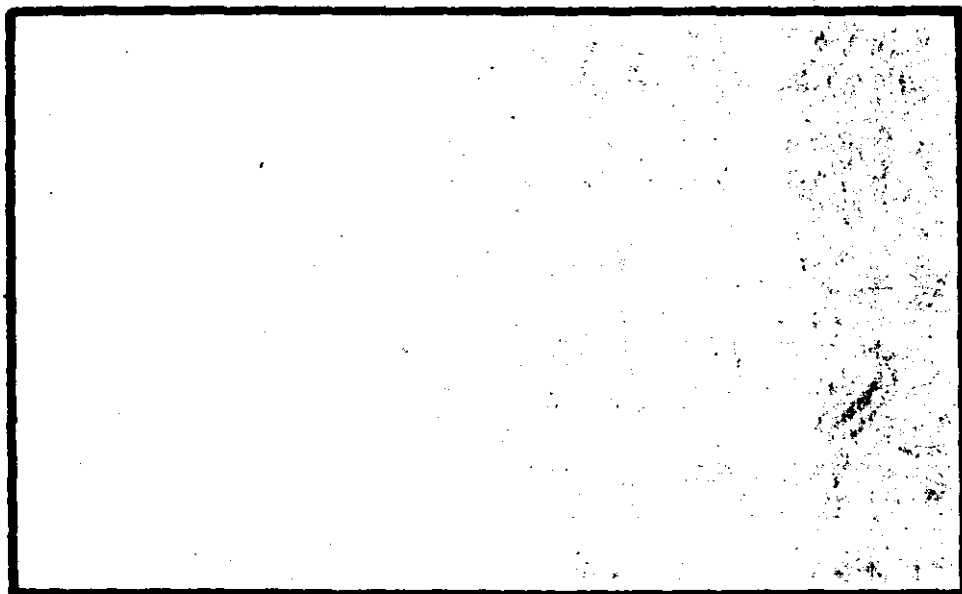


UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE FÍSICA



CAMPINAS

"NOVO LASER NO INFRAVERMELHO LONGÍNQUO
OBTIDO PELO BOMBEAMENTO ÓPTICO DA
MOLÉCULA $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$ "

por

JOSÉ TOMASELLI

Orientadora:

Profa. Dra. Elza da Costa Cruz Vasconcellos

Trabalho apresentado no Insti-
tuto de Física Gleb Wataghin
da UNICAMP como parte dos pré-
requisitos à obtenção do Títu-
lo de Mestre em Ciências

*Este exemplar corresponde à redação final da tese
defendida pelo aluno e aprovada pela comissão
Julga-dora*

Elza da Costa Cruz Vasconcellos

12/10/84

A consciência da unidade da espécie humana como uma efetiva comunidade atuante, pode ser alcançada unicamente medidante o emprego da ciência. O perigo inerente à atual situação se localiza numa possível tentativa de se utilizar a ciência de uma maneira limitada para se conseguir certos fins particulares.

O conhecimento não é algo que se possa manejar da mesma maneira que a energia inanimada. Caso se o maneje assim, a estupidez dos fins acaba se contrapondo à excelência técnica dos meios.

Por isso, o cientista deve encontrar-se em uma relação estreita, livre e amistosa com o aparelho democraticamente ordenado do Estado e os cidadãos devem possuir uma compreensão adequada das possibilidades e das limitações da ciência.

A cobiça privada e institucional, o desejo de conservar posições e hierarquias numa sociedade que já as superou, foram e continuam sendo fatores poderosos na obstrução do progresso. Se não enfrentarmos esses problemas agora, não há possibilidade de construirmos um mundo melhor.

Esse é o principal problema prático do nosso tempo, e é um problema social e político. A humanidade terá de resolvê-lo.

Perguntarão pela tua alma,

A alma que é ternura,

Bondade,

Tristeza,

Amor.

Mas tu mostrarás a curva do teu vôo

Livre, por entre os mundos...

E eles compreenderão que a alma pesa

Que é um segundo corpo,

E mais amargo,

Porque não se pode mostrar,

Porque ninguém pode ver...

Cecília Meireles (Cântico XVII)

*"Devemos permanecer sempre unidos,
para enfrentar as dificuldades da vida"*

Em memória de meu pai

*À minha mãe, operária tecelã aos nove
anos de idade, que aprendeu com a vida.
Aos meus filhos, Luis Antonio e José
Gabriel, que sabem sorrir.*

AGRADECIMENTO

Na realidade esse trabalho foi possível devido a participação de várias pessoas, que muito colaboraram na sua execução.

À minha orientadora, Elza da Costa Cruz Vasconcellos, pelo seu trabalho de orientação.

A Carlos Henrique de Brito Cruz, por um ano de trabalho em comum no laboratório, por sua ajuda e colaboração em relação ao sistema de vácuo da cavidade IVL, pelo sistema de alinhamento, pela montagem geral do sistema e pelo funcionamento do laser de CO_2 . Agradeço também ao Brito pelas frutíferas discussões em relação ao presente trabalho, bem como aos seus padrões éticos profissionais; sem a sua ajuda e colaboração esse trabalho não poderia ter sido realizado.

Ao Professor Francis Russel Petersen, prematuramente falecido em setembro de 1983, pelas suas importantes informações em relação ao funcionamento do laser de CO_2 e por suas qualidades profissionais. A Kenneth M. Evenson, que desempenhou um papel fundamental no funcionamento do laser IVL e pelas informações sobre a metodologia nas medidas de comprimentos de onda.

Ao Fernando Paixão pela ajuda na compreensão da simetria de grupos, baseada no curso que o Prof. William Harter ministrou na UNICAMP. Sem a colaboração do Fernando, o capítulo III dessa tese não poderia ser escrito. Ao Thebano Emílio, pelas madrugadas de trabalho em comum para se chegar às equações dos estados vibracionais das moléculas do grupo

pontual C_{2v} com cinco átomos.

Ao pessoal da Oficina do IFGW sob a coordenação do Vanderlei Natalino Martinez pelo excelente trabalho efetuado e aos quais se deve em grande parte a boa performance da cavidade IVL construída. Ao Cândido Rapozo, por ter conseguido o transformador de laser de CO_2 , sem o qual todo o sistema não poderia ter funcionado. Ao José Vicente, pelos seus pequenos serviços que somados se revelaram uma importante ajuda. Aos funcionários Goes, Ayrton e Walter pelos seus trabalhos feitos em laboratório. Agradeço também ao pessoal da Secção de Vidraria do IFGW.

À Valéria, pelo constante apoio e ajuda.

À Lori, Maria Ignez e Ana Toma pelo constante apoio a nível de secretaria.

À Lucila Labaki, pelo consciencioso trabalho de datilografia e de escrita de fórmulas dessa Tese.

Ao Guilherme, pelos desenhos efetuados.

Aos órgãos financiadores CNPq, FAPESP e CAPES, bem como ao National Bureau of Standards pelo fornecimento do gás molecular $^{13}CH_2F_2$.

Finalmente, a todos aqueles que sabendo das difíceis condições pessoais em que este trabalho foi executado, olharam-me com um sorriso de compreensão. A todos vocês, muito obrigado!

ÍNDICE

	pag.
1. Introdução	1
Referências	11
2. Capítulo I - Histórico e funcionamento de um laser no infravermelho longínquo	17
Referências	25
3. Capítulo II - Partes que compõem um sistema laser no infravermelho longín- quo	26
(II.1) a. Laser de bombeio	26
1. Laser de CO ₂ contínuo, con- vencional	28
2. Laser de CO ₂ tipo guia de ondas	29
3. Laser de CO ₂ TEA	31
4. Laser de CO ₂ , sequencial e com meio ativo isotopado	35
5. Bombeio a dois fotons	37
(II.2) b. Cavidade infravermelha lon- gínqua	
1. Introdução	41
2. Tipos de cavidade	
2.1 - Fabry-Perot	47
2.2 - Guia de ondas metá- lico	50
2.3 - Guia de ondas dielé- trico	54
2.4 - Outros tipos de ca- vidade	55
(II.3) c. Detetores	65
1. Video-detetores	65
1.1 - Detetores térmicos	
1.1.1 - Pneumáticos	67
1.1.2 - Piroelétricos	68
1.1.3 - Criogênicos (bo- lômetros)	69

	1.2 - Detetores fotocondutivos (quânticos)	69
	1.3 - Detetores retificados de circuito concentrado	71
	1.3.1 - Metal-Isolante-Metal	72
(II.4)	d. Técnicas de diagnóstico	75
	1. Espectro de absorção do meio ativo	75
	2. Medidas de frequência	78
	3. Medidas de polarização	84
	Referências	87
4.	Capítulo III - Estudo da molécula de $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$ e seus compostos isotopados	95
	1. Teoria de grupos aplicada às moléculas consideradas	95
	2. Modos normais de vibração	102
	3. Relaxação molecular do $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$	125
	4. Estrutura rotacional	129
	5. Transições rotacionais	142
	Referências	148
5.	Capítulo IV - Parte experimental	150
(IV.1)	a. Laser de bombeio	150
	1. Descrição da cavidade	150
	2. Otimização das condições de operação	152
(IV.2)	b. Laser no infravermelho longo	164
	1. Descrição da cavidade	164
	2. Parte óptica	166
	3. Sistema de vácuo	172
(IV.3)	c. Óptica externa	172

(IV.4)	d. Detetor Golay utilizado	176
(IV.5)	e. Montagem experimental	179
(IV.6)	f. Medidas	183
	Referências	196
6.	Capítulo V - Resultados	197
	a. Resultados anteriores a esse trabalho	197
	b. Laser de $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$	217
	Referências	239
7.	Conclusões	241
8.	Apêndice	242

INTRODUÇÃO

Lasers que emitem na região do infravermelho longo (IVL), com linhas que correspondem a comprimentos de onda variando entre $20\mu\text{m}$ a 2 mm, podem fornecer potências a nível de mW trabalhando em regime contínuo e potências a nível de KW e MW trabalhando em regime pulsado (1). Esse fato abre grandes perspectivas para aumentar e estender as aplicações que dependiam de outras fontes IVL. Ao mesmo tempo permitem desenvolver novas aplicações, que se tornaram possíveis pela existência desses novos elementos de radiação coerente.

Os lasers IVL ópticamente bombeados são um importante instrumento na espectroscopia de estados vibracionais excitados de moléculas polares (2). A conversão da potência do sinal infravermelho (IV) de bombeio num sinal IVL detetável, fornece um método para o estudo de transições vibracionais-rotacionais acopladas bem como de transições puramente rotacionais. Essa técnica é bem mais precisa do que outros meios espectroscópicos (2). Pelas medidas cuidadosas da frequência de emissão e das polarizações de saída, assim como pelo conhecimento preciso das radiações de bombeio, pode-se determinar com grande precisão os possíveis valores dos números quânticos J e K, respectivamente relacionados com o momento angular total da molécula e sua componente axial. Pode-se também determinar o valor de $|\Delta J|$, e com a ajuda de outras informações disponíveis da espectroscopia do infravermelho e de microondas, passa-se

a dispor de um conjunto de dados que frequentemente conduz à completa identificação das transições estudadas. Já foi efetuado um grande número de trabalhos nessa área (3). A partir dos dados assim obtidos pode-se deduzir as constantes espectroscópicas dos estados vibracionais excitados, com uma precisão muito maior do que até agora o foi por métodos convencionais (4). Esses estudos servem a dois propósitos diferentes: são necessários para se conseguir uma compreensão quantitativa do laser como tal e servem como base para modelos da estrutura rotacional de bandas vibracionais excitadas do meio ativo.

O valor das fontes IVL em estudos de ressonância magnética a laser (RML), já foi há bastante tempo reconhecido. A RML é uma técnica muito sensível para a observação de espécies paramagnéticas que existem na fase gasosa. Uma experiência de RML pressupõe um laser que emite no IVL. Posteriormente faz-se coincidir os componentes Zeeman dos subníveis de uma transição puramente rotacional com a radiação laser IVL, através da sintonização de um campo magnético externo. A absorção da radiação laser resultante dessa interação produz um sinal, que aparece como a primeira derivada da linha de absorção, se o campo magnético é modulado com uma amplitude bem menor do que a largura de transição (5). Observe-se que a maior sensibilidade do método RML sobre outras formas de ressonância magnética resulta principalmente da operação com frequências muito altas e do fato de que o meio de absorção se encontra dentro da cavidade (5). Devido à sua gran

de sensibilidade e à possibilidade de detetar espécies paramagnéticas diretamente, a RML é uma técnica muito útil para o estudo de reações de radicais livres na fase gasosa. Por outro lado, uma grande quantidade de informações de natureza puramente espectroscópica podem ser conseguidas com a análise detalhada do espectro RML, tais como: informações relacionadas com as várias interações hiperfinas, interações Zeeman e o Hamiltoniano rotacional. Tudo isso, por sua vez, conduz a uma melhor compreensão da geometria e da estrutura eletrônica das espécies. Por sua importância, um número muito grande de estudos com RML tem sido efetuado (6).

Os lasers IVL são também utilizados em espectroscopia do estado sólido. O GaAs epitaxial, por exemplo, tem sido fabricado e estudado na última década. Essa classe de material está em grande demanda na medida em que é utilizada numa variedade de aparelhos, tais como: transistores de microondas, diodos, circuitos integrados de ondas milimétricas e outros. Uma dopagem cuidadosamente controlada deve ser feita quando da sua utilização em aparelhos específicos. Atualmente pode-se produzir esse material extremamente puro. Entretanto, uma contaminação não intencional se torna altamente prejudicial e os elementos químicos responsáveis por essa contaminação precisam ser identificados. A melhor técnica capaz de identificar um elemento químico que prejudica a pureza e a mobilidade eletrônica do material é a espectroscopia de alta resolu-ção de IVL, usando campos magnéticos intensos (7). O pro-

cesso consiste na medida da energia de transição $1s \rightarrow 2p$ da impureza. Essa energia vai ser diferente para cada campo magnético aplicado na amostra, na medida em que ela depende do núcleo a que está ligado o eletrôn no estado $1s$. Em outras palavras, as diferenças de energia de transição são diretamente proporcionais à probabilidade de se encontrar um eletrôn fracamente ligado do doador. O laser IVL provoca a passagem $1s \rightarrow 2p$ e a resposta do sinal é fotocondutiva (8). A magneto-espectroscopia do estado sólido também se aplica a outras áreas da "ciência básica", tais como o estudo de fosfatos de terras raras, mais precisamente o $TbPO_4$ (9) e $DyPO_4$ (10). No caso do $TbPO_4$, esse estudo permitiu a demonstração da existência de dois dubletos magnéticos no estado inferior. As propriedades magnéticas são determinadas pela competição desses dois dubletos, o que veio a dirimir certas dúvidas em relação às propriedades magnéticas desse fosfato (9). No caso do $DyPO_4$, as constantes hiperfinas obtidas aplicando esse método espectroscópico estão de acordo com as interações hiperfinas de outros compostos do Dy^{3+} , o que eliminou a interpretação, feita por alguns autores, da existência de uma interação hiperfina anômala no $DyPO_4$ (10). Através dos estudos do espectro de transmissão de determinados comprimentos de onda do IVL, em função da variação do campo magnético, foi determinada a largura da linha de ressonância ciclôtrônica de eletrons livres do InSb (11). Outros estudos de magneto-espectroscopia do estado sólido a laser IVL estão indicados em (12).

Os progressos no desenvolvimento de lasers pulsados na região IVL abriram novas perspectivas nos estudos da interação da radiação coerente com plasmas gasosos. As pesquisas se desenvolvem em várias linhas que citaremos brevemente. A utilização de fontes submilimétricas juntamente com a possibilidade de criação de campos magnéticos de algumas centenas de kilogauss tornou possível o estudo da ruptura e aquecimento de plasmas usando efeitos de ressonância ciclotrônica. A teoria da ruptura gasosa para o caso ressonante foi feita pela resolução simultânea das equações de continuidade, difusão e energia (13), onde se demonstra que a utilização de pulsos curtos submilimétricos diminui sensivelmente a potência limiar de ruptura. Outra questão estudada é o aquecimento do plasma através da excitação do decaimento de instabilidades paramétricas. Esse processo físico é importante no sentido da utilização de lasers para a obtenção de plasmas a altas temperaturas. Os plasmas criados por ação laser sofrem rápida mudança dos perfis de densidade, possuem pequenas dimensões e tempos curtos de existência, o que impede a clara identificação das instabilidades paramétricas. Entretanto, no caso de plasmas de arco, a excitação dessas instabilidades podem ser estudadas a partir da radiação IVL intensa (14) de um laser de HCN. Entretanto, a mais importante aplicação da radiação intensa IVL é no diagnóstico de plasma para fusão nuclear em aparelhos, como por exemplo, tokamaks. Nesses aparelhos, a frequência de plasma ocorre na região milimétrica, tornando-o transparente para a ra-

dição submilimétrica e permitindo, portanto, a pesquisa. Por exemplo, uma das medidas úteis para a determinação da temperatura iônica é o espalhamento Thomson. Se o comprimento de onda da radiação é comparável ao comprimento de Debye, então o espalhamento Thomson é uma característica da flutuação devida ao movimento iônico. Nesse caso, a largura de linha da radiação espalhada é determinada pela temperatura iônica (15). A alta potência da radiação IVL pode também ser usada para medir coeficientes de transporte em plasma de máquinas tipo tokamak, pela deposição de energia numa pequena região do plasma e a consequente monitoração do seu fluxo na direção da região de deposição (15). Outra linha de pesquisa importante é o estudo da distribuição radial da corrente do plasma toroidal. Com isso pode-se compreender problemas de importância fundamental, tais como: fenômenos de transporte, instabilidade MHD e efeitos de pressão do plasma. As análises teóricas demonstraram que essa distribuição pode ser obtida indiretamente pela medida do campo poloidal magnético. Este, por sua vez, pode ser indiretamente determinado pela projeção de radiação coerente IVL através do plasma, com a posterior medida da rotação de Faraday da polarização. Vários trabalhos foram efetuados à procura de um método rotineiro para esse tipo de pesquisa (16). Outras publicações sobre esse assunto estão indicadas em (17).

Os lasers no IVL têm também aplicações importantes em metrologia de frequências. Antes do aparecimento de sinais coerentes nessa região do espectro, uma medida preci-

sa de frequências não era possível. Atualmente, uma detecção heteródina a partir de dois lasers de CO_2 estabilizados, juntamente com um oscilador de microondas, permite a medição de frequências absolutas de linhas IVL com precisão de fração de MHz (18). Um conhecimento de frequências com tal precisão é muito útil no planejamento e análise de medidas magneto-espectroscópicas (19), assim como na identificação de linhas rotacionais de moléculas vibracionalmente excitadas (2). Atualmente, a região de medidas precisas de frequências estende-se até 260 THz (20), o que cobre em parte a região onde se pode efetuar medidas diretas de comprimentos de onda com grande precisão (21). Isso tornou possível o cálculo da velocidade da luz com uma incerteza de 3,5 partes em 10^9 , a melhor até hoje efetuada. Esse resultado foi obtido pela multiplicação do valor da frequência da linha do metano usada para estabilizar a linha de 3,39 μm do laser He-Ne (22) pelo valor preciso desse comprimento de onda, 33922, 31376 (12) \AA (23). Obteve-se o valor $c = 299\,792\,456,2 (1,1)\text{m/s}$ (22), que é 100 vezes mais preciso que o até então feito. Devido à sua importância em metrologia, magneto-espectroscopia e espectroscopia rotacional, um grande número de trabalhos de medidas de frequências foi efetuado (24).

A espectroscopia do IVL é um importante instrumento para estudos astronômicos e da atmosfera terrestre. Nesse caso, as fontes emissoras de linhas IVL se encontram no espaço cósmico e em atmosferas terrestre e de outros planetas, e são detetadas por interferômetros do tipo Michel-

son, Fabry-Perot ou especialmente construídos para esse fim. A instrumentação de detecção é colocada a bordo de aviões ou balões onde são feitas as experiências, visto que a atmosfera terrestre a baixas altitudes é opaca à radiação IVL. Dessa maneira, constatou-se a presença de NH_3 na atmosfera do planeta Júpiter (25), como também deduziu-se a existência de H_2 e cristais de NH_3 na atmosfera desse planeta (26). Efetuou-se também o levantamento do espectro IVL da nebulosa de Kleinmann-Low, que não é observável em linhas do visível e de rádio, o que permitiu a dedução da sua temperatura variando entre 70 e 95°K (27). A teoria cosmológica da grande explosão inicial e medidas efetuadas nas regiões óptica e de microondas, tendem a comprovar a idéia de que o universo contém uma radiação isotrópica de corpo negro, com temperatura característica de $2,7^\circ\text{K}$. Medidas espectrais precisas dessa radiação não são possíveis para frequências acima do pico do espectro do corpo negro ($\sim 6 \text{ cm}^{-1}$). Um espectrômetro IVL foi especialmente desenvolvido para medir essa radiação entre 3 e 18 cm^{-1} (28). Linhas puramente rotacionais de H_2O e O_3 foram registradas no espectro de absorção IVL da estratosfera terrestre. Com isso, foram determinadas as densidades de H_2O e O_3 em colunas da estratosfera acima de 29 km (29). Outros trabalhos feitos nessa área estão indicados em (30).

Como vimos, importantes são as aplicações das fontes coerentes de IVL, tanto em áreas da "ciência básica" como da "ciência aplicada". A espectroscopia de estados vi

bracionais excitados de moléculas polares, a magnetoespectroscopia do estado sólido, o estudo de íons e moléculas paramagnéticas, o diagnóstico de plasmas, a metrologia de frequências, os estudos astronômicos e da atmosfera, encontram nos lasers IVL uma importante ferramenta metodológica para o seu ulterior desenvolvimento. Observemos, entretanto, que esses lasers em regime contínuo podem ser sintonizados numa pequena faixa do espectro, tipicamente de 1 a 10 MHz, o que restringe sua aplicação para os casos em que há uma coincidência bem próxima entre a frequência do laser de bombeio e a linha de absorção da amostra. Atualmente, existem aproximadamente 1300 linhas (2) descobertas nessa região e aproximadamente 100 delas (1) têm potência de mW ou mais. Coloca-se, portanto, como tema de pesquisa importante, a obtenção de novas linhas potentes, para preencher os vazios do espectro IVL. É esse o problema tratado nesse trabalho, Trata-se da construção de uma cavidade de laser, do tipo Fabry-Perot, para a observação de novas linhas na região IVL. O elemento ativo com que trabalhamos foi o $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$ (isótopo do carbono 13) e dezenas de linhas, entre as quais várias intensas, foram observadas pela primeira vez, o que demonstra o extraordinário comportamento dessa molécula em relação ao bombeio óptico.

A tese se encontra dividida em cinco capítulos. No primeiro se faz um pequeno histórico e uma breve exposição sobre os princípios de funcionamento de uma laser no IVL. No segundo capítulo foi feito um levantamento das pesquisas sobre as partes que compõem um laser no IVL, onde nos detemos nos lasers de bombeio que podem ser utilizados, nas cavidades IVL, em detetores de sinal submilimétrico e em técnicas de diagnóstico. No terceiro capítulo efetuamos um estudo, baseado em teoria de grupos, da molécula de $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$ e seus compostos isotopados, uma vez que um dos isótopos dessa molécula é o elemento ativo do nosso laser. No quarto capítulo apresentamos a parte experimental da tese nos detendo no laser de bombeio, no laser IVL, na óptica externa, no detetor Golay utilizado, na montagem experimental e nas medidas. Finalmente, no capítulo cinco apresentamos os resultados e sua discussão, com um breve resumo sobre os resultados anteriores a esse trabalho.

REFERÊNCIAS DA INTRODUÇÃO

1. Hodges, D.T.; Infrared Phys., 18, 375 (1978)
2. Henningsen, J.O.; Molecular Spectroscopy by Far-Infrared Laser Emission in Infrared and Millimeter Waves, vol. 5, Academic Press (1982)
3. Ver, por exemplo: Chang, T.Y.; Bridges, T.J.; Opt. Commun., 1, 423 (1970)
 Chang, T.Y.; Bridges, T.J.; Burkhardt, D.T.; Appl. Phys. Lett., 17, 249 (1970)
 Duxbury, G.; Gamble, J.T.; Herman, H.; IEEE trans. MTT, 22, 1108 (1979)
 Graner, G.; Opt. Commun., 14, 67 (1975)
 Henningsen, J.O.; IEEE J. Quant. Elect., Q-E13, 435 (1977)
 Henningsen, J.O.; Petersen, J.C.; Infrared Phys., 18, 475 (1978)
 Henningsen, J.O.; Petersen, J.C.; Petersen, F.R., Jennings, P.A.; Evenson, K.M.; J. Mol. Spect., 77, 298 (1979)
 Jones, H.; Taubmann, G.; Takami, M.; IEEE J. Quant. Elect., QE-18, 1997 (1982)
4. Ver, por exemplo: Chang, T.Y.; Bridges, T.J.; Opt. Commun., 1, 423 (1970)
 Chang, T.Y., Mc Gel, J.D.; Appl. Phys. Lett., 19, 103 (1971)
 Arimondo, E.; Inguscio, M.; J. Mol. Spect., 75, 81 (1979)

5. Cook, J.M.; Evenson, K.M.; Carleton, J.H.; Curl, R.F.;
J. Chem. Phys., 64, 1381 (1976)
6. Ver, por exemplo: Hougen, J.T.; Radford, H.E.; Evenson,
K.M.; Howard, C.J.; J. Mol. Spec., 56, 210 (1975)
Cook, J.M.; Evenson, K.M.; Howard, C.J.; Curl, R.F.;
J. Chem. Phys., 64, 1381 (1976)
Mucha, J.A.; Jennings, D.A.; Evenson, K.M.; Hougen, J.
T.; J. Mol. Spect., 68, 122 (1977)
Hougen, J.T.; Mucha, J.A.; Jennings, D.A.; Evenson, K.
M.; J. Mol. Spec., 72, 463 (1978)
Saykally, D.J.; Evenson, K.M.; J. Chem. Phys., 71, 1564
(1979)
Saykally, D.J.; Evenson, K.M.; Phys. Rev. Lett., 43,
515 (1979)
7. Afsar, M.N.; Button, K.J.; McCoy, G.L.; Int. J. IR and
Mm Waves, 1, 145 (1980)
8. Ver, por exemplo: Fetterman, H.R.; Larsen, D.M.; Still
man, G.E.; Tannenwald, P.E.; Phys. Rev. Lett., 26, 975
(1971)
Fetterman, H.R.; Waldman, J.; Wolfe, C.M.; Stillman,
G.E.; Parker, C.D.; Appl. Phys. Lett., 21, 434 (1972)
Afsar, M.N.; Button, K.J.; McCoy, G.L.; Int. J. IR and
Mm Waves, 1, 145 (1980)
Afsar, M.N.; Button, K.J.; Cho, A.Y.; Morkoc, H.; Int.
J. IR and Mm Waves, 2, 1113 (1981)
9. Lewis, J.F.L.; Prinz, G.A.; Phys. Rev. B, 10, 2898
(1974)

10. Prinz, G.A.; Lewis, J.F.L.; Wagner, R.J.; Phys. Rev.B, 2907 (1974)
11. Kaplan, R.; McCombe, B.O.; Wagner, R.J.; Solid State Commun., 12, 967 (1973)
12. Rudashevsky, E.G.; Prokhorov, A.S.; Velikov, L.V.; "Submillimeter Spectroscopy of Weak Antiferromagnets in Magnetic Fields up to 300 kOe; IEEE trans. MTT, 22, 1064 (1974)
- Yoshihiro, K.; Tokumoto, M.; Yamanouchi, C.; "Far - Infrared Properties of Interacting Donors in Antimony-Doped Germanium"; IEEE trans. MTT, 22, 1072 (1974)
- Kononenko, V.L.; Mandel'stam, T.S.; Murzin, V.N.; Vavilov, V.S.; Zayats, V.A.; "Submillimeter Absorption Spectra and Phase Transition of Indirect Excitons in Germanium"; IEEE trans. MTT, 22, 1086 (1974)
- Von Ortenberg, M.; "Submillimeter-Laser Magnetospectroscopy in Tellurium Making Use of the Nernst Effect"; IEEE trans. MTT, 22, 1081 (1974)
- Wherrett, B.S.; Pidgeon, C.R.; Brignall, N.; Wood, R. A.; "Electric-Dipole Contributions to Resonant Far-Infrared Difference-Frequency Mixing in InSb"; IEEE trans. MTT, 22, 1100 (1974)
- Eremenko, V.V.; Naumenko, V.M.; Zvyagin, A.I.; Kut'ko, V.I.; Maslennikov, A.I.; "Low Frequency Excitations in Antiferromagnetic Tungstates (NiWO_4 , CoWO_4); IEEE trans. MTT, 22, 1069 (1974)
- Billerey, O.; Adam, A.; Terrier, C.; Leotin, J.; Khmou, A.; Ousset, J.C.; "Magnetic Resonances in NiCl_2 and

- NiBr₂ Study by Using Submillimeter Microwaves"; Int. J. IR and Mm Waves, 2, 595 (1981)
13. Lax, B.; Cohn, D.R.; Appl. Phys. Lett., 23, 363 (1973)
14. Jassby, D.L.; J. Appl. Phys., 44, 919 (1973)
15. Jassby, D.L.; Cohn, D.R.; Lax, B.; Halverson, W.; Nucl. Fus., 14, 745 (1974)
16. Ver, por exemplo: Soltwisch, H.; Equipe, T.F.R.; Infrared Phys., 21, 287 (1981)
Ma, C.H.; Hutchinson, D.P.; Staats, P.A.; Vander Sluis, K.L.; Int. J. IR and Mm Waves, 3, 263 (1982)
Vuolo, J.H.; Galvão, R.M.O.; Rev. Bra. Fis., 12, 912 (1982)
17. Brossier, P.; Blanken, R.A.; "Interferometry at 337 μ m on a Tokamak Plasma"; IEEE trans, MTT, 22, 1053 (1974)
Gehre, O.; "A Heterodyne-Detection System for Measurements in Collective HCN-Laser Scattering from Thermonuclear Plasmas"; IEEE trans. MTT, 22, 1061 (1974)
Tait, G.D.; Robinson, L.C.; Bastlett, D.V.; "Plasma Modulation of an HCN Gas Laser"; IEEE trans. MTT, 22, 1109 (1974)
Evans, D.E.; Yeoman, M.L.; "Spatially Resolved Measurements of Impurities and the Effective Charge \bar{Z} in a Tokamak Plasma": Phys. Rev. Lett., 33, 76 (1974)
18. Petersen, F.R.; Evenson, K.M.; Jennings, D.A.; Wells, J.S.; Gotto, K.; Jimenez, J.J.; IEEE J. Quant. Elect., Qe-11, 838 (1975)

19. Radford, H.E.; Petersen, F.R.; Jennings, D.A.; Mucha, J.A.; IEEE J. Quant. Elect., QE-13, 92 (1977)
20. Jennings, D.A.; Petersen, F.R.; Evenson, K.M.; Optics Lett., 4, 129 (1979)
21. Jimenez, J.J.; Petersen, F.R.; Infrared Phys., 17, 541 (1971)
22. Evenson, K.M.; Wells, J.S.; Petersen, F.R.; Danielson, B.L.; Day, G.W.; Appl. Phys. Lett., 22, 192 (1973)
23. Barger, R.L.; Hall, J.L.; Appl. Phys. Lett., 22, 196 (1973)
24. Ver, por exemplo: as citações (18) e (19) e Kramer, G.; Weiss, C.O.; Appl. Phys., 10, 187 (1976)
Petersen, F.R.; Evenson, K.M.; Jennings, D.H.; Scalabrin, A.; IEEE J. Quant. Elect., QE-16, 319 (1980)
Blaney, T.G.; Knight, D.J.E.; Lloyd, E.K.M.; Opt. Commun., 25, 176 (1979)
Petersen, F.R.; Scalabrin, A.; Evenson, K.M.; Int. J. IR and Mm Waves, 1, 111 (1980)
Scalabrin, A.; Petersen, F.R.; Evenson, K.M.; Jennings, D.A.; Int. J. IR and Mm Waves, 1, 117 (1980)
25. Baluteau, J.P.; Marten, A.; Bussoletti, E.; Anderegg, M.; Moorwood, A.F.M.; Beckman, J.E., Coron, N.; Astron. Astroph., 64, 61 (1978)
Furniss, I.; Jennings, R.E.; King, K.J.; Icarus, 35, 74 (1977)
26. Erickson, E.F.; Goorvitch, D.; Simpson, S.P.; Strecker, D.W.; Icarus, 35, 61 (1977)

27. Erickson, E.F.; Strecker, D.W.; Simpson, G.P.; Goorvitch, D.; Augason, G.C.; Scargle, J.D.; Caroff, L.J.; Witteborn, F.C.; *Astroph. J.*, 212, 696 (1977)
28. Mather, J.C.; Richards, P.L.; Woody, D.P.; *IEEE trans. MTT*, 22, 1046, (1974)
29. Naylor, D.A.; Clark, T.A.; Boreiko, R.T.; *Infrared Phys.*, 21. 271 (1981)
30. Corsi, S.; Dall'oglio, G.; Fonti, S.; Guidi, I.; Melchiorri, B.; Melchiorri, F.; Natale, V.; Mencaraglia, F.; Lombardini, P.; Trivero, P.; Siversten, S.; "Atmospheric Noise in the Far Infrared (300-3000 μm)"; *IEEE trans. MTT*, 22, 1036 (1974)
- Goldsmith, P.F.; Plambeck, R.L.; Chiao, R.Y.; "Measurement of Atmospheric Attenuation at 1,3 and 0,87 mm with an Harmonic Mixing Radiometer"; *IEEE trans. MTT*, 22, 1115 (1974)
- Beckman, J.E.; Shaw, J.A.; "Optimal Design for Sub - millimeter Astronomy", *IEEE trans. MTT*, 22, 1113 (1974)
- Storey, J.W.V.; Watson, D.M.; Townes, C.H.; "An Airbone Far-Infrared Spectrometer for Astronomical Observations"; *Int. J. IR and Mm Waves*, 1. 15 (1980)

CAPÍTULO I

HISTÓRICO E FUNCIONAMENTO DE UM LASER NO INFRAVERMELHO
LONGÍNQUO

A história da radiação coerente no infravermelho longínquo (1), começa em 1962-1963, com estudos de descarga Glow feitos por Patel numa mistura He:Ne e por Mathias e Parker numa mistura de $H_2O:H_2CN$ (2). As pesquisas utilizando descarga Glow em lasers moleculares foram efetuadas ativamente durante o período de 1963 a 1970, com trabalhos visando a obtenção de radiação coerente numa região, até então difícil, do espectro eletromagnético. Entretanto, em 1970 essas pesquisas sofreram uma mudança qualitativa, com o advento de lasers moleculares opticamente bombeados.

Nesse ano, Chang e Bridges (3), trabalhando com o gas molecular de CH_3F como absorvedor saturável de um laser de CO_2 em chaveamento Q, descobriram que a linha 9P20 coincidia aproximadamente com as linhas de absorção $Q(1,12)$ e $Q(2,12)$ do estiramento C-F e que a inversão de população poderia ser obtida entre os níveis $J = 12$ e $J = 11$ da molécula vibracionalmente excitada. Efetuando a absorção numa cavidade sintonizável, os autores observaram emissão estimulada em transições puramente rotacionais e, portanto, operaram o primeiro laser no IVL bombeado opticamente (figI1a). Na realidade, o bombeio foi tão eficiente, que obteve-se ação laser em duas transições adicionais para cada $K = 1,2$: uma transição em cas-

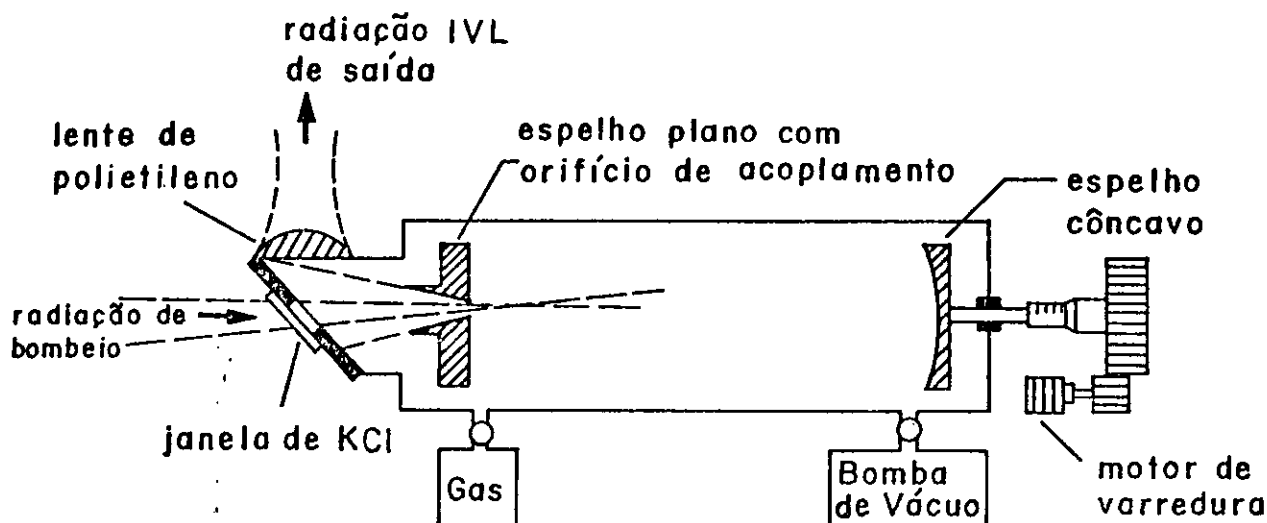


fig. I1a - Esquema do primeiro laser no IVL bombeado opticamente

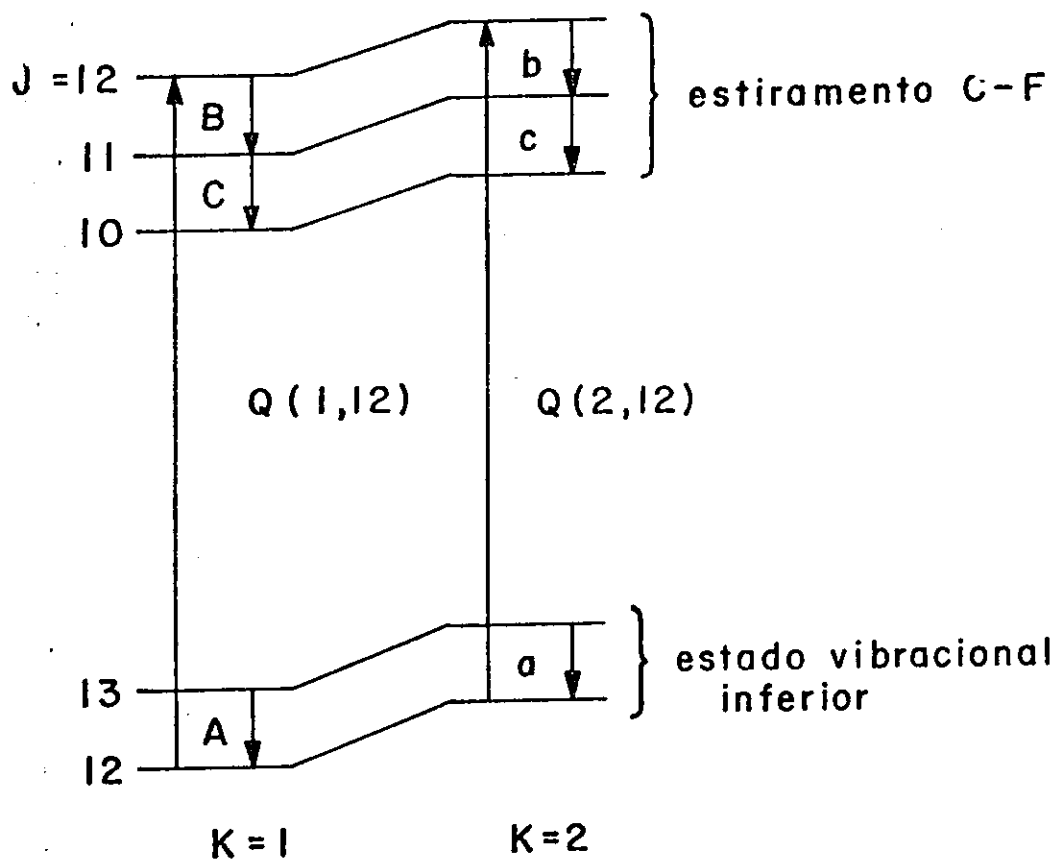


fig. I1.B - Esquema das transições laser obtidas por Chang e Bridges (3) no CH_3F

cata no estado excitado do estiramento C-F e outra, no estado vibracional inferior, a partir da despopulação do nível de partida (fig.11b).

O CH_3F , sendo uma molécula simétrica, já tinha sido bastante estudado. O verdadeiro avanço que se obteve foi a criação de uma nova fonte de radiação monocromática, a partir de bombeio óptico, nessa região do espectro. Em geral, o bombeamento óptico para excitação de lasers, mostra-se inconveniente por causa de sua baixa eficiência e complexidade do sistema. Entretanto, algumas vezes essa técnica é o único meio para se obter ação laser (por exemplo, no laser de corante sintonizável) e demonstrou ser extremamente eficaz na geração de radiação coerente na região submilimétrica.

Os princípios de funcionamento de um laser no IVL bombeado opticamente são relativamente simples e podem ser compreendidos a partir da fig.12, que representa o diagrama parcial dos níveis energéticos de uma molécula simétrica. Dois estados vibracionais estão representados na figura, sendo que o inferior pode ser o estado fundamental da molécula ou não. Cada estado vibracional consiste de um grande número de níveis rotacionais com diferentes números quânticos J e K. A coincidência acidental entre uma linha de absorção vibracional-rotacional da molécula e a linha de emissão infravermelha (IV) de bombeio faz com que as moléculas sejam excitadas e passem de um determinado nível rotacional (J,K) do estado vibracional inferior para o nível rotacional (J',K') do estado vibra-

cional superior. Uma vez que a população térmica do nível vibracional superior é muito pequena, uma inversão de população entre os níveis (J', K') e $(J'-1, K')$ é facilmente estabelecida. A inversão de população resultante entre níveis rotacionais e os altos valores dos elementos da matriz de transição correspondente, devido ao momento dipolar permanente da molécula, conduzem a um alto ganho e emissão laser em transições puramente rotacionais na região espectral, que varia de $20 \mu\text{m}$ a 2 mm. Às vezes, a ação laser se obtém através de transições em cascata de $(J'-1, K')$ para $(J'-2, K')$, bem como no estado vibracional inferior, devido à despopulação do nível de partida. Essa descrição é válida também para moléculas lineares, caso em que somente os níveis $K = 0$ estão presentes.

Desde que a energia de separação dos níveis rotacionais é menor ou igual a KT , à temperatura ambiente, a energia do foton da radiação IVL é bem pequena. A proximidade dos níveis energéticos torna bastante difícil a obtenção da inversão de população por outros meios que não sejam o bombeamento óptico. Basta dizer que a excitação através da descarga Glow foi efetiva somente em cinco moléculas (NH_3 , H_2O , H_2S , SO_2 e HCN) (2). Esse tipo de dificuldade não aparece com o bombeio óptico, devido ao alto grau de monocromaticidade da radiação de bombeio, que pode então popular um particular nível rotacional.

O esquema de funcionamento do laser IVL não fica completo se não possuímos algumas indicações sobre os processos de relaxação. Para tanto, verificaremos o que

acontece com a linha de $496 \mu\text{m}$ do CH_3F , que é a melhor es tudada. Apesar do raciocínio ser particular, o formalismo é completamente geral, podendo ser aplicado à maioria dos sistemas.

O modelo adotado está indicado na fig. I3. O nível superior é opticamente bombeado à taxa ω_p . A população resultante é termalizada rotacionalmente por colisões à taxa ζ_R^{-1} . Para simplificar, assumiremos que a mesma taxa de relaxação ζ_R^{-1} se aplica aos processos em que $K = 0$ (normalmente lentos) e $K \neq 0$ (4). No estágio seguinte o estado vibracional excitado é rapidamente termalizado entre os níveis v_3 e também transferido para os níveis ressonantes próximos v_6 e múltiplos. Essas transferências são do tipo V - V (vibracional - vibracional), e se efetuam a taxas ζ_{VV}^{-1} . A transferência ressonante V - V resulta somente numa redistribuição da população e não de uma remoção da energia vibracional do sistema molecular. Consequentemente, a temperatura dos níveis v_3 , v_6 e múltiplos cresce até T_3 , que é significativamente maior do que a temperatura ambiente T_0 . Para efeito de simplificação, assumimos que todos os outros múltiplos ressonantes não são afetados e permanecem à temperatura T_0 . O excesso de energia vibracional acumulado relaxa de maneira relativamente lenta, seja por colisões com as paredes da cavidade, seja por processos de transferência V - T/R (vibracional - translacional/rotacional), a taxas ζ_v^{-1} . A pressões relativamente altas do gas e em cavidades de grande diâmetro, dominam os processos V - T/R. A baixas pressões e em cavida

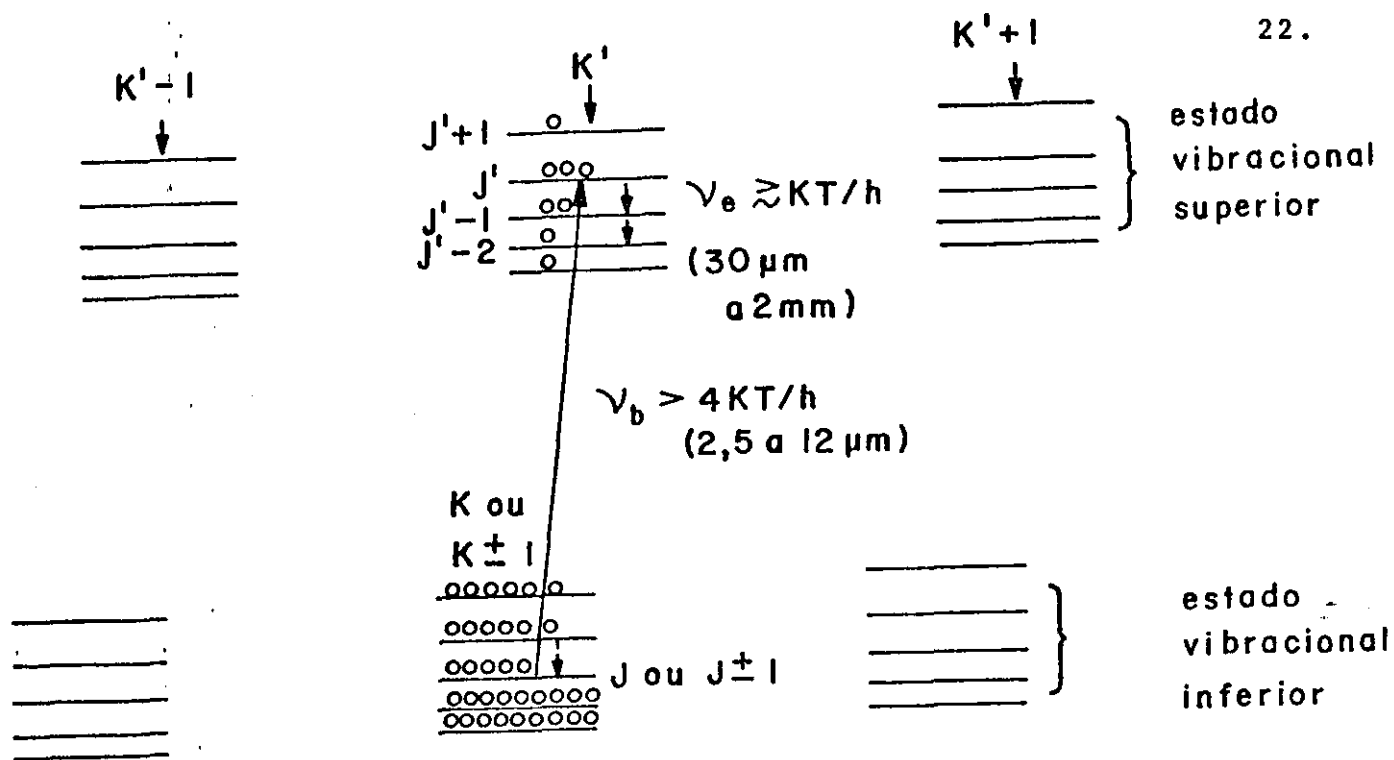


Fig. I.2 - Diagrama parcial dos níveis energéticos de uma molécula simétrica com indicações das possíveis transições laser.

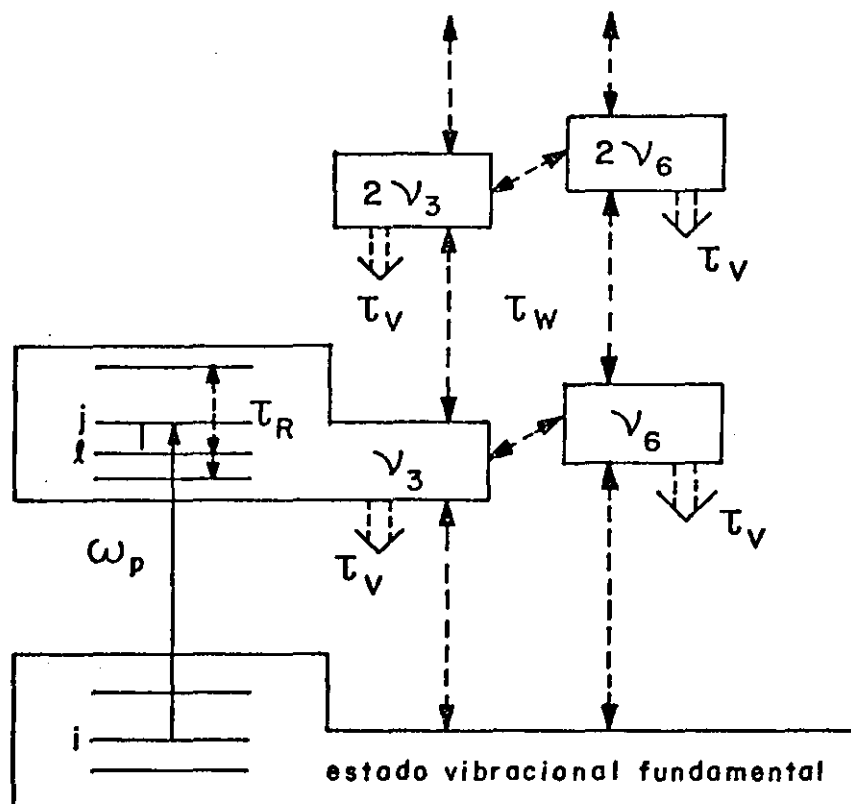


Fig. I.3 - Esquema dos processos de relaxação da linha de $496 \mu\text{m}$ do CH_3F (6)

dades de pequeno diâmetro dominam as colisões com as paredes e τ_v é determinado pelo tempo de difusão. Os valores aproximados das taxas são: $\tau_R^{-1} \sim 10^8 \text{ s}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$; $\tau_{V-T/R}^{-1} \sim 10^3 \text{ s}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$; $\tau_{\text{dif}}^{-1} \sim 10^3 \text{ s}^{-1} \text{ Torr cm}^2$ (5). Para os processos ressonantes $V - V$, temos $\tau_{VV} \sim 2 \text{ a } 9 \times 10^{-6} \text{ s Torr}$ (6)

Em resumo, colisões corrento à taxa τ_R^{-1} , tendem a termalizar a população entre os vários níveis rotacionais de cada estado vibracional. A relaxação vibracional deve ser suficientemente rápida para prevenir a destruição de inversão de população e manter a emissão em regime estável. A taxa de relaxação relativamente lenta, se comparada com a termalização rotacional, dominada seja por difusão, seja por processos $V - T/R$, vai limitar as pressões de operação típicas entre valores que vão de 20 mTorr a 700 mTorr aproximadamente. Tais pressões reduzem a absorção do bombeio, afetando negativamente a taxa de extração de energia do sistema.

O modelo das equações de taxa elaborado por Tucker (7) prediz a condição para um ganho positivo da emissão, que pode ser expresso da seguinte maneira:

$$\frac{h \nu_{IVL}}{kT} f_j \frac{\tau_r}{\tau_R} < 1 \quad (1)$$

onde h é a constante de Planck, ν_{IVL} é a frequência da radiação IVL, f_j o fator de Boltzman para o nível rotacional superior, τ_v o tempo de relaxação vibracional, τ_R o tempo de colisão rotacional; $\tau_R \sim (\pi \Delta \nu_h)^{-1}$, onde $\Delta \nu_h$ é a largura de banda homogênea, aproximadamente 40 MHz Torr^{-1}

para as moléculas polares até agora estudadas (5).

Em moléculas simétricas as ações laser obedecem às regras de seleção $\Delta J = 0, \pm 1$; $\Delta K = 0$. No caso de moléculas assimétricas essas regras são relaxadas e várias transições laser com diferentes comprimentos de onda podem existir para um dado nível vibracional superior.

Resumindo, esse método de bombeio óptico pode ser aplicado a moléculas com momento dipolar permanente e sofre a limitação de exigir uma coincidência aproximada entre a linha de absorção da molécula e a linha de bombeio do laser excitador. Uma de suas grandes vantagens é que, frequentemente, diferentes linhas IVL podem ser geradas a partir de uma só linha de bombeio. Isso se torna particularmente importante, no caso de moléculas mais complexas, onde graus de liberdade maiores estão envolvidos e as regras de seleção para os dipolos elétricos de transição são relaxadas devido à redução de simetria.

A detecção do sinal, usualmente não constitui problema. Os comprimentos de onda podem ser medidos com uma precisão relativa da ordem de 10^{-4} com um interferômetro Fabry-Perot, ou frequências podem ser medidas com uma precisão da ordem de 10^{-7} , utilizando-se técnicas heterodinas (8). A potência do sinal e sua polarização podem ser estudadas sob várias condições impostas ao elemento ativo, ou sob influência de campos externos.

REFERÊNCIAS DO CAPÍTULO I

1. Coleman, P.D.; IEEE J. Quant. Elect., QE-9, 130 (1972)
2. Coleman, P.D.; J. Opt. Soc. Am., 67, 894 (1977)
3. Chang, T.Y.; Bridges, T.J.; Opt. Commun., 1, 423
(1970)
4. Oka, T.; Collision-induced rotational transitions in
Advances in atomic and molecular physics, vol. 9,
Academic Press (1973)
5. Hodges, D.T.; Infrared Phys., 18, 375 (1978)
6. Chang, T.Y.; Optical pumping in gases in Nonlinear In-
frared Generation; Springer-Verlag (1977)
7. Tucker, J.R.; Conf. Digest, Intern. Conf. Submil. Waves
and their Applic., Atlanta (1974), citado em (5)
8. Henningsen, J.O.; Molecular Spectroscopy by Far-Infra-
red Laser Emission in Infrared and Millimeter Waves,
vol. 5, Academic Press (1982)

CAPÍTULO II

PARTES QUE COMPÕEM UM SISTEMA LASER NO INFRAVERMELHO LONGÍNQUO

O esquema geral de funcionamento de um laser no IVL bombeado opticamente está indicado na fig (II.1).

O laser de bombeio [a], com uma determinada potência e frequência, excita o elemento ativo da cavidade IVL [b], que está sob determinada pressão e temperatura, eventualmente sob a ação de um campo externo. O sinal emitido no IVL é captado por um detetor [c] e passa a ser diagnosticado no equipamento correspondente [d]. O diagnóstico consiste basicamente nas medidas de comprimento de onda, frequência, polarização e potência do sinal IVL. A cavidade de IVL pode ser eventualmente monitorada por um sistema opto-acústica.

Nos deteremos brevemente em cada um dos elementos que compõem o esquema.

(II.1) a. Laser de bombeio

O laser de CO_2 é o mais amplamente utilizado, porque emite em muitas linhas e tem boa superposição com linhas de absorção das moléculas que funcionam como elemento ativo. Entretanto, outros lasers, tais como os de HF e N_2O (1) são ocasionalmente usados. Em princípio, qualquer laser no IV, tais como os de CO, DF, HCl, HBr, são potencialmente utilizáveis como fonte de bombeio. Os principais lasers de CO_2 empregados no esquema de excitação são os seguintes:

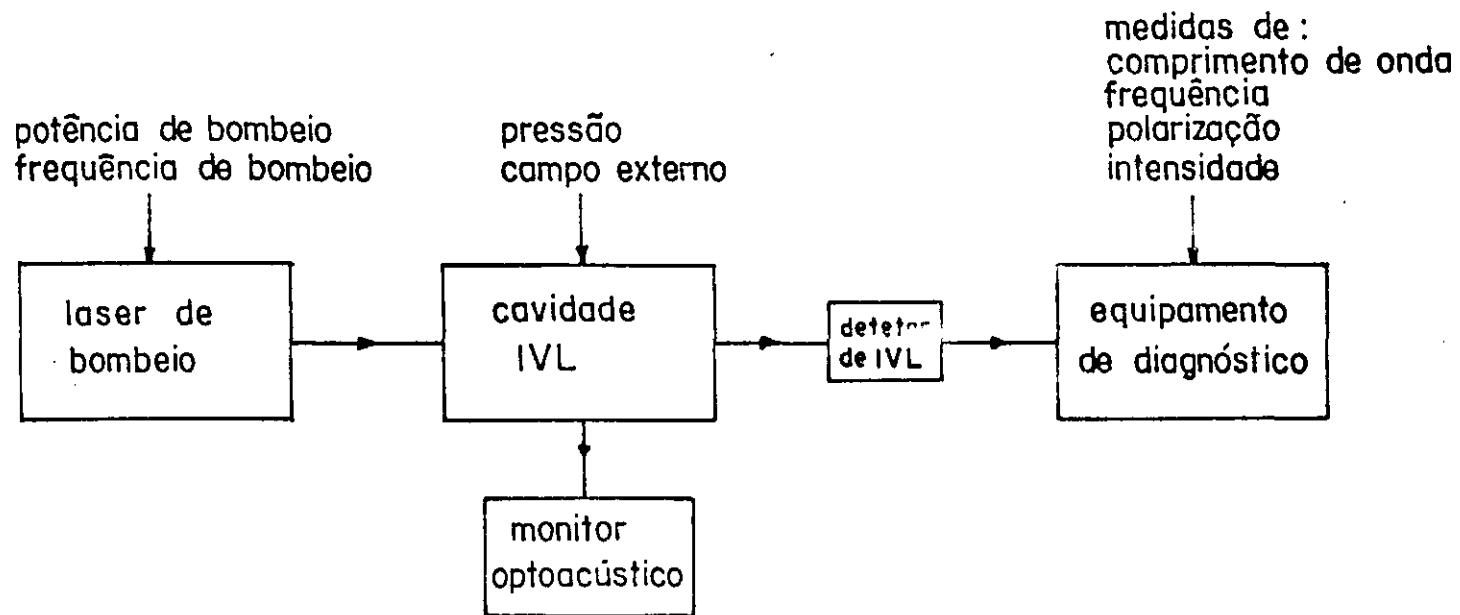


Fig. II.1 - Diagrama esquemático da emissão laser IVL

a.1-Laser de CO_2 contínuo convencional

Uma das configurações amplamente utilizadas para o laser de CO_2 de bombeio é a de um tubo de Pyrex de 2 a 3m de comprimento, com aproximadamente 20 mm de diâmetro, no qual a mistura de gases (CO_2 : N_2 : He) flui continuamente, podendo se utilizar diafragmas como limitadores dos modos. Esse tipo de laser pode emitir com uma potência de 20 a 50W nas linhas mais fortes e possui um feixe TEM_{00} de boa qualidade. Para efeitos práticos, um bombeio com 10W de potência nas linhas mais fortes já provoca os resultados desejados, apesar de que uma potência entre 50 e 100W representa o nível de bombeio mais adequado (2). Note-se que em condições favoráveis, emissão laser IVL foi obtida com potências inferiores a 100 mW (3).

Pode-se também utilizar um laser de CO_2 de menor comprimento, aproximadamente 1m, selado, com diâmetro interno do tubo de 8mm. Esse laser pode fornecer uma potência de 10 a 15W, num modo que se aproxima ao do laser guia de ondas. A potência pode ser elevada a picos de 50W, pela pulsação da fonte de alimentação a uma taxa de repetição de 300 Hz. Esse tipo de laser apresenta a vantagem de aumentar a sintonia, devido ao aumento do "free-spectral range". Simultaneamente, a estabilidade do sistema fica melhorada devido a ausência de fluxo de gases e pela redução da carga térmica nos componentes ópticos.

Uma construção rígida e termicamente estável é sempre desejável. Entretanto, não é necessária a introdução de uma estabilização ativa da frequência do laser excita-

dor. Mesmo as linhas relativamente fracas do IVL oscilarão, com variação de frequência de bombeio de pelo menos 5 a 10 MHz e para lasers de CO_2 bem construídos, as excursões de frequências estarão dentro dessa faixa por várias horas.

Para um estudo mais acurado das linhas IVL individuais, caso em que é importante manter as condições de bombeio inalteradas por um longo período, é desejável uma estabilização ativa do sistema. Para linhas de absorção fortes, pode ser utilizada a técnica opto-acústica para fixar o pico de absorção da molécula em função da frequência de emissão do laser excitador (4). Pode-se também fixar o centro do "lamb dip" transferido da radiação IV para a IVL (5).

Para linhas de bombeio fracas, pode-se conseguir uma relação sinal/ruído aceitável. Nesse caso, uma variedade de esquemas alternativos pode ser utilizada, o mais simples dos quais envolve a fixação num ponto específico da potência de saída versus frequência do laser de CO_2 . Dessa maneira, Lund e outros (6) conseguiram reduzir a excursão do laser de 23 MHz para 3 MHz, para um tempo de observação de 7,5 min. Um processo mais sofisticado de estabilização envolve a estabilização da fluorescência saturada de um laser de CO_2 de referência em relação ao centro da linha do laser de CO_2 de bombeio (7).

a.2 - Laser de CO_2 , tipo guia de ondas

Uma das exigências impostas para o funcionamento do laser IVL é a coincidência entre a linha de absorção da

molécula e a linha de bombeio, que se processa de maneira fortuita. A solução do problema de novas linhas no IVL, através da obtenção de novas coincidências, foi tentada de várias maneiras e uma delas é a utilização de laser CO_2 guia de ondas. Esse tipo de laser, trabalhando a pressões maiores, permite o aumento da largura de banda, devido ao alargamento por pressão, que é de aproximadamente $4,5\text{MHz/Torr}$ (8).

Abrams construiu um dos primeiros lasers CO_2 guia de ondas selado, que operando em regime contínuo, chegou a atingir larguras de banda superiores a 1GHz , com pressões de até 300Torr (8). Entretanto, a potência de saída foi pequena, chegando no máximo a $0,5\text{W}$ nas condições mais favoráveis, o que limitou a sua aplicação como laser de bombeio. Potências de até $39,5\text{W}$ (51W/m) foram obtidas por Carter e Marcus (9) com um laser construído com sete tubos de BeO interligados. Cada tubo possuía $12,7\text{cm}$ de comprimento e $1,65\text{mm}$ de diâmetro interno. O sistema atingiu pressões de operação de 127Torr .

Um dos primeiros lasers construídos especificamente para gerar linhas IVL foi o de Ioli e outros (10). Utilizando um tubo de Pyrex de 3mm de diâmetro, com uma zona ativa de 40cm e uma grade de difração de 150l/mm para a discriminação das linhas, o que não acontece em (8) e (9), obtiveram potências de 4 a $6,5\text{W}$ em linhas isoladas. A largura de banda foi de 240MHz , isto é, aproximadamente 3 a 4 vezes maior do que os lasers convencionais. Com esse laser, várias linhas do CH_3OH e do CH_3F foram observadas. Pos

teriormente, esse mesmo sistema foi utilizado para a obtenção de seis novas linhas do CH_3OH (11), demonstrando experimentalmente que o bombeio com o laser de CO_2 guia de ondas atinge regiões de absorção da molécula previamente inacessíveis. Recentemente Tobin e outros (12), trabalhando com um laser guia de ondas excitado por radiofrequência, obtiveram 2 linhas novas no $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$, 5 linhas novas no CDF_3 e 10 linhas novas no CD_2F_2 . O "off-set" de frequência entre o centro da linha do laser de CO_2 e o do IVL chega a 117 MHz, no caso da linha $557,7 \mu\text{m}$ do $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$.

Para se obter potência suficiente no sentido de provocar a excitação das moléculas no IVL e uma boa discriminação da linha de bombeio, alguma sintonia deve ser sacrificada (12). Entretanto, com um modesto acréscimo de um fator 3 na largura de banda, resultados significativos podem ser obtidos e os lasers guia de onda passaram a ser uma alternativa atrativa como fonte de bombeio.

a.3 - Lasers de CO_2 TEA

Uma outra maneira de superar a limitada sintonia dos lasers a baixa pressão é a utilização de lasers de CO_2 TEA. Estes, a exemplo dos lasers guia de ondas, trabalham a pressões maiores se comparadas com lasers convencionais, possibilitando assim um espectro de frequências maior. Além disso, lasers TEA permitem bombeio numa linha mais afastada do centro da linha de absorção da molécula, devido à sua alta potência de pico de emissão.

Lasers TEA já foram largamente empregados na maxi

mização da radiação de saída IVL. Além disso, a geração de linhas IVL pulsadas apresenta um conjunto de problemas interessantes. Grande parte das pesquisas em lasers IVL pulsados foram estimuladas pela necessidade de se obter sinais a nível de MW, de banda espectral estreita (25-50MHz), para experiências de espalhamento em pesquisas de plasma termonuclear (13). A aplicação de chaveamento Q não pode ser empregado para o laser IVL, porque os níveis rotacionais são de duração muito curta, com tempos de vida média da ordem de 10 ns a 1 Torr (13), o que impossibilita uma estocagem significativa de energia nos níveis de ação laser. Entretanto, a tecnologia de lasers CO₂ TEA está bem desenvolvida, de tal maneira que já se consegue pulsos de bombeio de 200 a 400 J num tempo de 100 ns (13). Desse modo se consegue pulsar o laser IVL através do pulso de bombeio. Observe-se, contudo, que a exigência de uma banda de emissão estreita e um ganho muito alto na linha de emissão, impõe ao laser boa qualidade espectral. Isso é devido ao fato de que os pulsos gerados pelo laser CO₂ TEA exibem geralmente uma sub-estrutura, devido ao batimento entre os modos oscilantes dentro da cavidade. Esse comportamento leva a um pulso IVL irregular, que prejudica o estudo do espalhamento Thompson. Dessa maneira, é sempre necessária uma operação estável do sistema, exigindo, portanto, que o modo e a frequência do laser de bombeio sejam rigorosamente controlados, o que exige a introdução de um etalon dentro da cavidade (14) ou técnicas de injeção CW (15).

Lasers CO_2 TEA são também utilizados no estudo sistemático de moléculas, tais como NH_3 , D_2O , CF_4 e outras. Transições nos estados ν_2 e $2\nu_2$ do NH_3 foram estudadas por Gullberg e outros (16), através da observação de 24 linhas emitidas por essa molécula. A cavidade IVL contendo NH_3 foi excitada com um laser CO_2 TEA que emitia pulsos com energia de 50mJ em 150ns; Keilman e outros (17) estudaram as ressonâncias de absorção da banda ν_2 do D_2O em coincidência aproximada com linhas de um laser CO_2 TEA, que liberava alguns Joules em 150ns. As frequências de 28 linhas do CF_4 nas transições $(\nu_2 + \nu_4) \rightarrow \nu_2$ foram medidas, por McDowell e outros (18), utilizando um sistema que consiste de um laser CO_2 TEA estável, cujo sinal é amplificado antes do bombeio. Esse sistema garante uma largura de banda de 1,5 GHz com excursões menores do que 5MHz.

Deve-se notar, entretanto, que nesse caso surgem complicações adicionais que merecem ser estudadas. Com o aumento da potência de bombeio, as ressonâncias a um foton são deslocadas pelo efeito Stark dinâmico, ao mesmo tempo que o ganho do espalhamento Raman estimulado se torna cada vez mais significativo (19) (fig. II-2). Petuchovsky e outros (20), trabalhando com a molécula de D_2O , descobriram evidências de que as transições correspondentes às linhas de $65,9 \mu\text{m}$ e $50,3 \mu\text{m}$ da banda ν_2 , são devidas ao efeito Raman estimulado. Posteriormente, Biron e outros (21), produziram emissão Raman com off-sets de bombeio de até 20 GHz na molécula de CF_4 .

Devemos notar, também, que um laser TEA sintoniza

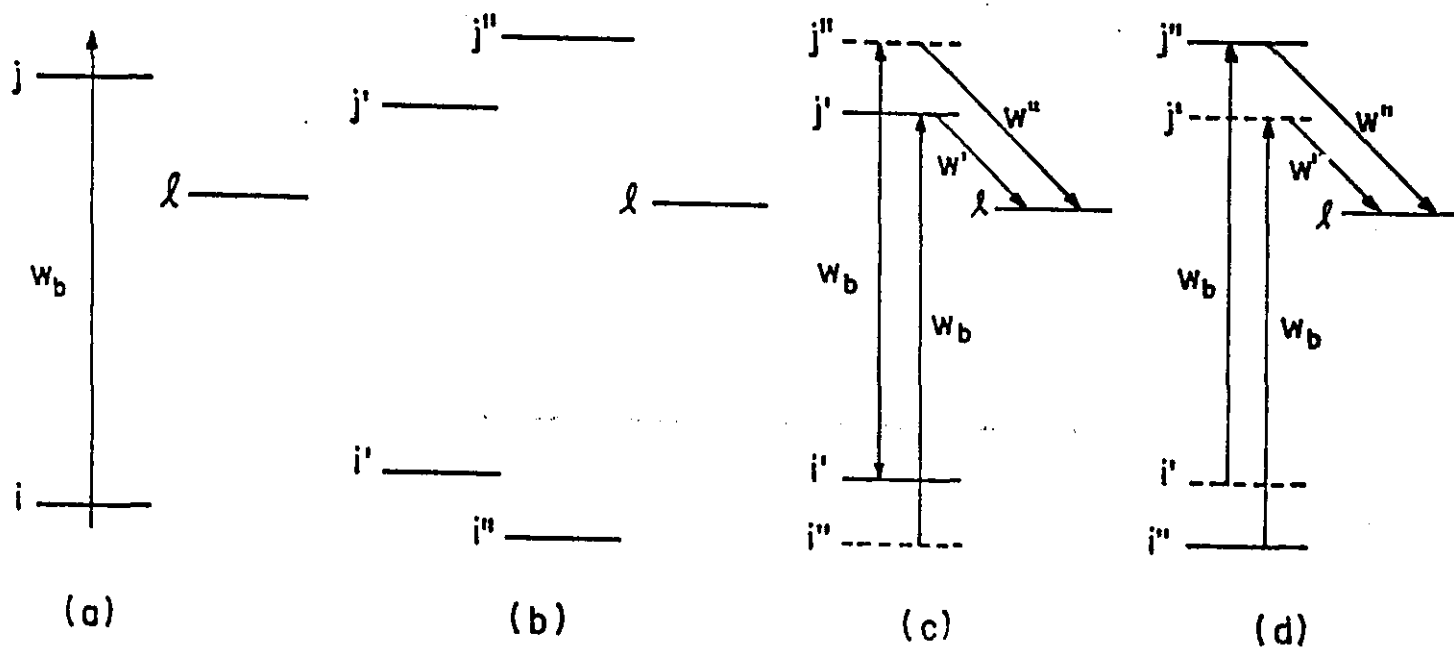


Fig. II.2 - Esquema simplificado do efeito Stark dinâmico sobre os níveis energéticos. a) níveis energéticos originais; b) bandas geradas pela radiação de bombeio com o desdobramento e deslocamento de linhas; c) e d) sub-sistemas formados mostrando os níveis reais (linhas sólidas) e virtuais (linhas pontilhadas) e as transições entre eles. Fica evidente a emissão Raman.

do numa frequência específica, é potencialmente capaz de bombear no caso de um espectro denso, centenas de linhas de absorção. Nesse caso, os efeitos de competição entre as diversas linhas, pode restringir a emissão IVL a algumas linhas mais fortes. A utilização de lasers TEA em estudos de moléculas, para que seja aproveitado todo o seu potencial de bombeio, requer portanto, uma drástica redução da potência de pico, que pode ser efetuada, por exemplo, com o aumento da taxa de repetição dos pulsos.

a.4 - Laser de CO_2 , sequencial e com meio ativo isotopado

Tendo se esgotado as possibilidades oferecidas pelas bandas normalmente usadas pelo laser de CO_2 , a atenção se voltou para lasers de bandas em sequência (22). Com uma cela de CO_2 puro aquecida entre 300°C e 500°C (23) dentro da cavidade do laser, pode-se suprimir as transições $[0\ 0^\circ\ 1] \longrightarrow [1\ 0^\circ\ 0, 0\ 2^\circ\ 0]_{\text{I,II}}$, conhecidas como bandas regulares e gerar transições rotacionais-vibracionais nas bandas $[0\ 0^\circ\ 2] \longrightarrow [1\ 0^\circ\ 1, 0\ 2^\circ\ 1]_{\text{I}}$ e $[0\ 0^\circ\ 2] \longleftarrow [1\ 0^\circ\ 1, 0\ 2^\circ\ 1]_{\text{II}}$, também conhecidas como bandas em sequência, correspondendo respectivamente aos comprimentos de onda $10,4\ \mu\text{m}$ e $9,4\ \mu\text{m}$ (fig. II-3). Em contraste com as bandas regulares, elas contêm somente os valores ímpares de J no nível inferior e pode-se, portanto, procurar novas coincidências entre a linha de absorção do gas molecular e a linha de bombeio. Dessa maneira, Weiss e outros (24) obtiveram cinco linhas novas no CH_3OH , através do bombeio com as linhas 9P21 e 9P31 do laser de

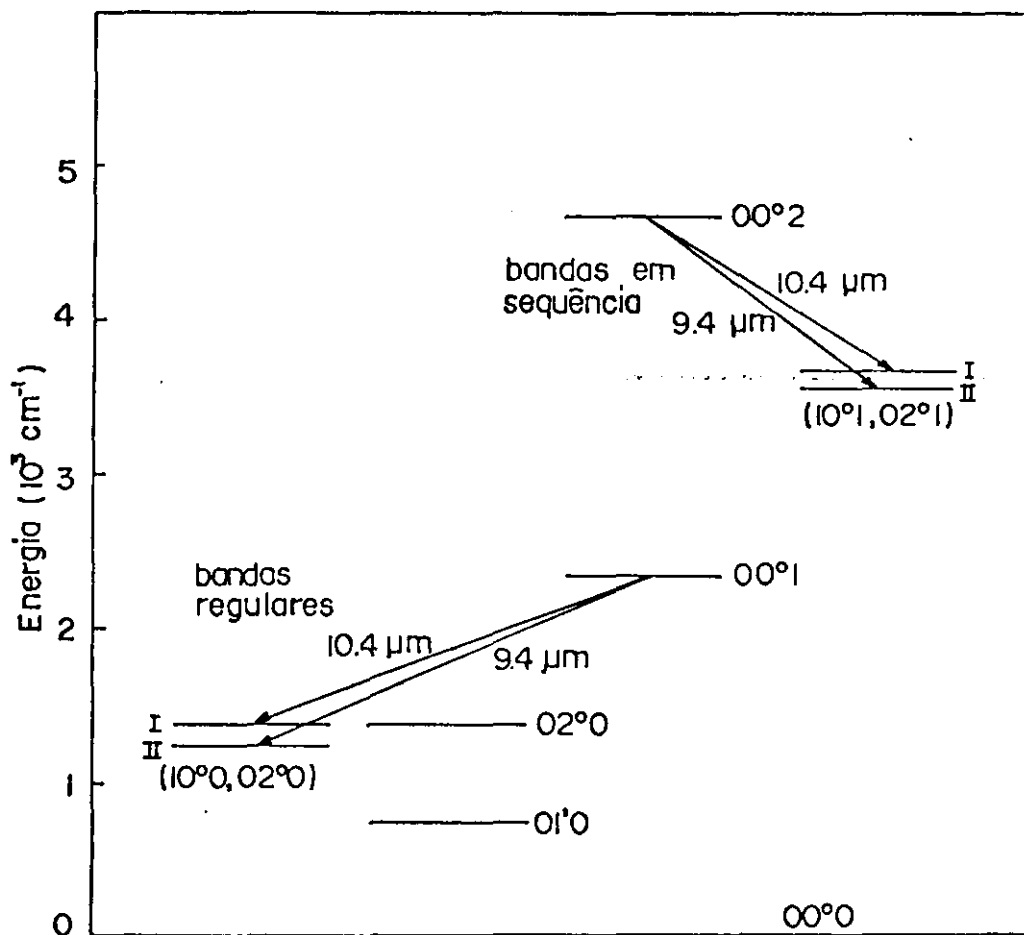


Fig. II.3 - Diagrama simplificado dos níveis energéticos do CO₂, mostrando as bandas regulares e as bandas em seqüência

CO_2 . Da mesma forma, Danielewicz e Weiss (25) observaram pela primeira vez duas linhas no NH_3 , obtidas com as linhas de bombeio 10P31 e 10P35. Henningsen (2) faz referência a 18 linhas novas do CH_3OH , obtidas por bombeio com bandas em sequência, das quais 13 observadas por Danielewicz e Weiss e 5 por Willenberg, em trabalhos não publicados.

Finalmente, podem ser utilizadas moléculas de CO_2 , com carbono ou oxigênio isotopados, que deslocam a banda de frequências, aumentando, portanto, a possibilidade de coincidência. Assim, Petersen e Duxbury (26) observaram 37 linhas do $^{12}\text{DH}_2\text{F}_2$ e 12 do CD_2Cl_2 utilizando o laser de $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$. Convém observar, entretanto, que, neste caso, o bombeio com o $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ não produziu resultados.

Henningsen (2), baseado nos dados fornecidos por Siemsen e Whitford (27) e Freed e outros (28), fez o levantamento dos espectros obtidos com lasers de CO_2 em sequência ou isotopados. Os resultados estão indicados na fig. (II-4). Como se percebe, os espectros superpõem-se mutuamente dentro da região que vai de $857,95 \text{ cm}^{-1}$ a $1116,04 \text{ cm}^{-1}$, segundo dados de (28).

a.5 - Bombeio a dois fotons

Uma maneira fundamentalmente diferente de bombeio envolve a aplicação simultânea de dois campos monocromáticos para induzir transições a dois fotons (fig. II-5). Assim, Jacobs e outros (29) bombearam o NH_3 com as linhas 10P34 e 10P18, ambas nos modos TEM_{00} , com dois lasers de

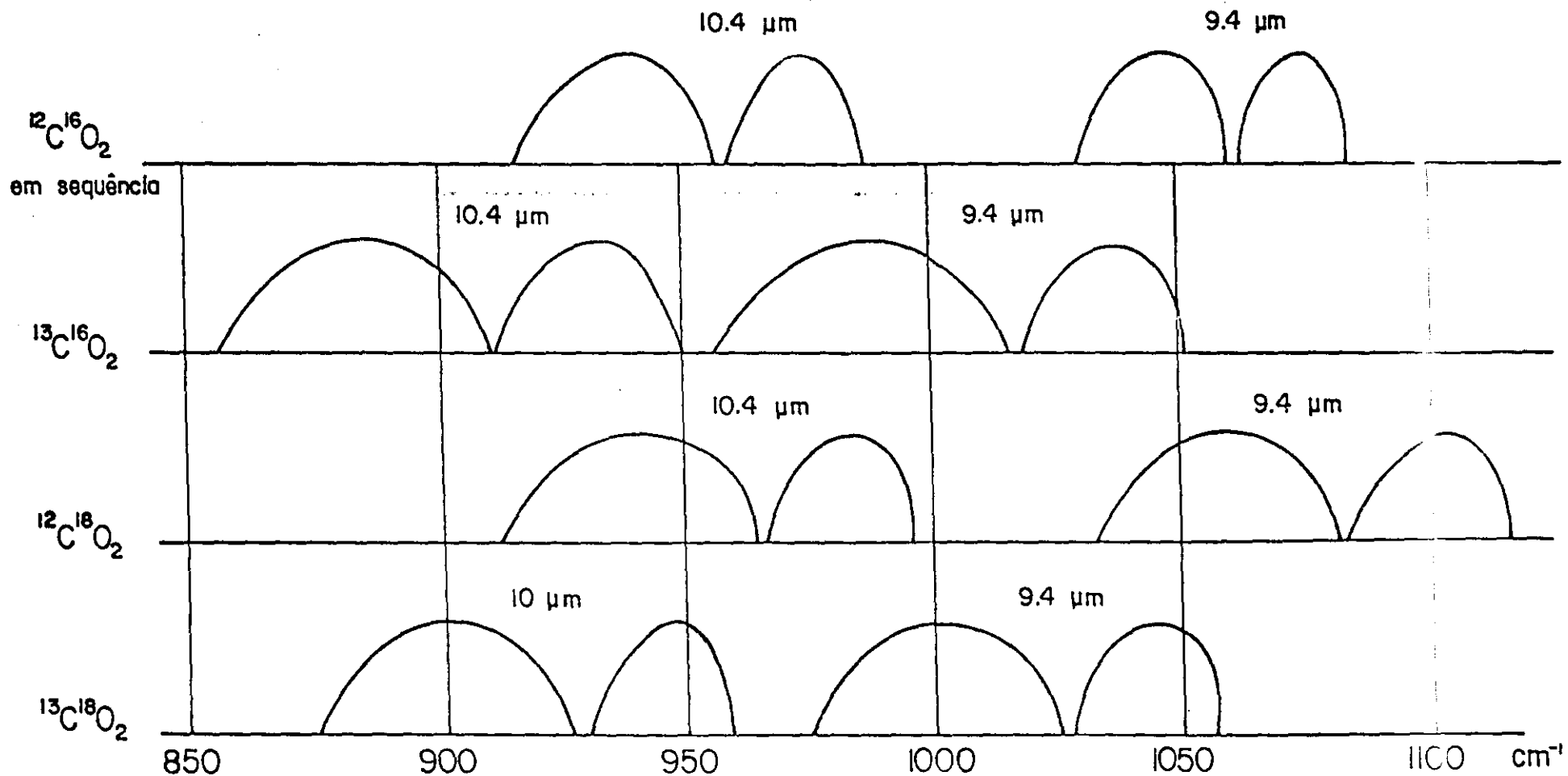


Fig. II.4 - Cobertura espectral dos lasers de CO₂, em seqüência e isotopados

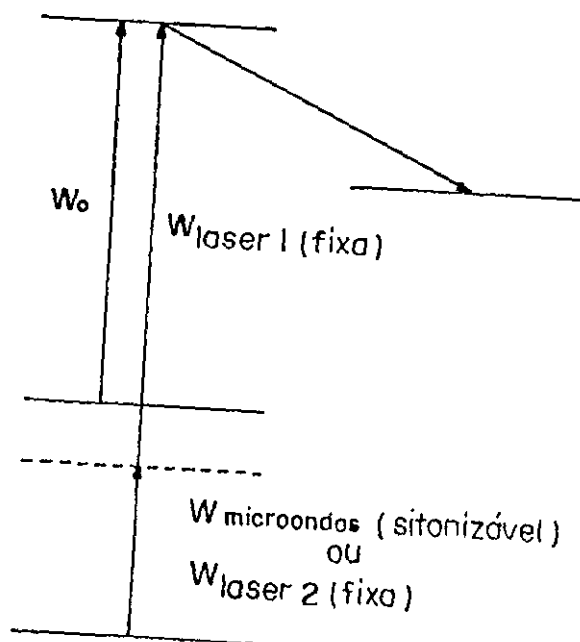


Fig. II.5 - Esquema de níveis para bombeio a dois fotons; $\omega_{\text{laser 2}}$ ou $\omega_{\text{microondas}}$ excita a molécula até o nível virtual; $\omega_{\text{laser 1}}$ excita a molécula do nível virtual ao nível 2; ω_0 é o intervalo de frequências entre o nível 2 e o nível intermediário; o nível virtual pode estar "acima" do intermediário

CO_2 a altas taxas de repetição. Dessa maneira, conseguiu-se observar a emissão de 10 linhas na faixa de $6,27 \mu\text{m}$ a $30,50 \mu\text{m}$ do nível vibracional ν_2 da amônia. Posteriormente, a molécula de CH_3F foi bombeada com esse mesmo esquema por Proznitz e outros (30), obtendo-se a linha de $9,75 \mu\text{m}$. Observe-se que em ambos os casos, as moléculas foram bombeadas a partir do estado fundamental para um estado virtual e subsequente ação laser foi observada nas transições rotacionais. Desde que a probabilidade de transição a dois fotons é proporcional às intensidades de bombeio e inversamente proporcional ao quadrado da diferença entre ω_0 e ω_{laser} (fig. II-5), um nível intermediário é exigido. No caso da amônia a diferença entre o nível intermediário e o virtual foi de 5,3 GHz e no caso do CH_3F foi de - 7,3 GHz. Willenberg e outros (31) demonstraram a existência de ação laser a 2 fotons no NH_3 , utilizando um laser de CO_2 com bandas em sequência e um klystron de 300 mW de potência que emitia microondas com largura de banda de 20 a 25 GHz. Na linha 9P17, a potência máxima obtida foi de 8W, posteriormente aumentada a 12W com o acréscimo de Xe à mistura de gases. Foram observadas 5 linhas, duas das quais bombeadas pela 9P(17) e as outras pelas 10R(11) 10R(6) e 10R(8). Nesse caso, a soma de frequências é sintonizável, mas um nível intermediário é ainda exigido, apresentando-se como um fator de limitação a separação entre esse nível e o virtual. Nessa experiência, a diferença foi de até 2 GHz e caso atingisse 10 GHz a potência do laser teria de ser 50W e a do Klystron 3W.

Com fontes convencionais de microondas a técnica de bombeio a dois fotons depende da existência de transições acopladas microondas-IV e apesar de que essas transições estão presentes em grande número no NH_3 , elas geralmente ocorrem de um modo totalmente fortuito. Se, por outro lado, a técnica pode ser usada com carcinotrons, o número de possíveis moléculas candidatas ao bombeio a dois fotons crescerá rapidamente.

(II-2) b. Cavityde infravermelha longínqua

1. Introdução

A cavityde IVL tem uma finalidade dupla: atua como cavityde para a ação laser, ao mesmo tempo que confina a radiação de bombeio de tal maneira que se obtém uma coincidência espacial da radiação de bombeio com os modos IVL gerados. A eficiência de conversão da energia de bombeio em IVL corresponde na maioria dos casos a 1% do máximo teórico, com potência de saída variando de 1 a 10 mW em regime contínuo. Essa baixa eficiência tem sido atribuída à fraca absorção do gas molecular e ao acoplamento de saída, situado bem abaixo dos padrões ótimos. Weiss (32) mediu o coeficiente de absorção das transições vibracionais-rotacionais de várias moléculas, utilizando um laser de CO_2 de frequência estabilizada e intensidade controlada, obtendo valores que variam de $1,12 \times 10^{-1}$ a $3,2 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$. Isso indica que, efetuando-se o bombeio numa cavityde de 1m de comprimento a pressões de operação de 0,5 Torr, mais de 200 passagens duplas são necessárias, antes que 90% da radiação seja absorvida, nos casos mais desfa-

voráveis. Esse fato demonstra que a minimização das perdas nos espelhos e nas paredes é de alta importância e que coberturas de alta refletividade devem ser usadas nos espelhos. Vários estudos foram feitos objetivando um melhor acoplamento de saída da radiação IVL simultâneo a uma alta refletividade para a radiação IV. A utilização de espelhos híbridos indutivos (fig.II-6a) permitiu a Danielewicz e outros (33) a multiplicação da potência da linha $496\mu\text{m}$ do CH_3F por um fator de 350, se comparada com a saída feita por um orifício num espelho comum. Schubert e outros (34) utilizando um espelho híbrido capacitivo (fig. II-6b) obtiveram potências de saída superiores a 10mW em linhas do CH_3OH , HCOOH , CH_3I e CH_3F . No sentido de construir uma cavidade altamente eficiente, Hodges e outros (35) também se preocuparam com o acoplamento de saída e construíram um espelho que é uma variante dos espelhos convencionais. Consiste de uma janela de silício coberta por um dielétrico de refletividade 98% para a região dos $9,5-10,5\mu\text{m}$ e então mascarado e sobrecoiberto com uma camada de ouro de 5000 \AA . A máscara então é removida deixando um orifício central no diâmetro desejado. Uma outra variante na construção de espelhos é a utilização de um etalon de silício de alta pureza, tendo uma de suas faces cobertas por um dielétrico de alta refletividade para o IV. O dielétrico de cobertura tem uma espessura de aproximadamente $20\mu\text{m}$ e é transparente à radiação IVL. Como se pode observar, os problemas decorrentes da retenção da radiação de bombeio, perdas nos espelhos e acoplamento da radiação de saída, envolvem muitos trabalhos e uma solução de rotina até ago

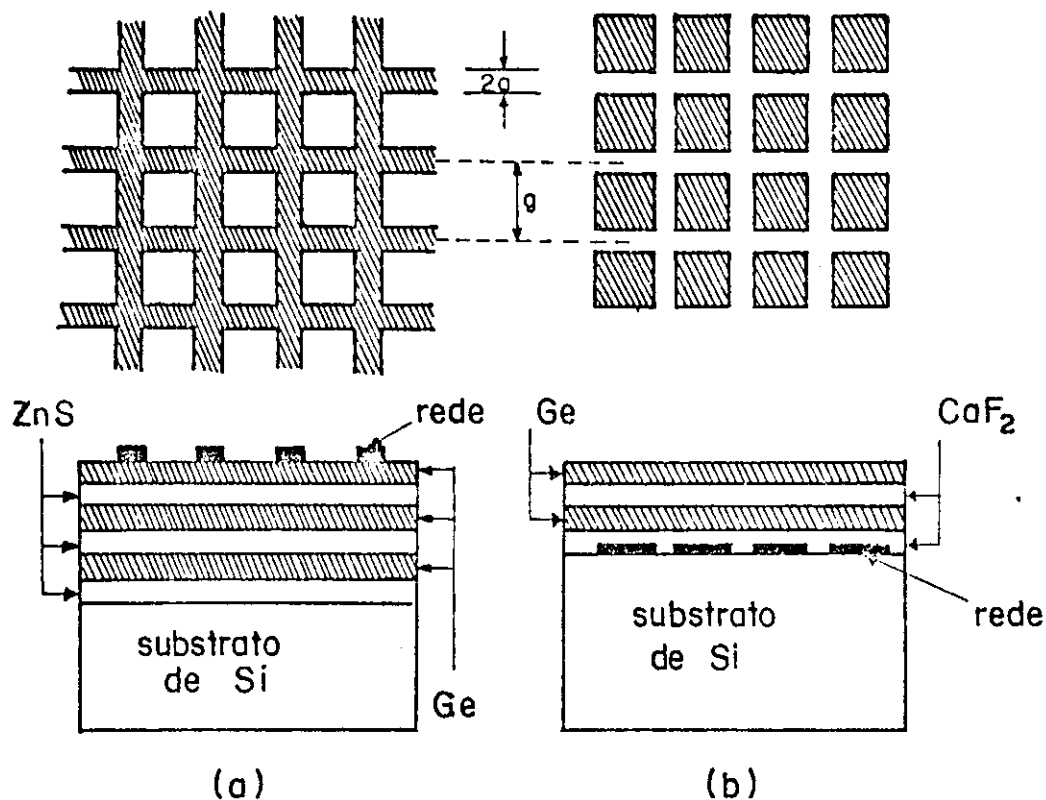


Fig. II.6 - Espelhos híbridos; a) indutivo; b) capacitivo. Se g é a distância entre os fios da rede e n o índice de refração do substrato, para $g/\lambda < n^{-1}$ o espelho é puramente especular; para $n^{-1} < g/\lambda < 1$ o espelho é especular na reflexão e difrata na transmissão; para $g/\lambda > 1$ o espelho difrata na transmissão e reflexão (34)

ra não foi encontrada.

É difícil comparar os dados disponíveis na literatura e selecionar uma geometria de cavidade ótima para um sistema particular. A cavidade usada por Chang e Bridges (36) na obtenção, pela primeira vez, de um laser bombeado opticamente, foi do tipo Fabry-Perot (fig.I.1a), com um orifício de acoplamento no espelho de entrada, que serve simultaneamente de acoplamento de saída da radiação IVL. Através de um espelho móvel, o comprimento da cavidade pode ser ajustado para a ressonância IVL e o comprimento de onda da radiação pode ser determinado usando a própria cavidade como um interferômetro.

O passo seguinte foi a utilização de cavidades guia de ondas, sejam metálicas ou dielétricas, construídas inicialmente por Hodges e Hartwick (37) (fig. II-7). O desenho básico da cavidade guia de ondas consiste de um tubo cilíndrico, metálico ou dielétrico, localizado axialmente entre dois espelhos refletivos. Estes espelhos podem ser internos ao guia, como pequenos pistões, ou colocados bem próximos aos extremos do tubo, dependendo das restrições impostas pelo arranjo mecânico. Um dos espelhos contém um orifício de acoplamento de entrada e pode conter um orifício de acoplamento de saída. Caso um dos espelhos contenha só o orifício de entrada, o outro deverá conter o orifício de saída, ser um espelho híbrido ou de rede metálica.

A fig. II-8 mostra o padrão de modos de diferentes tipos de cavidades, às quais dedicaremos algumas observações.

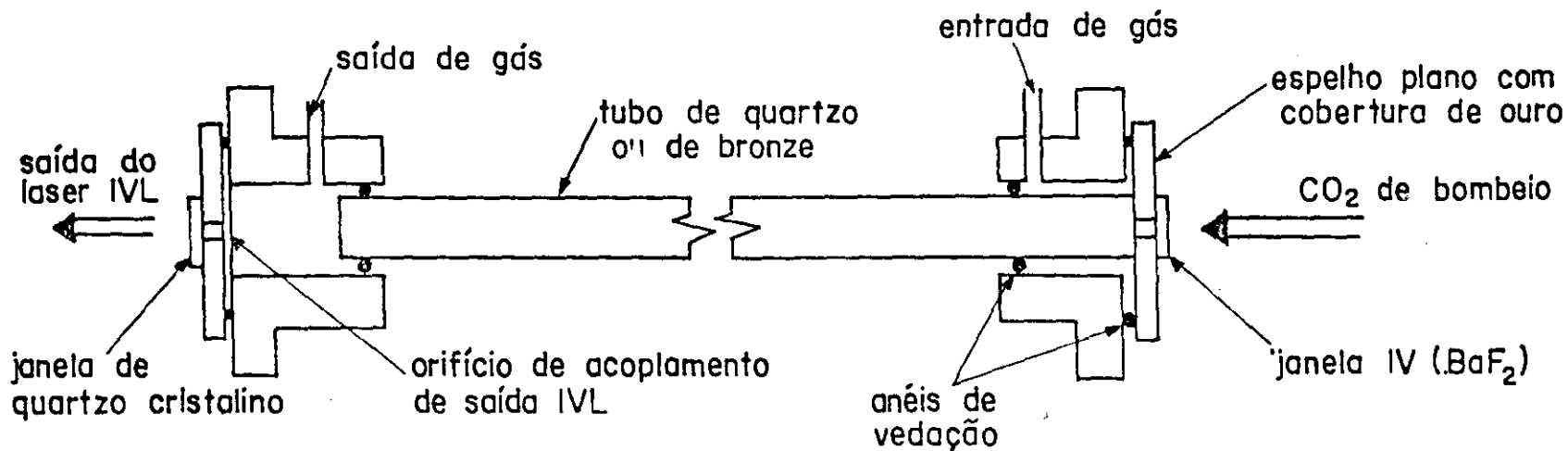


fig. II.7 - Desenho esquemático do laser guia de ondas construído por Hodges e Hartwick (37). O comprimento é de 70cm. Uma das extremidades do tubo está encostada no espelho, a outra se situa a 2,5cm do outro espelho. O diâmetro interno no caso do tubo de bronze é de 10mm e no caso do tubo de quartzo é 9mm. O orifício de saída da radiação IVL tem 2mm e o de entrada de bombeio 1mm.

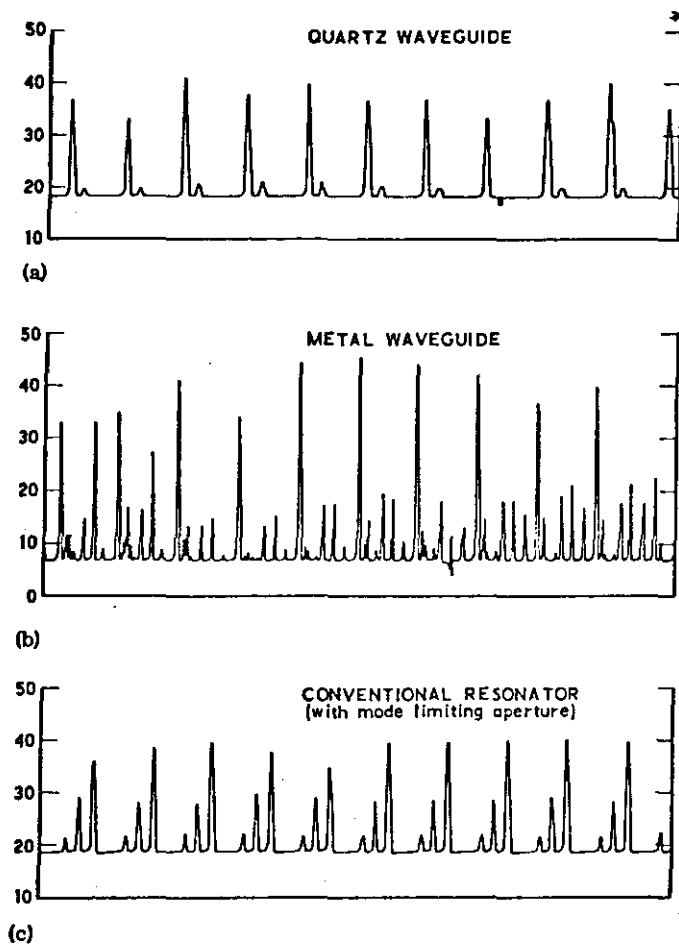


Fig. II.8 - Espectro da linha $118 \mu\text{m}$ do CH_3OH em função da varredura da cavidade. a) cavidade de quartzo de 9mm de d.i.; b) cavidade de bronze com paredes internas folheadas a ouro de d.i. = 10 mm; c) cavidade convencional com diafragmas limitando os modos (37)

2. Tipos de cavidade

2.1 - Cavidade Fabry-Perot

É também conhecida como cavidade aberta ou cavidade convencional. Para manter as perdas por difração a níveis toleráveis em comprimentos de onda de até 2mm, uma cavidade de $l = 1\text{m}$ de comprimento requer diâmetros de espelho $2a = 10\text{ cm}$, o que corresponde a um número de Fresnel $N = a^2/l \approx 1,25$. Para facilitar a análise do espectro nos comprimentos de onda pequenos, caso em que um grande número de modos transversais pode oscilar, a cavidade deve conter nos cabeçotes diafragmas ajustáveis para limitar o número de modos. O diâmetro do feixe gaussiano da radiação de bombeio é bem menor do que o do IVL e isso pode levar a uma pobre coincidência espacial entre o feixe de bombeio e o elemento ativo. A divergência do feixe deve ser escolhida, portanto, de tal maneira que distribua a radiação de bombeio no maior volume possível. A radiação IVL pode ser acoplada para fora através de um orifício num dos espelho ou inserindo-se na cavidade um pequeno espelho, chanfreado em 45° em relação ao eixo óptico, cuja posição pode ser otimizada para o modo obtido (fig. II-9). Nesse caso a radiação sairá perpendicularmente ao eixo óptico do sistema (38). Pode-se utilizar também como espelho de saída um refletor tipo Fabry-Perot plano paralelo com as faces recobertas por redes de fio de cobre (39).

Os modos normais de uma cavidade cilíndrica aberta foram estudados por Kogelnik e Li (40) e revelam-se, após a resolução da equação de onda, produtos de uma gaus

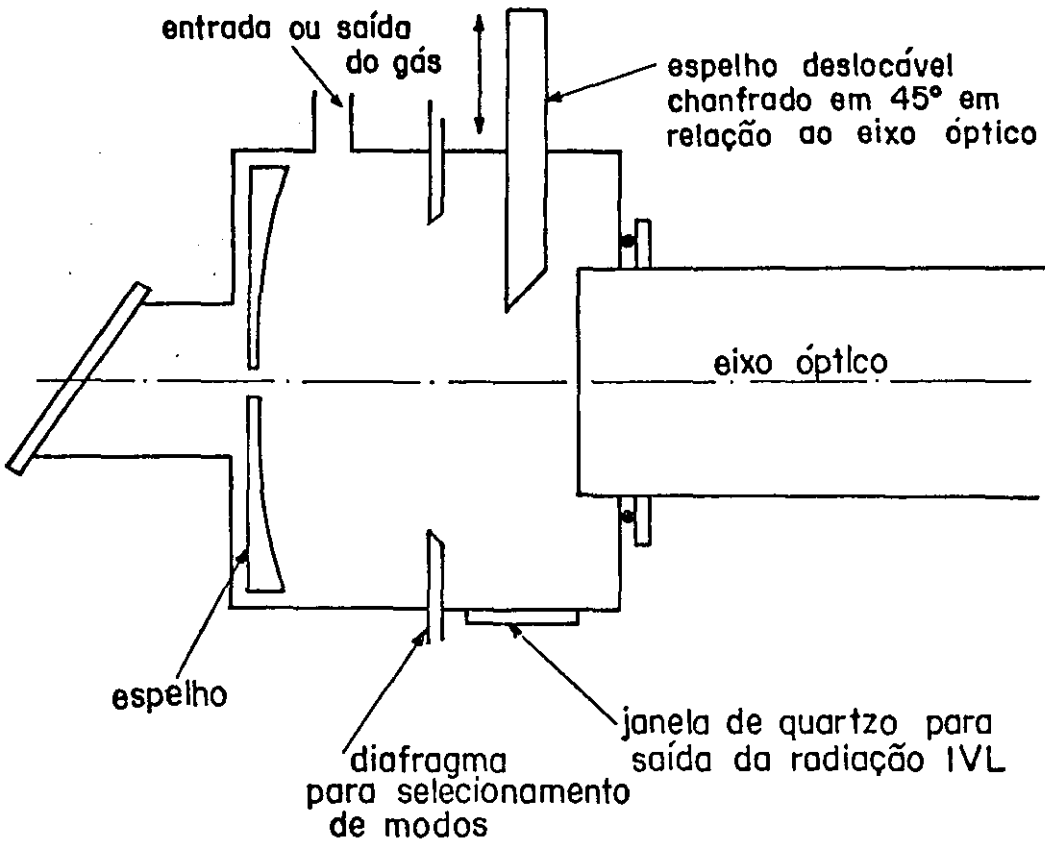


Fig. II.9 - Desenho esquemático de um cabeçote mostrando o espelho deslocável

siana por polinômios generalizados de Laguerre L_p^l , onde p e l são os números modais radial e angular respectivamente (ver apêndice). A fase do campo eletromagnético no eixo em coordenadas cilíndricas é dada por (40) :

$$\phi(z) = (z p + l + 1) \operatorname{arc} \operatorname{tg} (\lambda z / \pi \omega_0^2)$$

onde o raio da cintura (beam waist) do feixe ω_0 é determinado pela configuração dos espelhos e z é medido a partir da cintura. O comprimento de onda no espaço livre $\lambda_0 = 2\pi/k$ e o comprimento de onda λ determinado pela varredura da cavidade estão relacionados por (2):

$$\lambda = \lambda_0 \left[1 + (z p + l + 1) \lambda_0^2 / 4\pi^2 \omega_0^2 \right] \quad (1-IIb)$$

Desde que a correção da eq. (1-IIb) depende dos números inteiros l e p , é necessário em princípio analisar o padrão do modo para avaliar o comprimento de onda λ . Para uma cavidade aberta, isso foi feito por Yamanaka e outros (41), e verifica-se que, quando se insere números razoáveis em (1-IIb), a contribuição relativa do termo de correção supera a 10^{-4} somente no caso de grandes comprimentos de onda. Desde que a incerteza do evento experimental não é superior a esse nível, a correção pode ser negligenciada.

2.2 - Cavidade guia de ondas metálico

O estudo das características de propagação e perdas desse tipo de cavidade foi feito por vários autores, entre os quais Yamanaka (42) e Rüsser e outros (43).

A diferença entre um laser guia de ondas e um laser convencional é que no primeiro, as ondas eletromagnéticas guiadas não obedecem às regras de propagação no espaço livre. A teoria do laser convencional é feita não se levando em consideração a distribuição espacial dos modos e o espectro de frequência associado, ou então as perdas e condições de estabilidade, que a geometria do guia de ondas impõe. Nesse caso, a possibilidade de excitação de um modo é determinada pelas perdas na cavidade, isto é, as perdas resistivas nas paredes do guia de ondas, seja metálico ou dielétrico, determinam as perdas de propagação. O volume do modo da radiação IVL fica definido pela geometria do guia, que é basicamente um tubo cilíndrico de 1 - 2m de comprimento e diâmetro 10 - 30mm. Para comprimentos de onda longos é difícil bombear todo o volume numa cavidade aberta, enquanto num guia de ondas, a radiação de bombeio se distribui de uma maneira mais uniforme, devido às reflexões ao longo da cavidade. Se o gas é bom absorvedor, uma cavidade guia de ondas será, portanto, mais eficiente para comprimentos de onda longos. Para gases que absorvem fracamente em comprimentos de onda curtos, as perdas da radiação de bombeio causadas pela absorção nas paredes podem compensar as vantagens de um bombeio mais uniforme. Nesse caso, uma cavidade convencional é a me -

lhor escolha. Observe-se também que a cavidade guia de ondas é teoricamente mais eficiente, pois facilita o desengarramento do nível inferior da ação laser, devido às colisões das moléculas do elemento ativo com as paredes.

Para a radiação IVL, o guia de ondas atua como se fosse uma cavidade superdimensionada, isto é, $\lambda \ll 2a$, onde a é o raio da cavidade. A distribuição do campo eletromagnético é dada pelos modos TE_{nm} e TM_{nm} do guia, que se obtém a partir da resolução da equação de onda, impondo-se as condições de contorno específicas do problema considerado. Para uma cavidade cilíndrica, as soluções são funções de Bessel e para um guia superdimensionado, a fase do campo é dada por (2):

$$\phi(z) \approx kz \left[1 - \frac{1}{2} \left(u_{nm} / k a \right)^2 \right]$$

onde u_{nm} é a m -ésima raiz de $J'_n(u) = 0$ para o modo TE ou $J_n(u) = 0$ para o modo TM. O comprimento de onda λ proveniente da varredura da cavidade se relaciona com o do espaço livre λ_0 , através da relação (2):

$$\lambda = \lambda_0 \left(1 + u_{nm}^2 \lambda_0^2 / 8 \pi^2 a^2 \right) \quad (2-IIb)$$

Ao contrário do que acontece na cavidade Fabry-Perot, o termo de correção é significativo, inclusive para comprimentos de onda curtos e já não é possível avaliar λ com precisão a partir de uma varredura da cavidade. A constante de atenuação da potência dos modos TE_{nm} , devido

ã dissipação nas paredes de um guia superdimensionado é dada por (43):

$$\alpha(TE_{nm}) = \frac{8,686 R_s}{\eta a} \left[\frac{m^2}{u_{nm}^2 - m^2} + \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_c} \right)^2 \right] \text{dB/m}$$

onde R_s é a resistividade da superfície; η - a impedância do espaço livre = $376,73 \Omega$; a - o raio da cavidade; u_{nm} - a m -ésima raiz não nula de $J_n'(u) = 0$; λ_0 - o comprimento de onda no espaço livre; λ_c - o comprimento de onda de corte para o modo $TE_{nm} = 2\pi a / u_{nm}$. A figura II-10 mostra a atenuação dos modos TE_{nm} para um tubo de cobre de 7,6mm de diâmetro interno. Para os modos TN_{nm} a atenuação é dado por (43):

$$\alpha(TM_{nm}) = \frac{8,686 R_s}{\eta a} \left[1 - \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_c} \right)^2 \right]^{-1/2} \text{dB/m}$$

onde λ_c , que representa o comprimento de onda de corte para o modo TM, é dado por $\lambda_c = 2\pi a / u_{nm}$, sendo u_{nm} a m -ésima raiz de $J_n(u) = 0$. A fig. II-11 mostra a atenuação dos modos TM_{nm} para uma guia superdimensionado, no caso um tubo de cobre de 7,6mm de diâmetro interno. Note-se que até a região dos $800 \mu\text{m}$ aproximadamente, a atenuação é independente do modo gerado pelo guia. No caso geral, tanto para os modos TE quanto para os modos TM, as perdas permanecem pequenas, decorrendo daí um interferograma complicado (fig. II-8). Entretanto, a grande densidade espectral de modos com baixas perdas pode ser utilizada na procura de transições em cascata. O nível superior de uma transi-

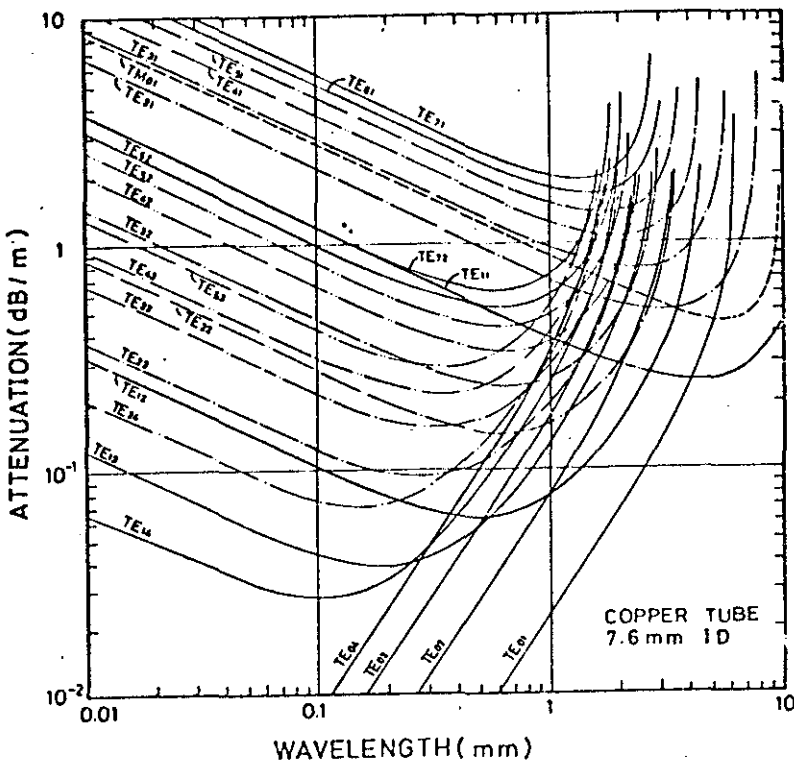


Fig. II.10 - Atenuação dos modos TE num tubo de cobre em função do comprimento de onda (43)

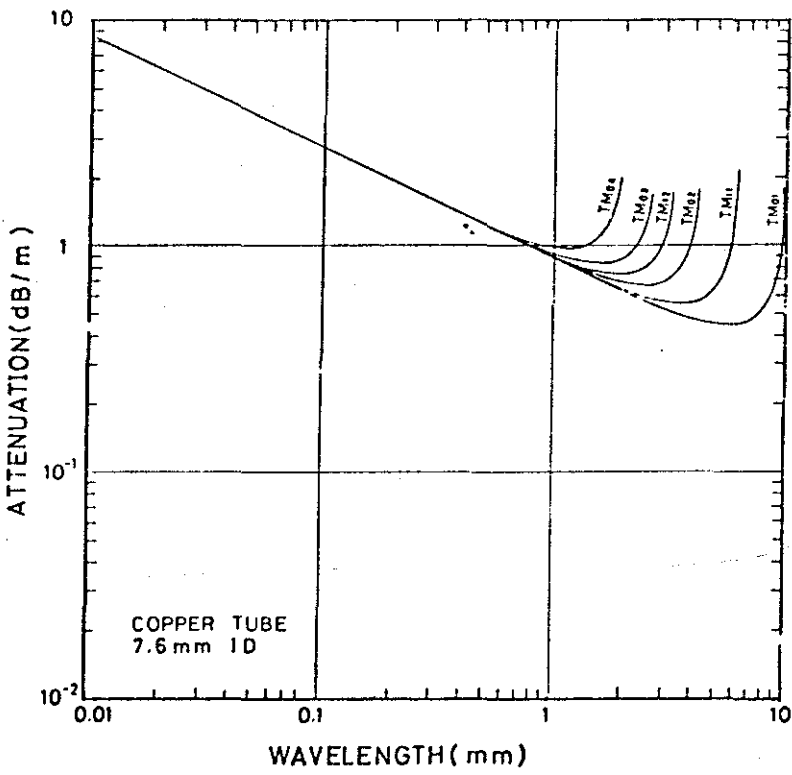


Fig. II.11 - Atenuação dos modos TM num tubo de cobre em função do comprimento de onda (43)

ção em cascata é populado a partir de transições laser diretamente excitadas e a cavidade pode entrar em ressonância em duas frequências diferentes, no caso de baixas perdas.

2.3. Cavidade guia de ondas dielétrico

A utilização de guias de onda dielétricos como cavidade IVL foi discutida pela primeira vez por Hodges e outros (44), sendo que a teoria para cavidades passivas foi desenvolvida por Marcatili e Schmeltzer (45) e Steffen e Kneubühl (46). Um trabalho de revisão sobre essas cavidades foi feito por Degnan (47).

Para cavidades cilíndricas, a fase de propagação é dada por (2):

$$\phi(z) = kz \left[1 - \frac{1}{2} \left(\frac{u_{nm}}{ka} \right)^2 \left(1 - \frac{i2\nu_n}{ka} \right) \right]$$

onde u_{nm} é a m -ésima raiz de $J_{n-1}(u) = 0$ e ν_n depende da susceptibilidade elétrica do material de contorno através das relações (47):

$$\nu_n = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\nu^2 - 1}} & \text{para os modos circulares elétricos } TE_{0m} \text{ (n = 0)} \\ \frac{\nu^2}{\sqrt{\nu^2 - 1}} & \text{para os modos circulares magnéticos } TM_{0m} \text{ (n = 0)} \\ \frac{\nu^2 + 1}{2\sqrt{\nu^2 + 1}} & \text{para os modos híbridos } EH_{nm} \text{ (n \neq 0)} \end{cases}$$

com $\nu = \sqrt{\frac{\epsilon_1}{\epsilon_0}}$, onde ϵ_1 e ϵ_0 são as susceptibilidades elétricas do meio externo (material de contorno) e interno, respectivamente. Da mesma maneira que no guia de ondas

metálico, λ se relaciona com o comprimento de onda do espaço livre λ_0 , através da relação (2):

$$\lambda = \lambda_0 \left(1 + u_{nm}^2 \lambda_0^2 / 8\pi^2 a^2 \right)$$

Note-se que a presença da parte imaginária na equação de fase indica que há sempre perda de radiação, devido ao contacto dos modos gerados com a parede. Em outras palavras, verifica-se uma atenuação da onda, cuja constante é dada por (47):

$$\alpha_{nm} = \left(\frac{u_{nm}}{k} \right)^2 \frac{1}{a^3} \operatorname{Re}(\nu_n)$$

onde a é o raio da cavidade. Observe-se que os modos de ordem superior sofrem aumento progressivo de perdas. Pode-se também verificar que, contrariamente ao guia de ondas metálico, o dielétrico suporta um pequeno número de modos com baixas perdas e o interferograma obtido pela varredura da cavidade resulta de análise mais fácil (fig. II.8)

2.4 Outros tipos de cavidade

Cavidades de outros tipos são construídas com objetivos específicos, tais como o estudo do comportamento molecular diante de um campo elétrico externo, a obtenção de pulsos de alta potência e outros.

Para investigações sobre o efeito Stark, a cavidade utilizada é um guia de ondas retangular híbrido. Duas das paredes da cavidade, as de maior lado do perfil retan

gular, são de metal e dispostas paralelamente, de maneira a servir de eletrodos para o efeito Stark. As duas outras paredes são de material dielétrico. Várias soluções experimentais foram encontradas para esse tipo de cavidade. Assim, Tobin e Jensen (48) construíram um guia de ondas tendo as "paredes metálicas" constituídas de vidro recobertas de alumínio e as paredes laterais de teflon (fig. II.12)). Bionducci e outros (49) usaram chapas de alumínio ou de aço de 2mm de espessura como paredes metálicas, sendo que as laterais foram de Pyrex ou vidro comum; esse sistema foi introduzido num tubo de Pyrex cilíndrico e fixado com epoxi (fig. II.13). O tubo de Pyrex adaptou-se aos cabeçotes do laser com anéis de borracha, de modo a permitir um giro de 90° no sentido de mudar a posição do guia de ondas em relação à polarização de bombeio. Um sistema semelhante, isto é, fixação do guia de ondas híbrido num tubo de Pyrex, foi utilizado por Koo e Klaspy (50) e por Henningsen (51). Este último, contrariamente aos outros autores, que utilizaram espelhos planos para formar a cavidade, usou um espelho plano e outro esférico, o que garantiu maior estabilidade óptica do sistema.

Outros tipos de cavidades IVL construídas objetivavam a obtenção de pulsos curtos. O desenvolvimento de lasers de pulsos curtos, com um único modo longitudinal predominante e faixa estreita, tem como objetivo estudos sobre temperaturas iônicas e flutuações em plasmas de tokamak. Serve também para investigar fenômenos básicos da física de plasmas, tais como o aquecimento por ressonância

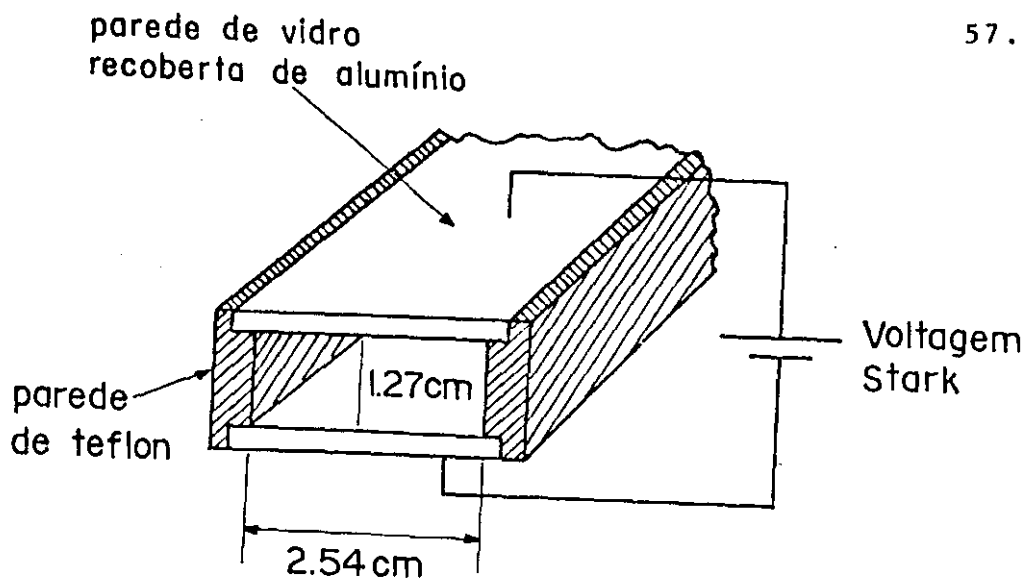


Fig. II.12 - Guia de ondas híbrido, metálico-dielétrico, para se observar o efeito Stark, construído por Tobin e Jensen (48)

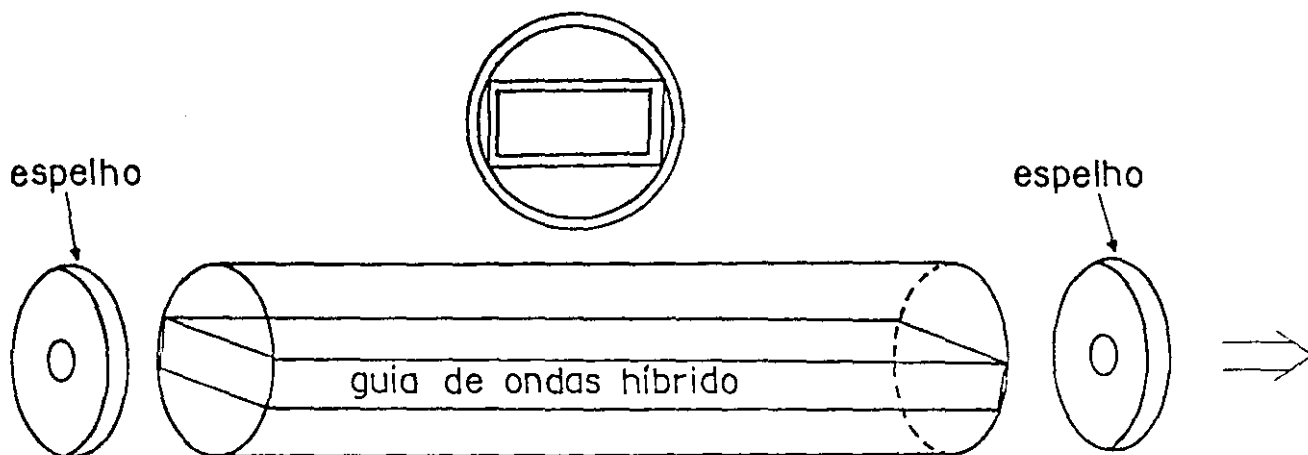


Fig. II.13 - Desenho esquemático do guia de ondas híbrido, construído por Bionducci e outros (49)

ciclotrônica e a excitação de instabilidades paramétricas. Têm sido vários os caminhos experimentais, visando atingir esses objetivos. Assim, as primeiras tentativas foram feitas com ação laser superradiante como as de Plant e outros (52), que obtiveram 100 KW de potência na linha $496\mu\text{m}$ do CH_3F . Posteriormente Evans e outros (53) obtiveram 1 MW de potência no CH_3F , bombeando-o com um laser CO_2 TEA de 200 MW (fig. II.14). Entretanto, a superradiação obtida numa cela sem espelhos não apresenta resultados reprodutíveis e emite em bandas largas, chegando a 700 MHz. O passo seguinte foi a construção de cavidades laser. Assim, Cohn e outros (54) construíram uma cavidade que permitiu obter 9 KW e largura de linha de 28 MHz, para a linha de $496\mu\text{m}$ do CH_3F . A cavidade é desenhada para uma trajetória em zig-zag da radiação de bombeio, de tal maneira que se consegue uma máxima absorção por parte do gas molecular (fig. II.15). A equipe de Drozdowicz e outros (55) tentou basicamente três caminhos para a obtenção de pulsos curtos. O primeiro foi um sistema de oscilação-amplificação, no qual a cavidade tem 1,25m e o amplificador 2,8m. O sistema é bombeado por um laser de CO_2 com 200 MW de potência, cujo sinal é repartido em 20% para a cavidade e 80% para o amplificador (fig. II.16). Dessa maneira, obtiveram 130 KW de pico num tempo de 60ns, para a linha $496\mu\text{m}$ do CH_3F . Um outro sistema foi testado pela mesma equipe (55), baseado no sistema de injeção (fig. II.17). O sinal do laser de CO_2 é repartido em 20% para a cavidade menor, na qual vibra um só modo, enquanto que

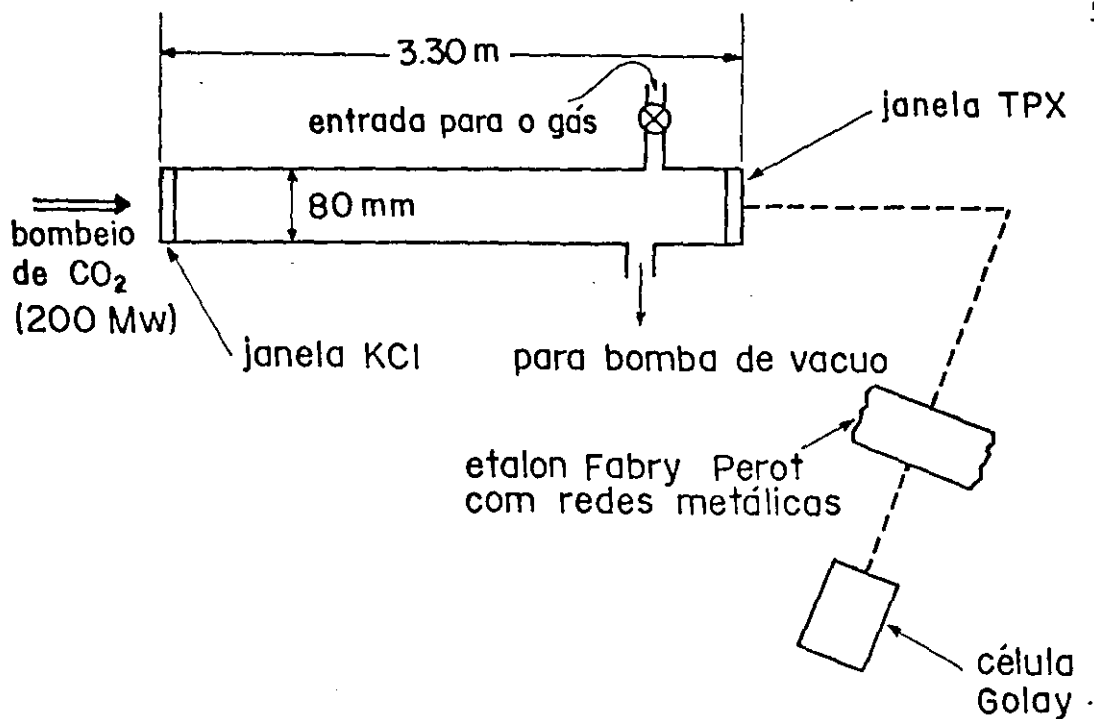


Fig. II.14 - Esquema do arranjo experimental para medir o espectro de emissão superradiante do CH_3F , contruido por Evans e outros (53)

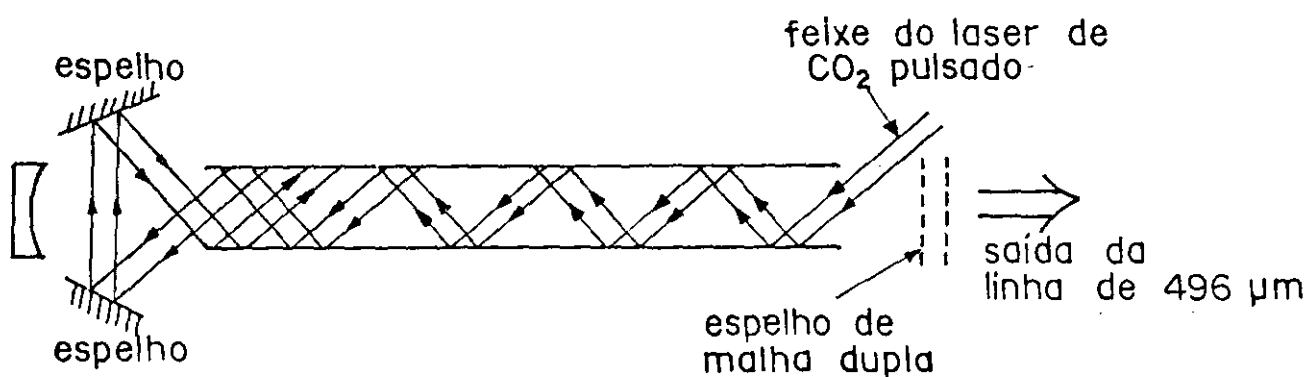


Fig. II.15 - Desenho esquemático da cavidade laser para emissão de alta potência (9kW), feito por Cohn e outros (54)

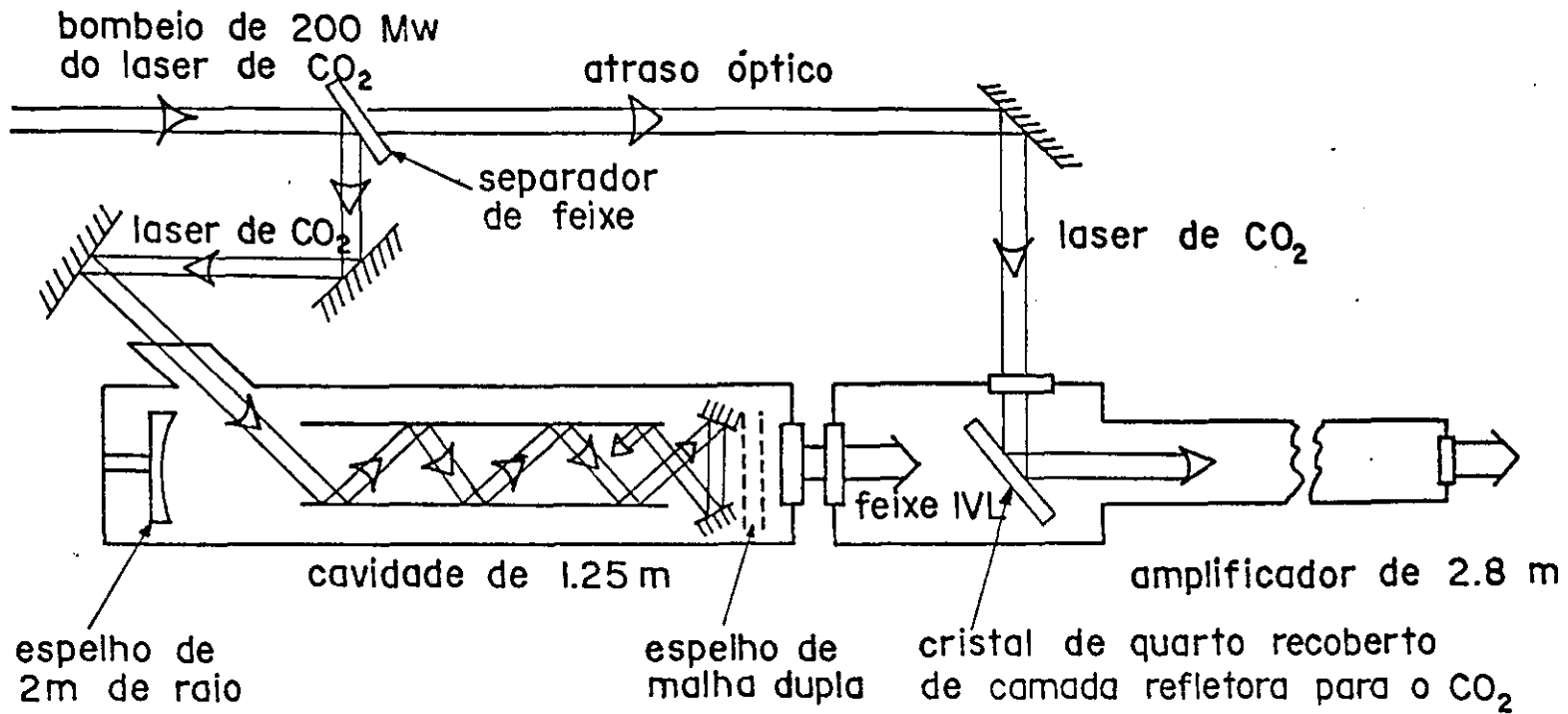


Fig. II.16 - Desenho esquemático de oscilação-amplificação para a linha $496 \mu\text{m}$ do CH_3F . Para o laser de CO_2 as janelas são de NaCl e para o laser IVL são de teflon (55)

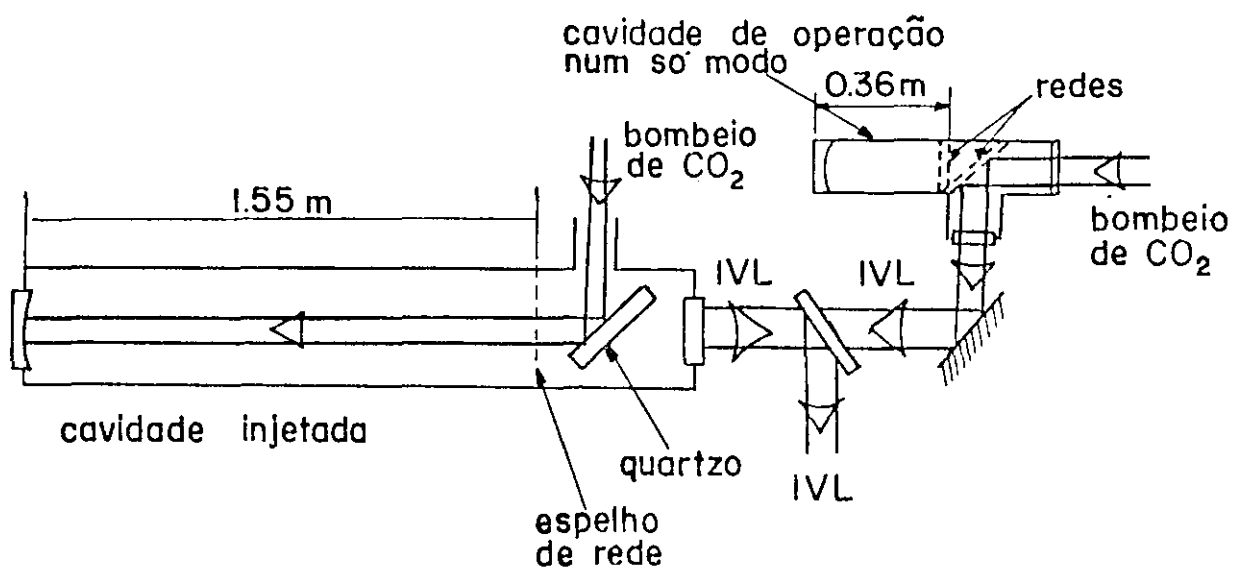


Fig. II.17 - Desenho esquemático do sistema de injeção
(55)

80% excita a cavidade de 1,55m, na qual normalmente vibram de 3 a 5 modos. Sintonizando o comprimento das duas cavidades, um dos modos da cavidade maior coincidirá em frequência com o modo otimizado da cavidade menor e a emissão se processará num só modo. O elemento ativo utilizado foi o D_2O , que possui só uma transição em cascata e não tem transições provenientes da despopulação do nível inferior. Duas linhas de D_2O oscilaram, obtendo-se uma potência de pico de 100KW. O terceiro sistema utilizado pelos autores (55) foi a construção e utilização de uma cavidade com um seletor interferométrico de modos (fig. II.18). Os resultados preliminares obtidos com esse aparelho indicaram que todos os modos longitudinais foram suprimidos, com exceção de um, que apresentou uma largura de banda de 30 MHz. Obteve-se uma potência de 70 KW na linha $384,6 \mu m$ do D_2O para uma potência de bombeio de 250 MW. A equipe de Brown e outros (56) construiu um sistema de oscilação - amplificação, no qual a radiação de bombeio é colinear com o eixo do sistema (fig. II.19). Nessa configuração utiliza-se espelhos de Ge cobertos por um camada anti-refletora, que permite a transmissão da radiação de bombeio e a reflexão do IVL. Dessa maneira conseguiu-se uma potência de 0,6MW na linha $496 \mu m$ do CH_3F , com uma largura de banda de 30 MHz.

Como vemos, os esforços para se conseguir lasers de alta potência no IVL caminham no sentido de se construir cavidades especiais ou sistemas de oscilação - amplificação. As duas moléculas mais ativamente utilizadas

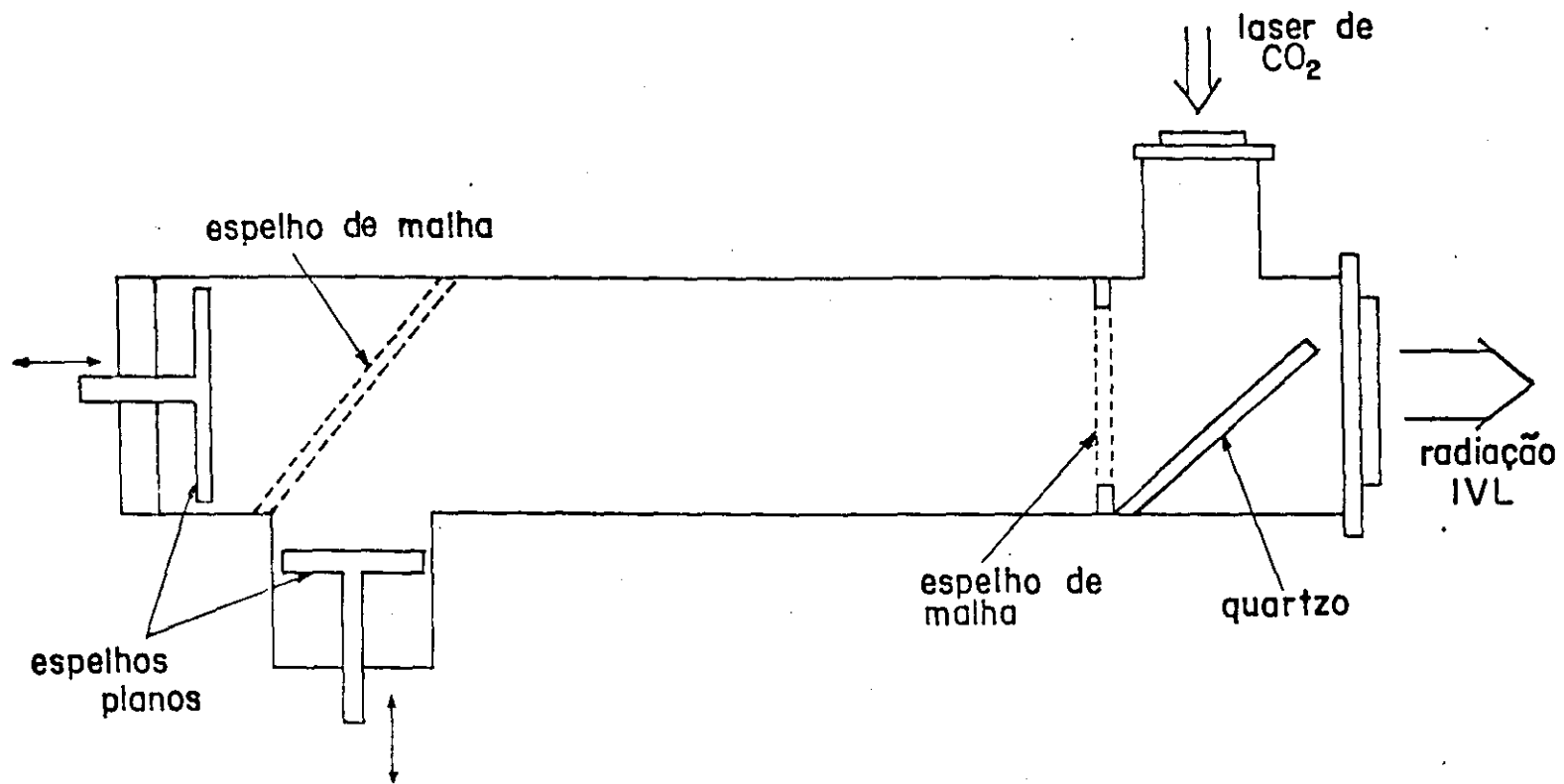


Fig. II.18 - Desenho esquemático da cavidade de alta potência, com o seletor interferométrico de modos (55)

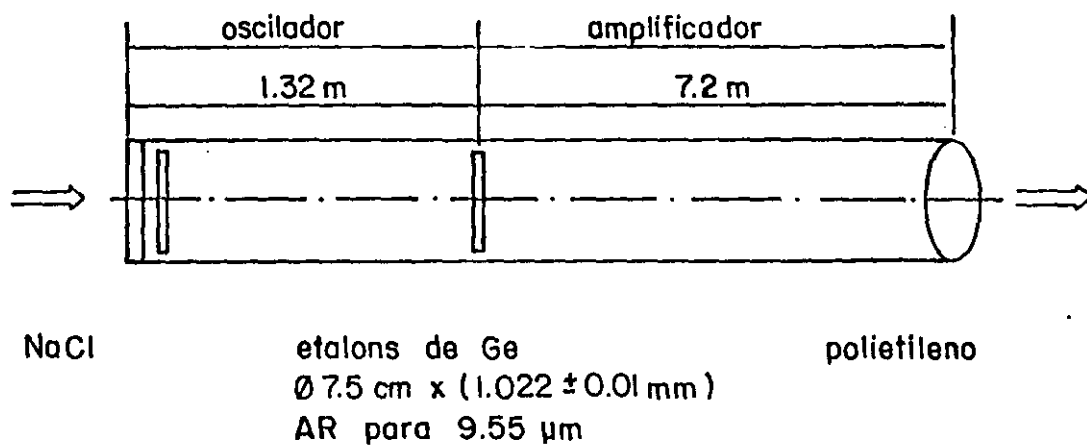


Fig. II.19 - Sistema de oscilação-amplificação linear que produziu 0,6MW de potência de pico na linha 496 μm (56)

para esse fim são o D_2O e o CH_3F , que têm espectros relativamente simples. Moléculas mais complexas contêm um número muito grande de níveis rotacionais, o que complicaria a emissão de alta potência e provavelmente diminuiria a performance do sistema.

(II.3) c. Detetores

O IVL é uma região difícil do espectro eletromagnético no que concerne à detecção de sinais. Assim, por exemplo, os detetores quânticos, que apresentam excelentes sensibilidades nas frequências ópticas, são de difícil realização no IVL, porque os quanta são muito pequenos, requerendo-se temperaturas de operação do hélio líquido. A extrapolação de técnicas de microondas para a região dos terahertz é difícil devido a problemas com resistências e capacitâncias parasitas, requerendo elementos do tamanho de microns. Entretanto, para nossos propósitos, sensibilidade não é o maior problema e uma grande variedade de detetores ou receptores pode ser usada, sendo os mais comuns os videodetetores.

1. Videodetetores

Um diagrama esquemático desse tipo de detetor está indicado na fig. II.20. O sinal de entrada, geralmente modulando em amplitude através de um "chopper", passa por componentes situados antes do aparelho de detecção propriamente dito ("fore components") e é enviado ao detetor. Os "fore components" são divididos em três grupos: 1) filtros

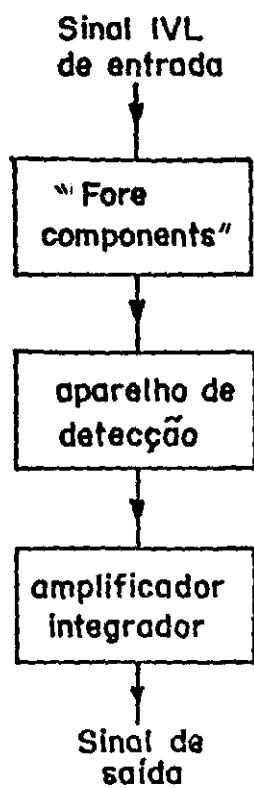


Fig. II.20 - Esquema de vídeo-deteccão

espectrais, para rejeitar os comprimentos de onda não desejados; 2) filtros espaciais, constituídos de um diafragma ou um conjunto de diafragmas, para reduzir o diâmetro do feixe até um valor desejado; 3) um acoplador de radiação, para focalizar a energia de radiação no detetor e se obter uma absorção mais efetiva. O sinal de saída do detetor é amplificado e integrado no tempo com o objetivo de aumentar a razão sinal/ruído na saída final. Isso está indicado no bloco amplificador.

Os videodetetores podem ser divididos em três grandes grupos (57): detetores térmicos, detetores quânticos e detetores retificadores de circuito concentrado. Nos deteremos brevemente em alguns tipos desses receptores.

1.1 - Detetores térmicos

1.1.1 - Detetores pneumáticos (célula Golay)

Os detetores pneumáticos baseiam-se na modificação mecânica de uma célula contendo um gas que é aquecido pela radiação incidente e o mais conhecido é a célula Golay. Apesar de seu tempo de resposta lento e de sua microfonia é de fabricação comercial e bastante utilizado em trabalhos de laboratório. A absorção da radiação nesse tipo de célula é feita num filme fino metálico, sendo o calor transferido do filme para o gas contido na célula por condução. Quando a resistência por quadrado do filme é uma fração apropriada da impedância do espaço livre, o filme pode absorver até metade da energia eletromagnética incidente com uma resposta espectral plana (58). No detetor

Golay, o gas da célula é conectado com um reservatório, de modo a proporcionar expansões adiabáticas e uma resposta transiente.

1.1.2 - Detetores piroelétricos

O efeito piroelétrico existe em cristais sem centro de simetria, nos quais a polarização elétrica é dependente da temperatura. Como resultado da mudança de temperatura provocada pela radiação incidente, obtém-se uma variação de carga na superfície do cristal numa dada direção (59). O sinal produzido é proporcional à taxa de variação da temperatura e, portanto, o efeito de detecção é transiente.

Esses detetores apresentam a vantagem de serem operados à temperatura ambiente e apesar da resposta cair rapidamente com o aumento da frequência de chopper na região dos 10 - 100Hz, existem exemplos de aparelhos que podem ser usados até 100 MHz ou mais (60) e para a observação de pulsos curtos.

O efeito piroelétrico ocorre em muitos materiais como o LiTaO_3 , germanatos, cerâmicas, filmes de polímeros como o PVF_2 , entretanto os aparelhos mais sensíveis usam o sulfeto de triglicina (TGS) e seus derivados (61). As principais características desses detetores apresentados por Blaney (57) são: em princípio podem cobrir toda a região submilimétrica, na prática vai depender do material, da sua absorção e das janelas utilizadas; a área utilizável para a incidência de radiação em detetores típicamen

te comerciais é de 1 a 20mm² e a resposta em V/W para frequências de chopper de 10 Hz é de 10² a 10⁶.

1.1.3 - Detetores criogênicos (bolômetros)

A maioria dos detetores criogênicos na região submilimétrica operam a temperaturas de 4°K ou menos e são na sua maioria do tipo bolométrico. Bolômetros, isto é, aparelhos que variam a resistência elétrica com a temperatura, feitos de Ge com vários tipos de dopantes, têm sido construídos e usados em sistemas para condições modestas do meio ambiente ($T \sim 300^{\circ}\text{K}$ e $\lambda > 100 \mu\text{m}$). Nesses detetores, o tipo e o nível de concentração de impurezas e o tamanho do elemento têm sido otimizados, para fornecer uma boa absorção submilimétrica e um alto nível de resposta, para velocidades de modulação de aproximadamente 100 Hz (62). Bolômetros de Si também têm sido construídos, mas uma comparação direta com os de Ge mostra a superioridade dos últimos (63). Uma comparação entre diferentes tipos de bolômetros feita por Kimitt (65), através da potência equivalente de ruído, está indicada na fig. II.21.

1.2 - Detetores fotocondutivos (quânticos)

Detetores fotocondutivos dependem da condutividade produzida pela radiação externa e por processos outros que não seja o aquecimento do material. Os processos fotocondutivos de relevância se dividem em dois grupos de acordo com os tipos de semicondutores existentes. Uns se referem à fotocondutividade intrínseca, que envolve a excita-

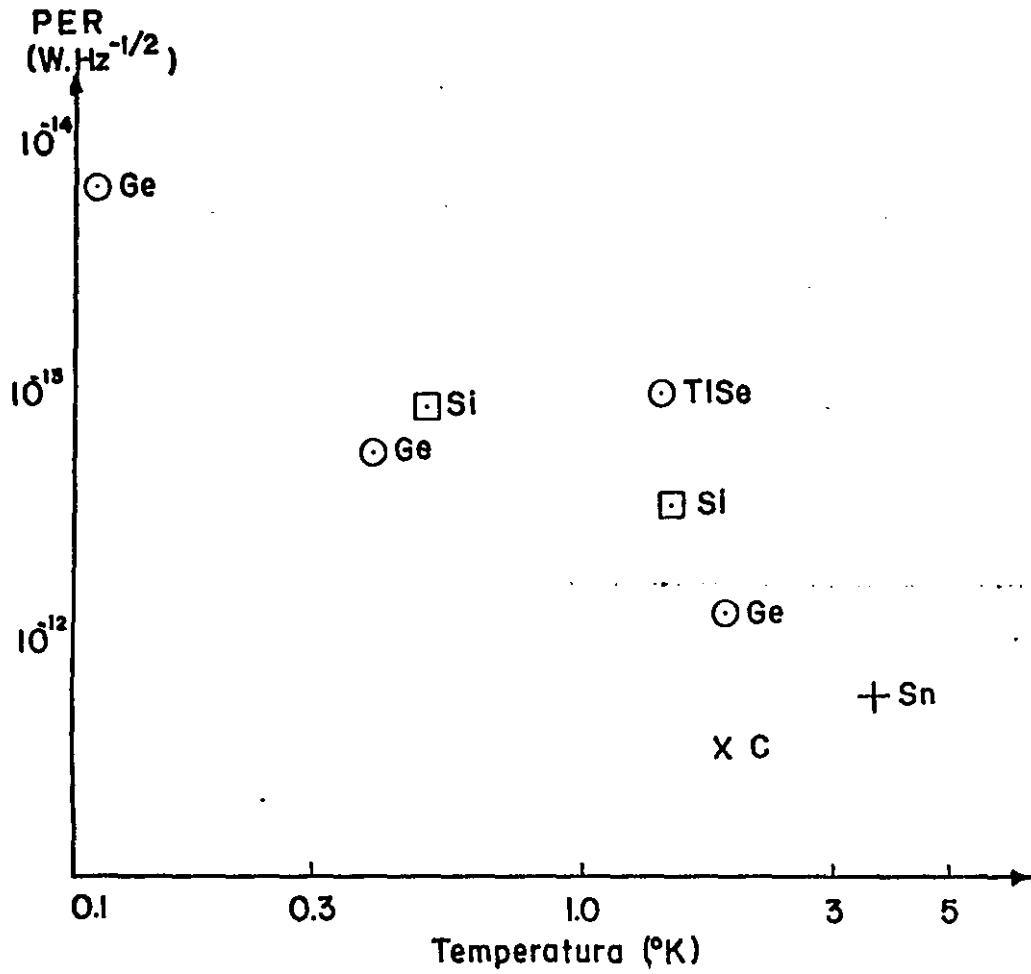


Fig. II.21 - Comparação entre os diferentes tipos de bolômetros criogênicos, através da potência equivalente de ruído (PER).

ção radiativa de eletrons da banda de valência à banda de condução do semiconductor. Outros se referem à condutividade de extrínseca, resultante da excitação radiativa seja de eletrons ligados a impurezas doadoras (material tipo n) ou de buracos numa impureza aceitadora (material tipo p). Em ambos os casos, os detetores são do tipo quântico, nos quais os fotons individuais excitam os transportadores de corrente (65).

1.3 - Detetores retificadores de circuito concentrado

Alguns detetores respondem com correntes elétricas induzidas à ação de uma radiação incidente, atuando como um componente não linear de maneira análoga a um retificador num circuito elétrico. Esse tipo de aparelho, quando usado na detecção de ondas submilimétricas são menores do que os comprimentos de onda incidentes e podem ser considerados como um componente de circuito concentrado.

Os aparelhos retificadores, quando usados em detecção submilimétrica dividem-se em três tipos: diodos metal-isolante-metal, diodos semiconductor-metal e junções de Josephson. Os problemas de construção desses aparelhos para alta frequência crescem consideravelmente se comparados com os de baixa frequência. Assim por exemplo, as capacitâncias e resistências de derivação podem adquirir valores elevados em altas frequências. A maneira de superar esse problema é utilizar pequenas áreas de contacto, com alguns microns quadrados ou menos e aparelhos com contac-

to de ponta ("cat's whisker") são frequentemente empregados. O problema de transferência de energia de radiação para o detetor é efetuado geralmente através de uma antena. Nesse caso surgem duas dificuldades: uma é o casamento da forma da antena com a geometria da radiação incidente e a outra é o casamento da impedância do detetor com a impedância do sistema de acoplamento da radiação (57). Uma das aproximações que podem ser feitas em relação ao acoplamento da radiação ao detetor por meio de antena é considerá-la do tipo usado em radiofrequência, mas construída em tamanho menor. Mataresse e Evenson (66) demonstraram que os padrões espaciais de uma antena comum, concordam de uma maneira bem aproximada com os dados experimentais obtidos a partir de uma antena submilimétrica (ver fig. II-22). Além disso, os autores demonstraram que se forma corrente fugante na antena por incidência da radiação. Os padrões angulares de antenas com tais estruturas não são muito favoráveis a um eficiente acoplamento do campo de radiação. Para superar esse problema usam-se refletores de vários tipos que simplificam e melhoram os padrões da antena (67).

1.3.1 - Detetor Metal-Isolante-Metal (MIM)

A pequena área de contacto entre metais, tendo entre eles uma pequena barreira isolante, que pode ser um óxido, apresenta propriedades de detecção que chegam a atingir comprimentos de onda do visível. As melhores performances encontram-se em diodos de ponta, geralmente W-Ni, apesar da sua relativa fragilidade mecânica. Uma das

construções típicas desse tipo de detetor está indicada na fig. II.23 . O acoplamento da radiação laser com o receptor pode ser feito com um espelho de cobre parabólico, como no trabalho de Evenson e outros (68), cujo espelho tinha distância focal de 18mm num segmento de parábola de 45° . Até agora não se dispõe de uma explicação física clara sobre os mecanismos de funcionamento desse tipo de diodo e provavelmente os fenômenos físicos são diferentes para cada região do espectro (57). Na região submilimétrica a explicação mais aceita é o tunelamento de eletrons através da barreira potencial na região de contacto, que acaba provocando o aparecimento de uma resistência não linear no retificador. Entretanto, essa explicação não é aceita por vários autores. Epton e outros (69), por exemplo, através do estudo das características I - V de vários tipos de diodo, inclusive do tipo metal-semicondutor, chegaram à conclusão que o seu comportamento não é explicável pelos mecanismos comumente aceitos. Evenson e outros (68) indicam evidências de que mais de um fenômeno ocorre na detecção. Um deles, o mais rápido, é o efeito de tunelamento e um outro, mais lento, de natureza termo-elétrica. Na região IVL a sensibilidade desse detetor é comparável com a da célula Golay, mas a velocidade de resposta é 12 ordens de magnitude mais rápida, podendo ser superior a 10^{-14} s (70). A principal utilização desse tipo de instrumento na região submilimétrica é na mistura de frequências e harmônicos para a metrologia de frequências.

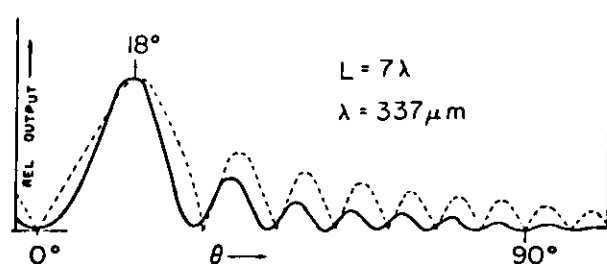


Fig. II.22 - Comparação entre os padrões teóricos de uma antena de radiofrequência (linha pontilhada) e os padrões obtidos experimentalmente com uma antena submilimétrica (linha cheia). A antena tem um comprimento de 7λ , onde $\lambda = 337 \mu\text{m}$. No eixo das ordenadas estão as intensidades relativas de saída e no eixo das abscissas o ângulo entre a radiação incidente e o eixo da antena (ver fig. II.23). As discrepâncias entre as duas curvas é atribuída pelos autores (66) ao contacto da antena com a base.

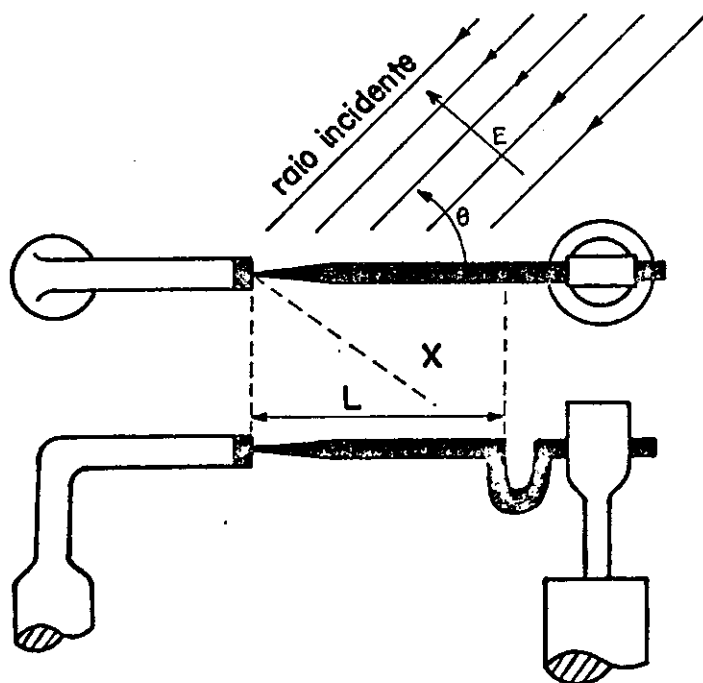


Fig. II.23 - Construção típica de um detetor tipo MIM. A posição da antena na figura superior está localizada no plano de polarização no feixe incidente. X indica a possível localização de um refletor ao longo da linha pontilhada -
 do (66)

Outros detetores retificadores são os diodos de Schottky (71) e junções de Josephson (72).

d. Técnicas de diagnóstico

As técnicas de diagnóstico da radiação IVL consistem basicamente na medida de comprimentos de onda, frequências, polarização relativa da radiação IVL em relação à radiação de bombeio, medidas de intensidade da radiação IVL. Em relação a medidas de comprimento de onda e medidas de intensidade, fazemos uma explicação detalhada no capítulo IV. Devemos observar que, se a aparelhagem dispõe de um monitor opto-acústico, convém iniciar a procura de linhas através da utilização desse efeito. Começaremos, portanto, com espectro de absorção do meio ativo.

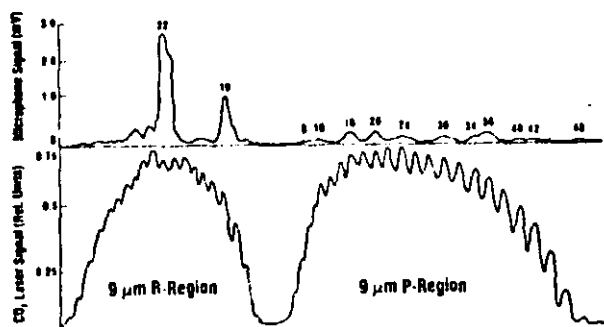
1. Espectro de absorção do meio ativo

A técnica opto-acústica é uma boa fonte de informações inicial para um espectro desconhecido. Um microfone instalado seja na própria cavidade IVL (73), seja numa célula separada (74), responde à radiação de bombeio modulada em amplitude a uma taxa que depende do coeficiente de absorção do gas. Esse fato fornece indicações imediatas sobre as linhas de laser de bombeio que podem gerar transições IVL. Essa técnica tem sido utilizada por vários autores, como Busse e Renk (74), que fizeram o levantamento opto-acústico do CH_3OH e do CH_3F . Danielewicz e outros (75), fizeram o levantamento opto-acústico do CH_2F_2 . Pontnau e outros (76) observaram fortes absorções do CF_3Br na

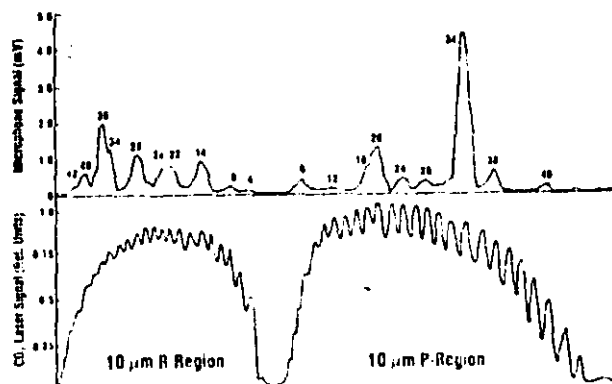
região dos $9,4 \mu\text{m}$. Tobin e Felock (77), antes de descobrirem 10 novas linhas no $^{13}\text{CD}_3\text{F}$, fizeram o levantamento opto-acústico de esse gas molecular (fig. II.24).

Observe-se que o levantamento optoacústico fornece indicações sobre a possibilidade de ação laser, não havendo necessariamente coincidência entre o espectro optoacústico, a linha de bombeio e a linha de emissão. Como exemplo, pode-se citar o estudo de Inguscio e outros (78), que bombearam o CH_3OH com a linha 9P(16) do laser de CO_2 contínuo (fig. II.25). Na fig. II.25.a mostra-se a potência de saída do laser de CO_2 numa sintonia que varia aproximadamente em ± 40 MHz, conseguida através de um sinal de um gerador de rampa fornecido ao PZT do laser. Note-se que o perfil é assimétrico, uma vez que o tubo do laser é de pequeno diâmetro, o que sacrifica em parte o modo TEM_{00} nas extremidades da sintonia. A fig. II.25 .b mostra o espectro opto-acústico que corresponde a esse bombeio. Verifica-se que há duas linhas de absorção, apresentando uma, a de melhor absorção, um "off-set" de 80 MHz em relação ao centro da linha de bombeio e a outra, a de menor absorção, um "off-set" de - 60 MHz. A fig. II.25 .c indica as linhas IVL mais fortes obtidas com o bombeio da 9P (16). A mais forte tem o centro da linha deslocada em 30 MHz em relação ao centro da linha de bombeio e a mais fraca em - 40 MHz. Como se pode verificar existem diferenças entre os centros das linhas de emissão e as de absorção, que por sua vez não coincidem com o centro da linha de bombeio.

Observe-se também que uma linha de absorção no infravermelho por parte do gas molecular não implica neces-



(a)



(b)

Fig. II.24 - Espectro opto-acústico do $^{13}\text{CD}_3\text{F}$ à pressão de 0,5 Torr. a) na região dos 9 μm e b) na região dos 10 μm . Os números acima das linhas de absorção indicam a linha de bombeio do laser de CO_2

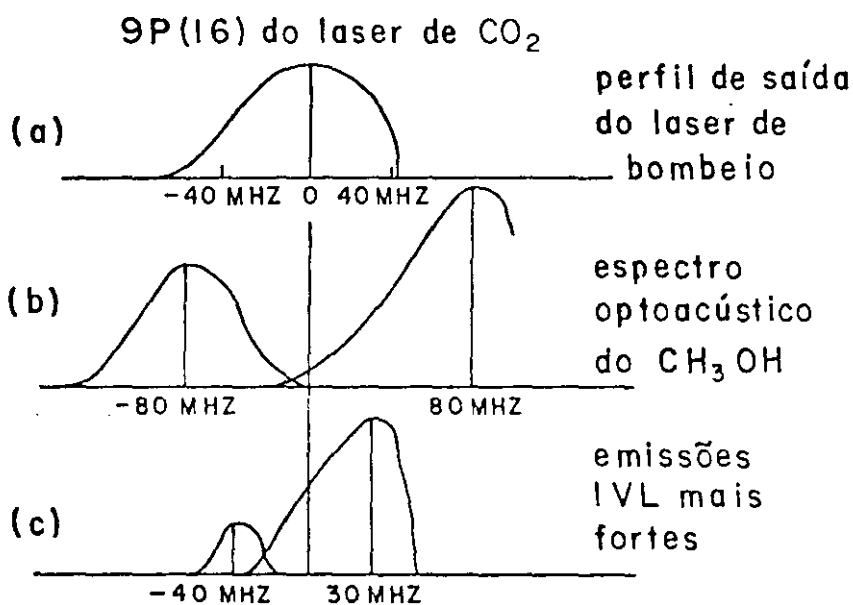


Fig. II.25 - Comparação entre o perfil de saída do laser de bombeio, o espectro opto-acústico do CH_3OH e as emissões IVL mais fortes.

sariamente em emissão laser IVL. Isso vai depender em grande parte da geometria da cavidade, que permite ou não a oscilação e além disso, das características específicas da molécula que funciona como elemento ativo.

2. Medidas de frequências

Em princípio, a maneira mais simples de se conhecer a frequência da radiação IVL é determinar o comprimento de onda a partir da varredura da cavidade, e com esse dado calcular a frequência através da fórmula $c = \lambda \nu$, tomando-se a velocidade da luz com a mesma precisão com que foi efetuada a medida do comprimento de onda. Entretanto, algumas observações devem ser feitas em relação a esse método. Caso se trabalhe com uma cavidade guia de ondas metálico, a correção do comprimento de onda não pode ser avaliada de uma maneira segura. Para comprimentos de onda curtos a incerteza chega a vários cm^{-1} , que é muito grande no caso de estudos espectroscópicos (2). Além disso, no caso de um guia de ondas metálico a possibilidade de identificação dos modos fica difícil, pois muitos modos oscilam para uma mesma linha de bombeio. No caso de um guia de ondas dielétrico, a possibilidade de identificação dos modos é maior, pois um número pequeno de modos oscila, desde que há uma grande atenuação nas paredes. Entretanto, a correção do comprimento de onda é da mesma ordem de magnitude do guia de ondas metálico. Em ambos os casos, uma precisão maior pode ser obtida com um interferômetro Fabry-Perot externo.

Utilizando-se uma cavidade aberta, a precisão aumenta, pois nesse caso a correção é da ordem de 10^{-4} .

Henningsen e Petersen (79) calcularam o desvio quadrático médio nas medidas dos comprimentos de onda de 22 linhas do $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$, após comparação com medidas de frequência e encontraram o valor 2×10^{-4} . A mesma precisão obtiveram Chang e outros (80), que efetuaram as medidas utilizando um interferômetro de varredura externo. Essa precisão mostra ser a maior possível quando se utiliza espectroscopia convencional.

Um acréscimo de várias ordens na precisão das medidas é possível obter-se pelas medidas diretas de frequência, usando técnicas heterodinas (57). Esse método foi aplicado pela primeira vez por Chang e Bridges (36) em 1970, que determinaram as seis frequências do CH_3F com uma precisão de ± 3 MHz pelo batimento num diodo de junção, do laser IVL com os harmônicos de uma fonte de microondas sintonizável e estável.

O diodo de ponta Nb-Nb foi utilizado como misturador por McDonald e outros (81) para uma operação a 3,8THz utilizando o 401° harmônico da banda X de um klystron. Blaney e outros (82) efetuaram medidas de frequência até 2,06THz, usando o 102° harmônico de um klystron de 20GHz e um diodo de ponta Nb-Nb. Diodos de Schottky foram utilizados por Feterman e outros (83) que informaram sobre a mistura do 33° harmônico a uma frequência de 2,52THz, com um klystron de 74GHz. Radford (84), utilizando também diodo de Schottky, efetuou medidas de frequência de até 1,29

THz. O diodo de ponta Ni-W é utilizado rotineiramente na medida de frequências no National Bureau of Standards (85, 86, 87). Esse medidor tem o problema de fragilidade mecânica, o mesmo acontecendo com as junções de Josephson; entretanto, apresenta a vantagem de trabalhar a temperatura ambiente e uma boa performance sob as condições normais de laboratório.

Esse procedimento de medidas heterodinas é bastante útil, pois conecta a frequência desconhecida do laser com uma frequência de microondas facilmente mensurável. Entretanto, apresenta limitações sérias e ainda não resolvidas. Uma das maiores dificuldades é a ordem de frequência do laser, que na região IVL é muito alta; em consequência, a ordem do harmônico deve ser grande e exigências cada vez maiores devem ser impostas em relação à pureza espectral da fonte de microondas, bem como à relação sinal/ruído. Muitos desses problemas podem ser superados se dois lasers de CO_2 estabilizados são utilizados para sintetizar as frequências, como está esquematicamente indicado na fig. II.26. Nesse caso, a frequência desconhecida do laser é dada pela expressão (88):

$$\nu_L = l\nu_1 + m\nu_2 + n\nu_{m_0} \pm \nu_b$$

onde ν_L é a frequência desconhecida, ν_1 e ν_2 são as frequências dos lasers de CO_2 , ν_{m_0} é a frequência da fonte de microondas e ν_b é a frequência de batimento medida no analisador de espectro; l , m e n são inteiros positivos ou ne-

gativos de tal modo que a ordem da mistura é menor do que 10.

Apesar de que a técnica de medidas de frequência com alta precisão é bem superior às medidas de comprimentos de onda, estas não são supérfluas. Para uma frequência desconhecida, o sinal do batimento depois de amplificado passa pelo analisador de espectro, cuja largura de banda é muito estreita. O mais eficiente procedimento é determinar adiantadamente as frequências com uma precisão que garanta um batimento dentro da largura de banda do analisador de espectro, para uma escolha particular da frequência do oscilador. No caso de uma largura de banda de 1,5GHz do analisador, o que é um caso bem comum, é necessário um conhecimento a priori da frequência do laser com uma precisão entre 10^{-3} e 10^{-4} . Isso se consegue com as medidas de comprimento de onda.

As medidas de frequência com grande precisão são importantes do ponto de vista espectroscópico, principalmente no caso de designação de transições em cascata, que aparecem com linhas de menor potência, quando comparadas com as linhas de transição direta. Um exemplo disso é a designação da família de linhas do $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$, quando bombeada pela 10R(16) do laser de CO_2 (89). Na fig. II.27 as transições em cascata 2 e 4 têm frequências de 1 069 853,4 MHz e 1 069 771,4MHz, respectivamente. Seria difícil resolvê-las por outras técnicas diante da forte linha 1, de frequência 1 116 245,5MHz.

Resumindo, os descobrimentos de novas linhas pode

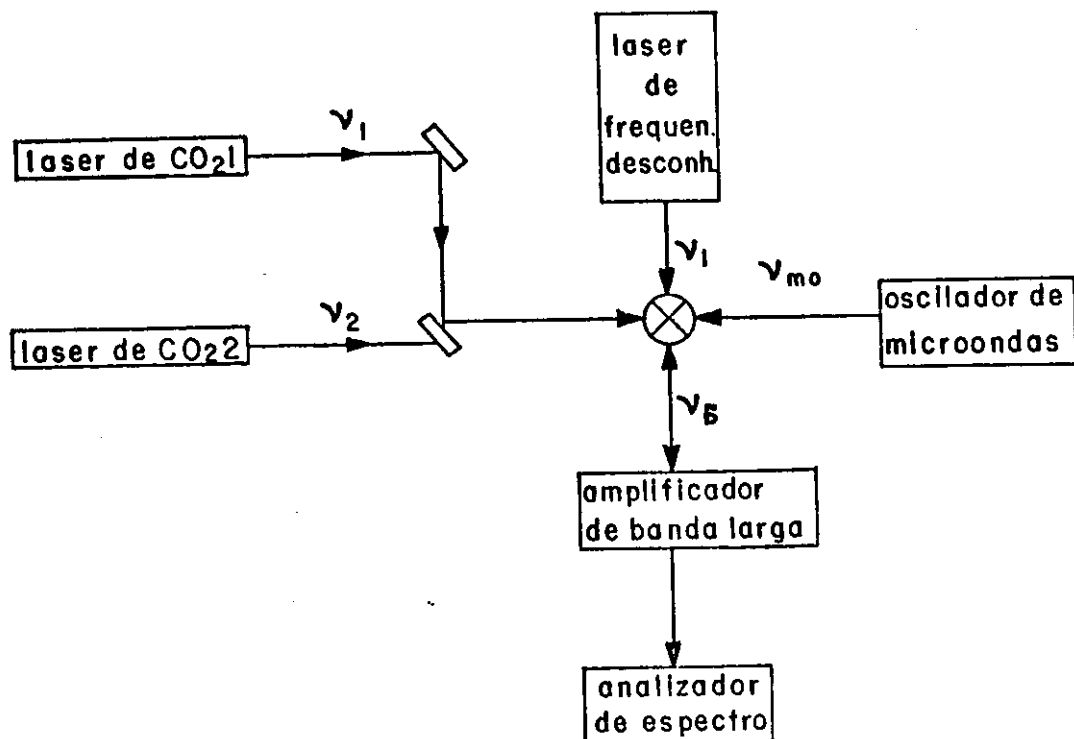


Fig. II.26 - Esquema para medida de frequências utilizando-se dois lasers de CO₂ estabilizados

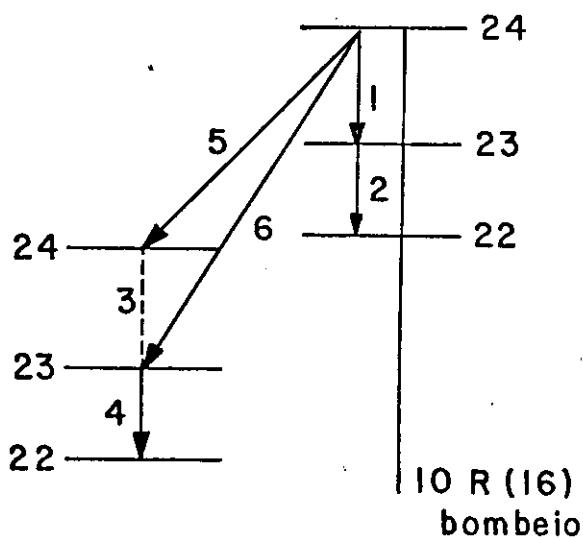


Fig. II.27 - Diagrama parcial dos níveis rotacionais do ¹³CH₃OH, com a indicação das transições 1, 2 e 4

campo de bombeio	estado fundamental	linha de bombeio	estado excitado	linha de emissão	ganho de polarização	polarização relativa
↑		Q $\Delta J_b = 0$		Q $\Delta J_e = 0$	↑ forte	
					→ fraco	
		P, R $\Delta J_b = 0$		P, P $\Delta J_e = +1$	↑ fraco	⊥
					→ forte	
		P, R $\Delta J_b = \mp 1$		Q $\Delta J_e = 0$	↑ fraco	⊥
					→ forte	
				P, R $\Delta J_e = \mp 1$	↑ forte	
					→ fraco	

Fig. II.28 - Comportamento molecular qualitativo em relação à absorção e emissão polarizada

ser feito através de medidas de comprimentos de onda, mas para efeito de estudos espectroscópicos é necessária a medida de frequências com alta precisão.

3. Medidas de polarização

Um fato interessante em relação aos lasers opticamente bombeados é que, quando o feixe de bombeio é linearmente polarizado, a radiação IVL é também quase sempre linearmente polarizada. O plano de polarização tem uma orientação definida para cada transição IVL e é paralela ou perpendicular ao plano de polarização do feixe de bombeio. Moléculas que têm o vetor do momento angular orientado relativamente à radiação de bombeio na direção de máxima absorção, absorvem e emitem mais fortemente do que as moléculas orientadas em outras direções. Como resultado, o meio excitado exibe um ganho padrão polarizado e o laser oscila com seu campo elétrico na direção preferida. Se uma cavidade aberta é utilizada, esse fenômeno é consequência da interação não isotrópica entre a radiação de bombeio e as moléculas e os estudos de polarização informam sobre as transições envolvidas. Consideremos a interação entre o campo de bombeio linearmente polarizado e um conjunto de moléculas com uma distribuição de momento angular isotrópica, ou seja, no nível inferior estejam orientadas de maneira completamente aleatória (fig.II.28).

Se uma molécula estiver posicionada de tal maneira que o seu momento angular total fique orientado no sentido do campo elétrico de bombeio, este verá um dipolo os

cilando vibracionalmente e portanto induzirá principalmente transições Q ($\Delta J = 0$), isto é, o momento dipolar de transição será paralelo ao momento angular total da molécula. Em outras palavras, se o campo de bombeio polarizado e o momento angular da molécula tiverem mesma direção, este não se alterará, porque não haverá torque na molécula na direção do eixo comum. Para as transições de bombeio nos ramos R e P ($\Delta J = \pm 1$), o momento dipolar de transição é perpendicular ao momento angular da molécula (90). Nesse caso, a orientação molecular para a máxima absorção é aquela em que o seu momento angular é perpendicular ao campo elétrico de bombeio, que por sua vez verá um dipolo oscilando vibracional e rotacionalmente. Um argumento semelhante relaciona a radiação de emissão com a orientação da molécula e tudo isso pode ser resumido numa regra simples para a polarização relativa do campo de bombeio e o de emissão:

$$\Delta J_b + \Delta J_e = \begin{cases} \text{par} \Rightarrow // \\ \text{impar} \Rightarrow \perp \end{cases}$$

Essa regra é válida tanto para moléculas simétricas como assimétricas (91) e para cavidades abertas. No caso de cavidades guia de ondas a polarização é imposta pela geometria do guia (2).

O grau de polarização do ganho do laser é reduzido pela reorientação colisional das moléculas. Para estados excitados em que $K \ll J$, o tempo característico para a reorientação molecular por colisões é bem maior do que o

tempo de vida do estado vibracional superior. As transições em que $K \ll J$ não são portanto despolarizadas significativamente. As poucas transições observadas experimentalmente que são despolarizadas mostram estados em que $K \approx J$ bombeadas por transições R ou P (90).

REFERÊNCIAS DO CAPÍTULO II

a. Laser de bombeio

1. Redon, M.; Gastaud, C.; Fourrier, M.; *Infrared Phys.*, 20, 93 (1980)
2. Henningsen, J.O.; *Molecular Spectroscopy by Far-Infrared Laser Emission in Infrared and Millimeter Waves*, vol. 5, Academic Press (1982)
3. Henningsen, J.O.; Jensen, H.G.; *IEEE J. Quant. Elect.*, QE-11, 248 (1975)
4. Busse, G.; Basel, E.; Pfaller, A.; *Appl. Phys.*, 12, 387 (1977)
5. Inguscio, M.; Moretti, A.; Strumia, F.; *Opt. Commun.*, 30, 355 (1979)
6. Lund, M.W.; Cogan, J.N.; Davis, J.A.; *Rev. Sci. Instrum.*, 50(6), 791 (1979)
7. Freed, C.; Javan, A.; *Appl. Phys. Lett.*, 17, 53 (1970)
8. Abrams, R.L.; *Appl. Phys. Lett.*, 25, 304 (1974)
9. Carter, G.M.; Marcus, S.; *Appl. Phys. Lett.*, 35, 129 (1979)
10. Ioli, N.; Moruzzi, G.; Strumia, F.; *Lett. Nuovo Cimento*, 28, 257 (1980)
11. Inguscio, M.; Ioli, N.; Moretti, A.; Moruzzi, G.; Strumia, F.; *Opt. Commun.*, 37, 211 (1981)
12. Tobin, M.S.; Satler, J.P.; Daley, T.W.; *IEEE J. Quant. Elect.*, QE-18, 79 (1982)
13. Hodges, D.T.; *Infrared Phys.*, 18, 375 (1978)
14. Nicholson, J.P.; Lipton, K.S.; *Appl. Phys. Lett.*, 31, 430 (1977)

15. Tzatt, J.R.; Budhirgia, C.J.; Mathieu, P.; IEEE J. Quant. Elect., QE-13, 396 (1977)
16. Gullberg, K.; Hartmann, B.; Kleman, B.; Phys. Scripta, 8. 663 (1973)
17. Keilman, F.; Sheffield, R.L.; Leite, J.R.R.; Feld, M. S.; Javan, A.; Appl. Phys. Lett., 26, 19 (1975)
18. McDowell, R.S.; Patterson, C.W.; Jones, C.R.; Buchwald, M.I.; Telle, J.M.; Opt. Lett., 4, 274 (1979)
19. Chang, T.Y.; IEEE J. Quant. Elect., QE-13, 937 (1977)
20. Petuchovsky, S.J.; Rosenberger, A.T.; De Temple, T.A.; IEEE J. Quant. Elect., QE-13, 476 (1977)
21. Biron, D.G.; Temkin, R.S.; Lax, B.; Danly, B.G.; Int. Conf. Infrared and Millimeter Waves, 4th, Miami Beach, Florida; Digest, 213 (1979), citado em (2)
22. Reid, J.; Siemsen, K.; Appl. Phys. Lett., 29. 250 (1976)
23. Berger, W.; Siemsen, K.; Reid, J.; Rev. Sci. Instrum., 48. 1031 (1977)
24. Weiss, C.O.; Grinde, M.; Siemsen, K.; IEEE J. Quant. Elect.; QE-13, 892 (1977)
25. Danielewicz, E.J.; Weiss, C.O.; IEEE J. Quant. Elect. QE-14, 222 (1978)
26. Petersen, J.C.; Duxbury, G.; Int. J. IR and Mm Waves, 3, 607 (1982)
27. Siemsen, K.J.; Whitford, B.G.; Optics Commun.; 22, 11 (1977)
28. Freed, C.; Ross, A.H.M.; O'Donnell, R.G.; J. Mol. Spectr., 49. 439 (1974)

29. Jacobs, R.R.; Proznitz, D.; Bischel, W.K.; Rhodes, C.K.; Appl. Phys. Lett., 29, 710 (1976)
30. Proznitz, D.; Jacobs, R.R.; Bischel, W.K.; Rhodes, C.K.; Appl. Phys. Lett., 32, 2221 (1978)
31. Willenberg, G.O.; Weiss, C.O.; Jones, H.; Appl. Phys. Lett., 37, 133 (1980)
- b. Cavidade IVL
32. Weiss, C.O.; IEEE J. Quant. Elect., QE-12, 580 (1976)
33. Danielewicz, E.J.; Plant, T.K.; De Temple, T.; Opt. Commun. 13, 366 (1975)
34. Schubert, M.; Durschlag, M.; De Temple, T.; IEEE J. Quant. Elect., QE-13, 455 (1977)
35. Hodges, D.T.; Foote, F.B.; Reel, R.D.; Appl. Phys. Lett., 29, 662 (1976)
36. Chang, T.Y.; Bridges, D.T.; Opt. Commun., 1, 430 (1970)
37. Hodges, D.T.; Hartwick, T.S.; Appl. Phys. Lett., 23 252 (1973)
38. Petersen, F.R.; Evenson, K.M.; Hennings, D.A.; Scala - brin, A.; IEEE J. Quant. Elect., QE-16, 319 (1980)
39. Weiss, C.O.; Appl. Phys., 13, 383 (1977)
40. Kogelnik, H.; Li, T.; Proceedings of the IEEE, 54, 1312 (1966)
41. Yamanaka, M.; Homma, Y.; Tanaka, A.; Takada, M.; Tani - moto, A.; Yoshinaga, H.; Jap. J. Appl. Phys., 13, 843 (1974)
42. Yamanaka, M.; J. Opt. Soc. Am., 67, 952 (1976)

43. RÜser, H.P.; Yamanaka, M.; Wattenbah, R.; Schultz, G. V.; Int. J. IR and Mm Waves, 3, 839 (1982)
44. Hodges, D.T.; Foote, F.B.; Reel, R.D.; IEEE J. Quant. Elect., QE-13, 491 (1977)
45. Marcatili, E.A.J.; Schmeltzer, R.A.; Bell Syst. Tech. J., 43, 1783 (1964)
46. Steffen, H.; Kneubühl, F.; IEEE J. Quant. Elect., QE-4 992 (1968)
47. Degnan, J.J.; Appl. Phys., 11, 1 (1976)
48. Tobin, M.S.; Jensen, R.E.; Appl. Opt., 9, 2023 (1976)
49. Bionducci, G.; Inguscio, M.; Moretti, A.; Strumia, F.; Infrared Phys., 19, 297 (1979)
50. Koo, K.P.; Claspy, P.C.; Appl. Opt., 18, 1314 (1979)
51. Henningsen, J.O.; J. Mol. Spect., 83, 70 (1980)
52. Plant, T.K.; Newman, L.A.; Danielewicz, E.J.; De Temple, T.A.; Coleman, P.D.; IEEE trans. MTT, MTT-22, 988 (1974)
53. Evans, D.E.; Sharp, L.E.; James, B.W.; Peebles, W.A.; Appl. Phys. Lett., 26, 630 (1975)
54. Cohn, D.R.; Fuse, T.; Button, K.J.; Lax, B.; Drozdowicz, Z.; Appl. Phys. Lett., 27, 280 (1975)
55. Drozdowicz, Z.; Woskoboinikow, P.; Tsobe, K.; Cohn, D.R.; Temkin, R.J.; Button, K.J.; Waldman, J.; IEEE J. Quant. Elect., QE-13, 413 (1977)
56. Brown, F.; Hislop, P.D.; Tarpinian, J.O.; IEEE J. Quant. Elect., Qe-13, 445 (1977)

c. Detetores

57. Blaney, T.J.; Detection Techniques at Short Millimeter

and Submillimeter Wavelengths: An Overview in Infrared and Millimeter Waves, vol. 3, Academic Press (1980)

58. Silberg, P.A.; J. Opt. Soc. Am., 47, 575 (1975)
59. Hadni, A.; IEEE trans. MTT, MTT-22, 1016 (1974)
60. Roundy, D.B.; Byer, R.L.; Appl. Phys. Lett., 21, 512 (1972)
61. Puttley, E.H.; Infrared Phys., 20, 149 (1980)
62. El Atawy, S.A.; Ade, P.A.R.; Infrared Phys., 18, 683 (1979)
63. Dall'Oglio, G.; Melchiorri, B.; Melchiorri, F.; Natale, V.; Infrared Phys., 14, 347 (1974)
64. Kimitt, M.F.; Infrared Phys., 17, 459 (1977)
65. Referências sobre detetores fotocondutivos podem ser encontradas em (57), (64) e:
- Wilson, W.L.; Epton, P.J.; Infrared Phys., 12, 669 (1978)
- Karasikov, N.; Roitburg, M.B.; Infrared Phys., 21, 333 (1981)
- Kohl, F.; Müller, W.; Gornik, E.; Infrared Phys., 18, 697 (1978)
66. Mataresse, L.M.; Evenson, K.M.; Appl. Phys. Lett., 17, 8 (1970)
67. Referências sobre o uso de refletores podem ser encontradas em:
- Krütte, H.; Sauter, E.; Schultz, G.V.; Infrared Phys., 17, 477 (1977)
- Krütte, H.; Sauter, E.; Schultz, G.V.; Infrared Phys., 18, 705 (1978)

68. Evenson, K.M.; Inguscio, M.; Jennings, D.A.; Petersen, F.R.; Preprint (1982)
69. Epton, P.J.; Wilson, W.L., Jr.; Tittel, F.K.; Rabson, T. A.; Infrared Phys., 19, 335 (1979)
70. Sakuma, E.; Evenson, K.M.; IEEE J. Quant. Elect., QE-10, 599 (1974)
71. Referências sobre diodos de Schottky podem ser encontradas em:
- Kelly, W.M.; Wrixon, G.T.; Optimization of Schottky-Barrier Diodes for Low Noise, Low Conversion, Loss Operation at Near-Millimeter Wavelengths in Infrared and Millimeter Waves, vol. 3, Academic Press (1980)
- Wrixon, G.T.; Kelly, W.M.; Infrared Phys., 18, 413 (1978)
- Godone, A.; Bava, E.; Infrared Phys., 21, 25 (1981)
72. Referências sobre as junções de Josephson como video-detetores e detetores heterodinos podem ser encontradas em:
- Ulrich, B.T.; Infrared Phys., 17, 467 (1977)
- Taur, Y.; Claasen, J.H.; Richards, P.L.; IEEE trans. MTT, MTT-22m 1005 (1974)
- Tolner, H.; Andriessse, C.D.; Schaeffer, H.H.A.; Infrared Phys., 16, 213 (1976)
- Poorter, T.; Tolner, H.; Infrared Phys., 19, 317 (1979)
- d. Técnicas de diagnóstico
73. Busse, G.; Thurmaier, R.; Appl. Phys. Lett., 31, 194 (1977)

74. Busse, G.; Renk, R.F.; *Infrared Phys.*, 18, 517 (1978)
75. Danielewicz, E.J.; Galantowicz, T.A.; Foote, F.B.; Reel, R.D.; Hodges, D.T.; *Opt. Lett.*, 4, 280 (1979)
76. Pontnau, J.; Lourtioz, J.M.; Meyer, C.; *IEEE J. Quant. Elect.*, QE-15, 1088 (1979)
77. Tobin, M.S.; Felock, R.D.; *IEEE J. Quant. Elect.*, QE-17, 825 (1981)
78. Inguscio, M.; Moretti, A.; Strumia, F.; *Opt. Commun.*, 30, 355 (1979)
79. Henningsen, J.O.; Petersen, J.C.; *Infrared Phys.*, 18, 475 (1978)
80. Chang, T.Y.; Bridges, T.J.; Burkhardt, E.G.; *Appl. Phys. Lett.*, 17, 249 (1970)
81. McDonald, D.G.; Risley, A.S.; Cupp, J.D.; Evenson, K.M.; Ashley, J.R.; *Appl. Phys. Lett.*, 20, 296 (1972)
82. Blaney, T.G.; Knight, D.J.E.; Murray Lloyd, E.K.; *Opt. Commun.*, 25, 176 (1978)
83. Fetterman, H.R.; Clifton, B.J.; Tannenwald, P.E.; Parker, C.D.; *Appl. Phys. Lett.*; 24, 70 (1974)
84. Radford, H.E.; *IEEE J. Quant. Elect.*, QE-11, 213 (1975)
85. Radford, H.E.; Petersen, F.R.; Jennings, D.A.; Mucha, J.A.; *IEEE J. Quant. Elect.*, QE-13, 92 (1977)
86. Petersen, F.R.; Evenson, K.M.; Jennings, D.A.; Scalabrin, A.; *IEEE J. Quant. Elect.*, QE-16, 319 (1980)
87. Scalabrin, A.; Evenson, K.M.; *Opt. Lett.*, 4, 277 (1979)
88. Petersen, F.R.; Evenson, K.M.; Jennings, D.A.; Wells, J.S.; Goto, K.; Jimenez, J.J.; *IEEE J. Quant. Elect.*, QE-11, 838 (1975)

89. Henningsen, J.O.; Petersen, J.C.; Petersen, F.R.;
Jennings, D.A.; Evenson, K.M.; J. Mol. Spectr. 77, 289
(1979)
90. Chang, T.Y.; Optical pumping in gases in Nonlinear
Infrared Generation, Springer-Verlag (1977)
91. Henningsen, J.O.; IEEE J. Quant. Elect., QE-13, 435
(1977)

CAPÍTULO III

ESTUDO DA MOLÉCULA DE $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$ E SEUS COMPOSTOS ISOTOPADOS1. Teoria de grupos aplicada às moléculas conside
radas

A obtenção de linhas no IVL foi efetuada com as moléculas de $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$ (1, 2 e 3), de CD_2F_2 (4 e 5) e no pre
sente trabalho com a molécula de $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$.

Efetuamos um estudo teórico, baseado em simetria de grupos, que nos permite melhor compreender os proces -
sos físicos envolvidos nas vibrações e rotações moleculares e que está diretamente relacionado com a tecnologia de lasers (6). Objetivamos conhecer as espécies de vibra -
ção das moléculas e os seus modos normais, as equações cor -
respondentes a cada modo e quais deles são sensíveis ao in -
fravermelho. Para tanto, faremos um estudo sobre os modos normais de vibração das moléculas, baseado num modelo de molas, com as decorrências que se obtém a partir de dados da espectroscopia de microondas, e, a nível rotacional, um estudo sobre as regras de seleção entre os diversos níveis.

As moléculas de $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$, $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$ e CD_2F_2 pertencem ao grupo pontual C_{2v} , contendo as seguintes operações de simetria: E, que é a operação identidade, R, que cor -
responde a uma rotação de 180° em torno do eixo de sime -
tria; σ_v e σ_v' , que correspondem a reflexões em dois pla -
nos mutuamente perpendiculares contendo o eixo de sime -
tria. As matrizes que representam as transformações efe -
tuadas num ponto genérico são:

$$E: \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad R: \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_v: \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \sigma'_v: \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

A distribuição espacial das moléculas por nós estudadas é tal que podemos admitir o eixo de simetria coincidente com o eixo z do sistema cartesiano ortogonal; a operação σ_v será uma reflexão em relação ao plano xz e a operação σ'_v corresponderá a uma reflexão no plano xy. O á tomo de carbono estará na origem do sistema, os átomos de fluor no plano xz e os de H (ou D) no plano xy (fig. 1.1)

Pela inspeção das operações de simetria, ou matematicamente através das matrizes de transformação, verifica-se que a tabela de multiplicação do grupo é:

	E	R	σ_v	σ'_v
E	E	R	σ_v	σ'_v
R	C_2	E	σ'_v	σ_v
σ_v	σ_v	σ'_v	E	R
σ'_v	σ'_v	σ_v	R	E

As operações indicadas na tabela de multiplicação são simétricas em relação à diagonal principal. Trata-se, portanto, de um grupo abeliano, isto é, um grupo em que

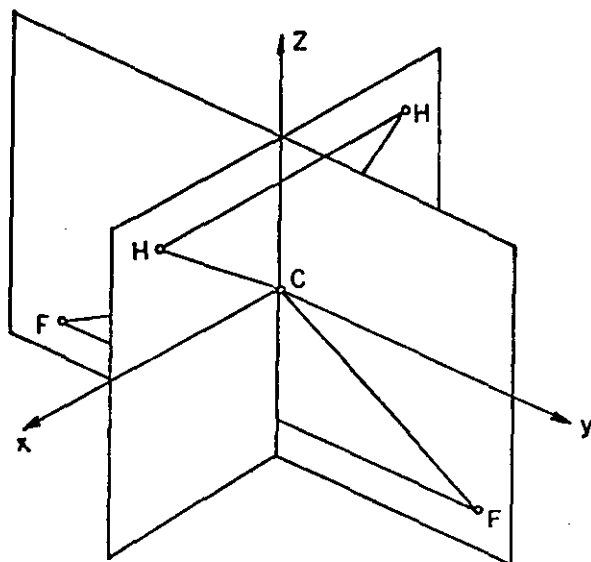


Fig. 1.1 - A molécula de CH_2F_2 . O átomo de carbono (^{12}C ou ^{13}C) está na origem do sistema coordenado cartesiano, os átomos de hidrogênio (ou deutério) estão no plano xz e os átomos de fluor no plano yz.

as operações de simetria são comutativas e cada operação constitui por si só uma classe do grupo. Como o número de classes do grupo é igual ao número de representações irreduzíveis, o grupo C_{2v} possui quatro representações irreduzíveis unidimensionais. Efetuaremos o cálculo das representações irreduzíveis, que permitem reduzir a equação de movimento do sistema molecular, utilizando os operadores de projeção das representações do sistema (7).

Para facilitar as operações, partiremos de dois grupos mais simples, C_2 e C_v , construiremos os seus projetores e a partir desses os projetores do grupo C_{2v} . Isso porque o grupo C_{2v} pode ser obtido como o produto do grupo $C_2 = \{E, R\}$ pelo grupo $C_v = \{E, \sigma_v\}$. Portanto, $C_{2v} = \{E, R \times E, \sigma_v\} = \{E, R, \sigma_v, \sigma_v'\}$. Os operadores do grupo C_2 são construídos da seguinte maneira: o operador R aplicado a si mesmo conduz ao operador identidade e portanto a equação $R^2 = E$ deve ser satisfeita. As raízes dessa equação são $+1$ e -1 . Agora utilizamos a relação que nos permite determinar os projetores (7):

$$P^{\sigma_j} = \prod_{\substack{\sigma_l \\ \sigma_l \neq \sigma_j}} (R - \sigma_l E) / \prod_{\substack{\sigma_l \\ \sigma_l \neq \sigma_j}} (\sigma_j - \sigma_l) \quad (1.1)$$

Em outras palavras, dado um operador ou matriz que satisfaz uma equação polinomial de grau n , encontramos as raízes $r_1, r_2, \dots, r_j, \dots, r_1, \dots, r_k$ e para cada raiz construímos os projetores segundo a fórmula (1,1). No nosso caso, o projetor que corresponde à raiz positiva $(+1)$ é:

$$P^+ = \frac{E + R}{2}$$

e o que corresponde à raiz negativa é:

$$P^- = \frac{E - R}{2}$$

É fácil verificar que esses projetores são orto - normais, isto é, que obedecem à relação

$$P^{ij} P^{ik} = \delta_{jk} P^{ij}$$

Caso se efetuem as operações, verifica-se que:

$$P^+ P^+ = P^+, \quad P^- P^- = P^-, \quad P^+ P^- = P^- P^+ = 0$$

De maneira inteiramente análoga, demonstra-se que os operadores do grupo C_v são:

$$P^+ = \frac{1}{2} (E + \sigma_v) \quad \text{e} \quad P^- = \frac{1}{2} (E - \sigma_v)$$

e que são ortonormais.

Os projetores do grupo C_{2v} , que se obtém através do produto dos grupos C_2 e C_v , são o produto dos projetores desses grupos, que formam um conjunto ortonormal completo. Poderão, portanto, constituir uma base no espaço vetorial em que se calcula os modos de vibração. Os projetores são:

$$P^{++} = \frac{1}{4} (E + R + \sigma_v + \sigma'_v) = P_1$$

$$P^{+-} = \frac{1}{4} (E + R - \sigma_v - \sigma'_v) = P_2$$

$$P^{-+} = \frac{1}{4} (E - R + \sigma_v - \sigma_v') = P_3 \quad (1.2)$$

$$P^{--} = \frac{1}{4} (E - R - \sigma_v + \sigma_v') = P_4$$

Como se pode notar, o número de projetores do grupo C_{2v} coincide com a ordem do grupo, isto é, com o número de elementos de simetria do grupo, e portanto com o número de representações irredutíveis, o que acontece com qualquer grupo abeliano (7). Dispondo-se dos projetores pode-se construir a tabela de representações irredutíveis, desde que os projetores e as operações de simetria estão relacionados com as representações irredutíveis através das seguintes fórmulas (7):

$$P^\alpha = \frac{1}{G^0} \sum_g D^{\alpha^*}(g) g \quad (1.3)$$

$$g = \sum_\alpha D^\alpha(g) P^\alpha$$

onde G^0 indica a ordem do grupo, g a operação de simetria e $D^\alpha(g)$ a representação irredutível. A relação entre os projetores e as operações de simetria, através das representações irredutíveis, nos demonstram que a teoria de representações é basicamente uma análise de Fourier generalizada

Utilizando-se das fórmulas (1.2) e (1.3) pode-se facilmente construir a tabela de representações irredutíveis do grupo C_{2v} :

	E	R	σ_v	σ'_v
A ₁	1	1	1	1
A ₂	1	1	-1	-1
B ₁	1	-1	1	-1
B ₂	1	-1	-1	1

Essa tabela já nos fornece um conjunto de informações sobre as vibrações moleculares. Existem quatro espécies de vibrações, caracterizadas por A₁, A₂, B₁ e B₂. Os modos de vibração A₁ são todos simétricos em relação às operações de simetria. Os modos A₂ são simétricos em relação a rotações de 180° em torno do eixo de simetria (operação R) e antissimétricos em relação a reflexões nos planos xz (operação σ_v) e yz (operação σ'_v). Os modos B₁ são simétricos em relação à operação σ_v e antissimétricos em relação às operações R e σ'_v . Os modos B₂ são antissimétricos em relação às operações R e σ_v e simétricos em relação à operação σ'_v .

Podemos também saber de antemão o número de modos normais de vibração das moléculas. Esse número é igual aos graus de liberdade rotacional da molécula (8). Suponhamos que temos uma molécula com N átomos; nesse caso necessitamos de 3N coordenadas para descrever o seu movimento e, portanto, existem 3N graus de liberdade do sistema molecular. Entretanto, não estamos interessados no movimento de translação da molécula, que é descrito completamente pelas três coordenadas do centro de massa, correspondendo a 3 graus de liberdade translacional. Portanto,

$3N - 3$ coordenadas são necessárias para fixar as posições relativas dos átomos em relação ao centro de massa. Entretanto, o movimento relativo do sistema em relação ao centro de massa inclui a rotação do mesmo. A orientação do sistema no espaço pode ser descrita por três coordenadas, por exemplo, os ângulos de Euler. Portanto, $3N - 6$ coordenadas são necessárias para descrever o movimento relativo dos átomos a partir de uma orientação fixa no espaço, isto é, com momento angular igual a zero. Excluídas as translações e rotações fica-se com as vibrações. Portanto, a molécula possui $3N - 6$ graus de liberdade vibracional (moléculas lineares possuem $3N - 5$). Como estamos tratando com moléculas de 5 átomos, não lineares, então dispõe-se de 9 graus de liberdade vibracional e portanto 9 modos normais de vibração.

2. Modos normais de vibração

Necessitamos agora saber quais são os modos normais de vibração das moléculas, utilizando para tanto os projetores do grupo C_{2v} . Vamos acoplar a cada átomo da molécula um sistema de coordenadas de maneira a facilitar as operações que serão efetuadas. Assim, a um dos átomos de fluor associamos um sistema coordenado direito da seguinte maneira (fig. 2.1): $\langle F_1 | x \rangle$ está no plano yz e na direção $C \rightarrow F$; $\langle F_3 | x \rangle$ está no plano yz e é perpendicular a $\langle F_1 | x \rangle$; $\langle F_2 | x \rangle$ é perpendicular ao plano yz de tal maneira a formar um sistema coordenado direito. As coordenadas do outro átomo de fluor se obtém a partir da

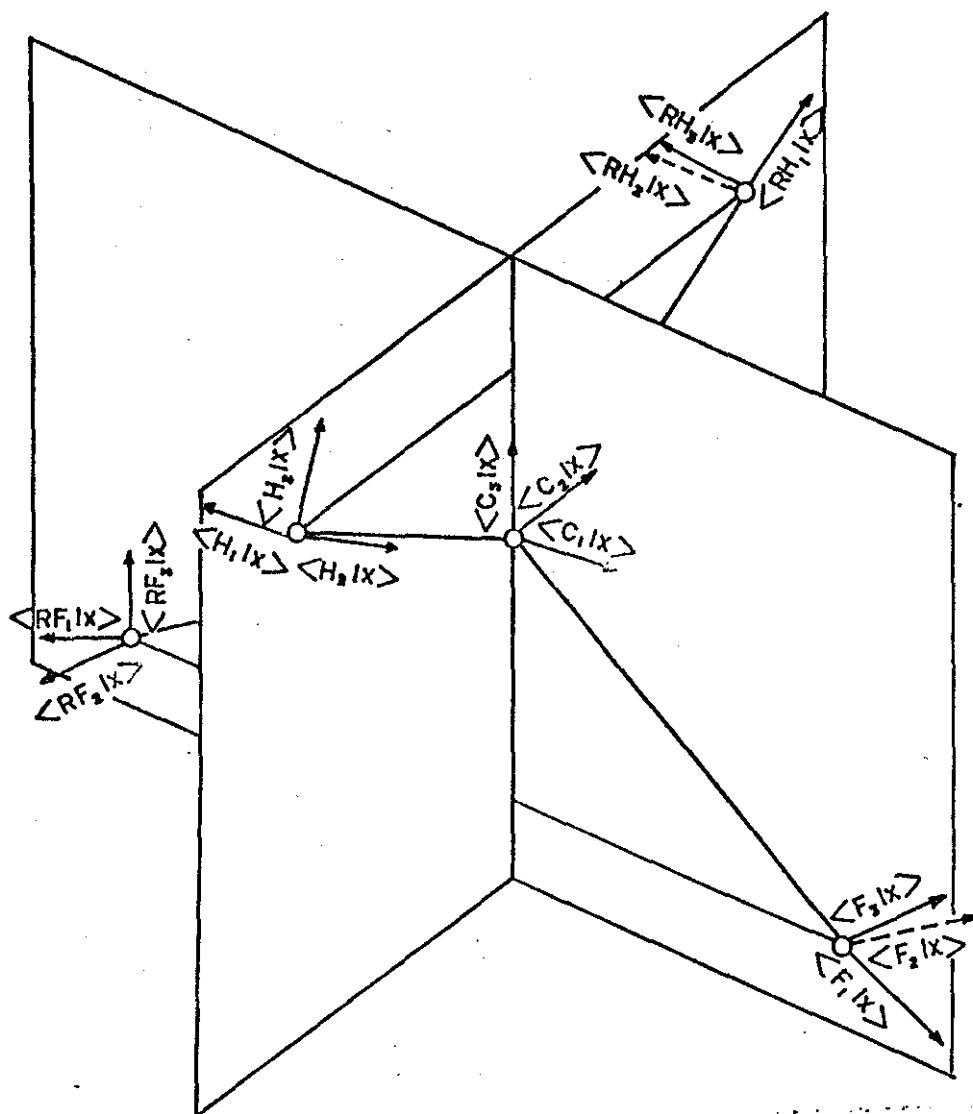


Fig. 2.1 - A molécula de CH_2F_2 com um sistema coordenado direito associado a cada átomo

operação R, isto é, rotação de 180° em torno do eixo z. De modo análogo se acoplam as coordenadas dos átomos de hidrogênio (ou deutério). Em relação ao átomo de carbono, a coordenada $\langle C_3|x \rangle$ coincide com o eixo z, $\langle C_1|x \rangle$ está no plano xz e $\langle C_2|x \rangle$ no plano yz de maneira a formar um sistema coordenado direito.

Notemos que as coordenadas de um dos átomos de fluor estão designadas por $\langle F_1|x \rangle$, $\langle F_2|x \rangle$ e $\langle F_3|x \rangle$, correspondendo designação análoga às coordenadas do outro átomo de fluor obtidas por simetria. Essas coordenadas $\langle g|x \rangle$ ou vetores unitários $|g\rangle$ foram escolhidas em correspondência com o grupo C_{2v} . Cada operação de simetria do grupo, atuando na primeira coordenada $\langle F_1|x \rangle$ ou vetor $|F_1\rangle$ fornece as outras de acordo com a equação $g|F_1\rangle = |gF_1\rangle$. Assim, ao vetor $|F_1\rangle$ ou coordenada $\langle F_1|x \rangle$ de um dos átomos de fluor corresponderá a coordenada $\langle RF_1|x \rangle$ ou vetor $|RF_1\rangle$ no outro átomo.

Agora, aplicaremos os operadores P_i ($i = 1, 2, 3, 4$), obtidos nas fórmulas (1.2) a cada coordenada gerando órbitas, isto é, coleções de vetores que podem ser transformados uns nos outros através de operações de simetria. Em seguida normalizaremos os resultados selecionando os não nulos.

Assim, a aplicação do projetor P_1 em $|F_1\rangle$ resultará em

$$\begin{aligned} P_1|F_1\rangle &= \frac{1}{4} (E + R + \sigma_v + \sigma'_v)|F_1\rangle = \\ &= \frac{1}{4} (|F_1\rangle + |RF_1\rangle + |RF_1\rangle + |F_1\rangle) = \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{2} (|F_1\rangle + |RF_1\rangle) \text{ ou então,}$$

$$2P_1|F_1\rangle = |F_1\rangle + |RF_1\rangle ;$$

essa expressão normalizada nos fornece

$$\frac{P_1|F_1\rangle}{\sqrt{1/2}} = \frac{1}{\sqrt{2}} |F_1\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |RF_1\rangle$$

A fig. (2.2) nos esclarece melhor o resultado dessas operações. O operador P_1 aplicado a $|F_1\rangle$, sendo normalizado, faz com que os vetores unitários $|F_1\rangle$ e $|RF_1\rangle$ assumam $1/\sqrt{2}$ vezes o seu valor inicial.

Agora, se aplicarmos o operador P_2 a $|F_1\rangle$ obtemos

$$\begin{aligned} P_2|F_1\rangle &= \frac{1}{4} (E + R - \sigma_v - \sigma'_v) |F_1\rangle = \\ &= \frac{1}{4} (|F_1\rangle + |RF_1\rangle - |RF_1\rangle - |F_1\rangle) = 0 \end{aligned}$$

Isto é, o resultado é nulo, o mesmo acontecendo com $P_3|F_1\rangle$.

Com $P_4|F_1\rangle$ obtém-se

$$\begin{aligned} P_4|F_1\rangle &= \frac{1}{4} (E - R - \sigma_v + \sigma'_v) |F_1\rangle = \\ &= \frac{1}{4} (|F_1\rangle - |RF_1\rangle - |RF_1\rangle + |F_1\rangle), \end{aligned}$$

que normalizado nos fornece

$$\frac{P_4|F_1\rangle}{\sqrt{1/2}} = \frac{1}{\sqrt{2}} |F_1\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} |RF_1\rangle$$

Como se percebe pela fig. (2.3), os átomos de fluor vibram antissimetricamente em relação a uma rotação de 180° em torno do eixo z .

À aplicação dos projetores P_i ($i = 1, 2, 3, 4$) ao ve

tor unitário $|F_1\rangle$ de um dos átomos de fluor nos fornece um resultado nulo nos casos $P_2|F_1\rangle$ e $P_3|F_1\rangle$; no caso $P_1|F_1\rangle$ nos indica uma vibração simétrica dos átomos em relação à operação de simetria R e em $P_4|F_1\rangle$ há uma vibração antissimétrica em relação à mesma operação. As vibrações atômicas se efetuam no plano xz na direção C - F.

Agora aplicaremos os projetores ao vetor $|F_2\rangle$

$$\begin{aligned} P_1|F_2\rangle &= \frac{1}{4} (E + R + \sigma_v + \sigma_v')|F_2\rangle = \\ &= \frac{1}{4} (|F_2\rangle + |RF_2\rangle - |RF_2\rangle - |F_2\rangle) = 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} P_2|F_2\rangle &= \frac{1}{4} (E + R - \sigma_v - \sigma_v')|F_2\rangle = \\ &= \frac{1}{4} (|F_2\rangle + |RF_2\rangle + |F_2\rangle + |RF_2\rangle) = \\ &= \frac{1}{2} (|F_2\rangle + |RF_2\rangle), \end{aligned}$$

que normalizado nos fornece:

$$\frac{P_2|F_2\rangle}{\sqrt{1/2}} = \frac{1}{\sqrt{2}} |F_2\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |RF_2\rangle$$

(ver fig. 2.4)

$$\begin{aligned} P_3|F_2\rangle &= \frac{1}{4} (E - R + \sigma_v - \sigma_v')|F_2\rangle = \\ &= \frac{1}{4} (|F_2\rangle - |RF_2\rangle - |RF_2\rangle + |F_2\rangle) = \\ &= \frac{1}{2} (|F_2\rangle - |RF_2\rangle), \end{aligned}$$

cuja normalização nos dá:

$$\frac{P_3|F_2\rangle}{\sqrt{1/2}} = \frac{1}{\sqrt{2}} |F_2\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} |RF_2\rangle$$

(ver fig. 2.5)

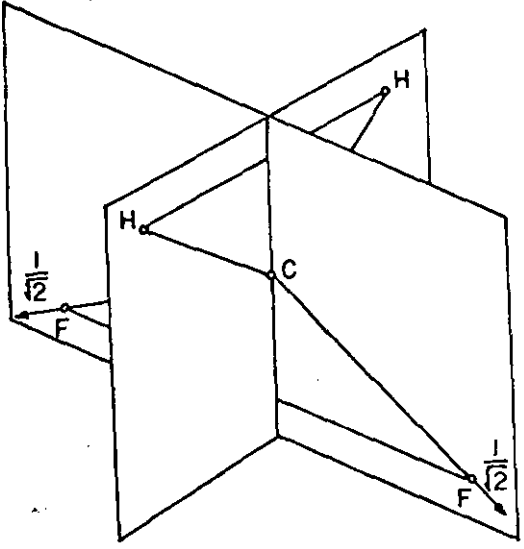


fig. 2.2 $\frac{P_1 | F_1 \rangle}{\sqrt{1/2}}$

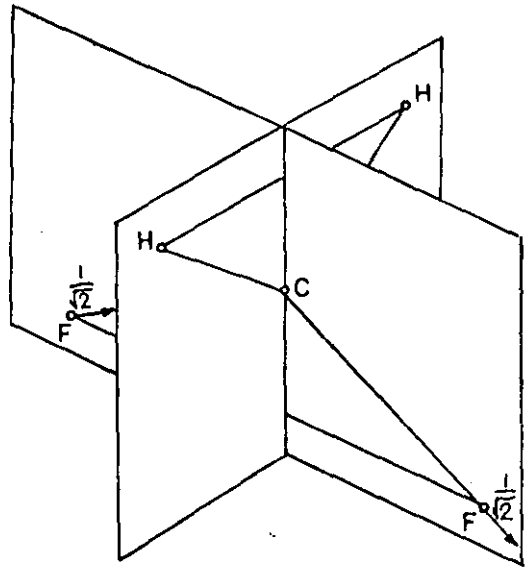


fig. 2.3 $\frac{P_4 | F_1 \rangle}{\sqrt{1/2}}$

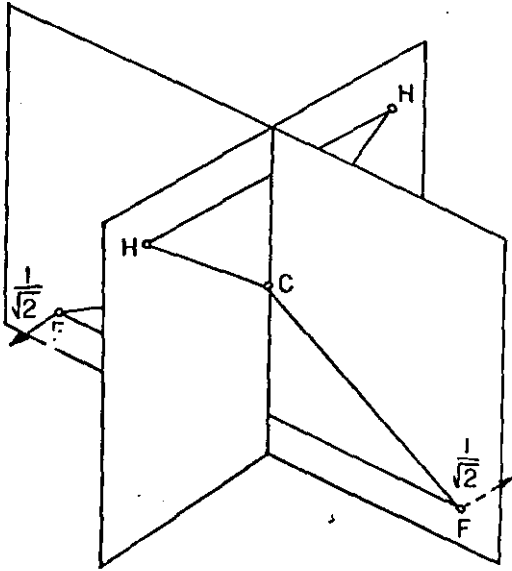


fig. 2.4 $\frac{P_2 | F_2 \rangle}{\sqrt{1/2}}$

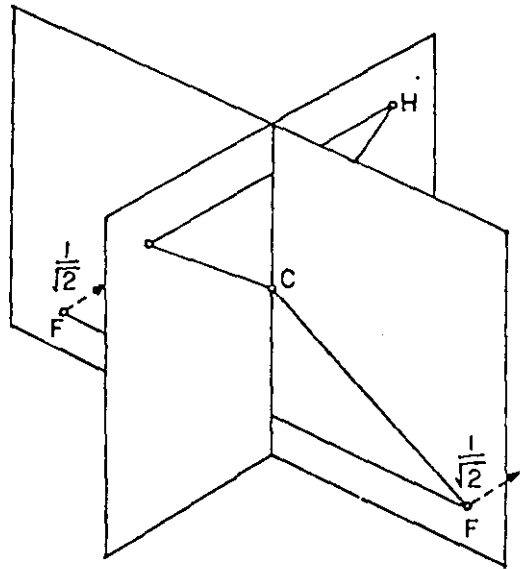
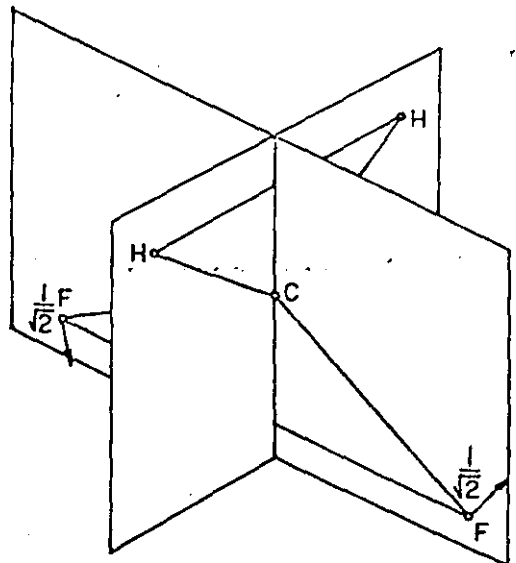
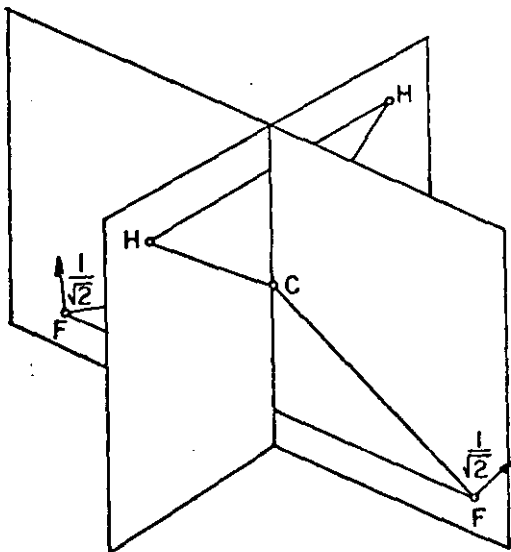


fig. 2.5 $\frac{P_3 | F_2 \rangle}{\sqrt{1/2}}$



$$\begin{aligned}
 P_4 |F_2\rangle &= \frac{1}{4} (E - R - \sigma_v + \sigma_v') |F_2\rangle = \\
 &= \frac{1}{4} (|F_2\rangle - |RF_2\rangle + |RF_2\rangle - |F_2\rangle) = 0
 \end{aligned}$$

A aplicação dos projetores no vetor unitário $|F_2\rangle$ nos indica que em dois casos $P_1 |F_2\rangle$ e $P_4 |F_2\rangle$ o resultado obtido é nulo e nos outros dois obtém-se: em $P_2 |F_2\rangle$ uma vibração simétrica e em $P_3 |F_2\rangle$ uma vibração antissimétrica em relação à operação R. Note-se que nesse caso os átomos vibram perpendicularmente ao plano xz.

Aplicando os operadores P_i ($i = 1, 2, 3, 4$) à terceira coordenada $|F_3\rangle$, obtemos:

$$\begin{aligned}
 P_1 |F_3\rangle &= \frac{1}{4} (E + R + \sigma_v + \sigma_v') |F_3\rangle = \\
 &= \frac{1}{4} (|F_3\rangle + |RF_3\rangle + |RF_3\rangle + |F_3\rangle) = \\
 &= \frac{1}{2} (|F_3\rangle + |RF_3\rangle),
 \end{aligned}$$

que normalizado nos dará

$$\frac{P_1 |F_3\rangle}{\sqrt{1/2}} = \frac{1}{\sqrt{2}} |F_3\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |RF_3\rangle$$

(ver fig. 2.6)

$$\begin{aligned}
 P_2 |F_3\rangle &= \frac{1}{4} (E + R - \sigma_v - \sigma_v') |F_3\rangle = \\
 &= \frac{1}{4} (|F_3\rangle + |RF_3\rangle - |RF_3\rangle - |F_3\rangle) = 0
 \end{aligned}$$

O mesmo acontece com $P_3 |F_3\rangle = 0$

Com $P_4 |F_3\rangle$ obtemos:

$$\begin{aligned}
 P_4 |F_3\rangle &= \frac{1}{4} (E - R - \sigma_v - \sigma_v') |F_3\rangle = \\
 &= \frac{1}{4} (|F_3\rangle - |RF_3\rangle - |RF_3\rangle + |F_3\rangle) =
 \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{2} (|F_3\rangle - |RF_3\rangle),$$

que normalizado nos fornece

$$\frac{P_4|F_3\rangle}{\sqrt{1/2}} = \frac{1}{\sqrt{2}} |F_3\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} |RF_3\rangle$$

(ver fig. 2.7)

Aplicando os projetores P_i ($i = 1, 2, 3, 4$) ao vetor $|F_3\rangle$ obtemos que em dois casos, $P_2|F_3\rangle$ e $P_3|F_3\rangle$ o resultado é nulo e nos outros dois obtemos uma vibração simétrica ($P_1|F_3\rangle$) e antissimétrica ($P_4|F_3\rangle$) dos átomos em relação a uma rotação de 180° em torno do eixo de simetria. Nesse caso os átomos vibram no plano xz perpendicularmente à direção C - F.

Agora deveremos repetir as mesmas operações para as coordenadas de um dos átomos de hidrogênio. Devido à simetria do problema, o procedimento e os resultados são completamente análogos aos do átomo de fluor.

$$\begin{aligned} P_1|H_1\rangle &= \frac{1}{4} (E + R + \sigma_v + \sigma'_v) |H_1\rangle = \\ &= \frac{1}{4} (|H_1\rangle + |RH_1\rangle + |H_1\rangle + |RH_1\rangle) = \\ &= \frac{1}{2} (|H_1\rangle + |RH_1\rangle) \implies \\ \implies \frac{P_1|H_1\rangle}{\sqrt{1/2}} &= \frac{1}{\sqrt{2}} |H_1\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |RH_1\rangle \end{aligned}$$

(ver fig. 2.8)

$$\begin{aligned} P_3|H_1\rangle &= \frac{1}{4} (E - R + \sigma_v - \sigma'_v) |H_1\rangle = \\ &= \frac{1}{4} (|H_1\rangle - |RH_1\rangle + |H_1\rangle - |RH_1\rangle) = \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{2} (|H_1\rangle - |RH_1\rangle) \implies$$

$$\implies \frac{P_3 |H_1\rangle}{\sqrt{1/2}} = \frac{1}{2} |H_1\rangle - \frac{1}{2} |RH_1\rangle$$

(ver fig. 2.9)

$$P_2 |H_2\rangle = \frac{1}{4} (E + R - \sigma_v - \sigma_v') |H_2\rangle =$$

$$= \frac{1}{4} (|H_2\rangle + |RH_2\rangle + |H_2\rangle + |RH_2\rangle) =$$

$$= \frac{1}{2} (|H_2\rangle + |RH_2\rangle) \implies$$

$$\implies \frac{P_2 |H_2\rangle}{\sqrt{1/2}} = \frac{1}{\sqrt{2}} |H_2\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |RH_2\rangle$$

(ver fig. 2.10)

$$P_4 |H_2\rangle = \frac{1}{4} (E - R + \sigma_v + \sigma_v') |H_2\rangle =$$

$$= \frac{1}{4} (|H_2\rangle - |RH_2\rangle + |H_2\rangle - |RH_2\rangle) =$$

$$= \frac{1}{2} (|H_2\rangle - |RH_2\rangle) \implies$$

$$\implies \frac{P_4 |H_2\rangle}{\sqrt{1/2}} = \frac{1}{\sqrt{2}} |H_2\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} |RH_2\rangle$$

(ver fig. 2.11)

$$P_1 |H_3\rangle = \frac{1}{4} (E + R + \sigma_v + \sigma_v') |H_3\rangle =$$

$$= \frac{1}{4} (|H_3\rangle + |RH_3\rangle + |H_3\rangle + |RH_3\rangle) =$$

$$= \frac{1}{2} (|H_3\rangle + |RH_3\rangle) \implies$$

$$\implies \frac{P_1 |H_3\rangle}{\sqrt{1/2}} = \frac{1}{\sqrt{2}} |H_3\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |RH_3\rangle$$

(ver fig. 2.12)

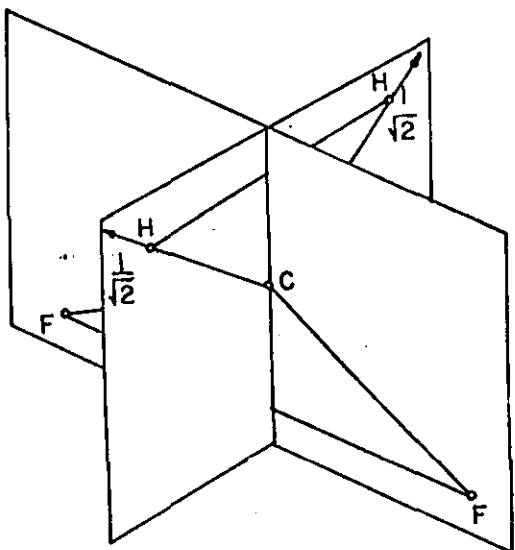


fig. 2.8 $\frac{P_1 | H_1 \rangle}{\sqrt{1/2}}$

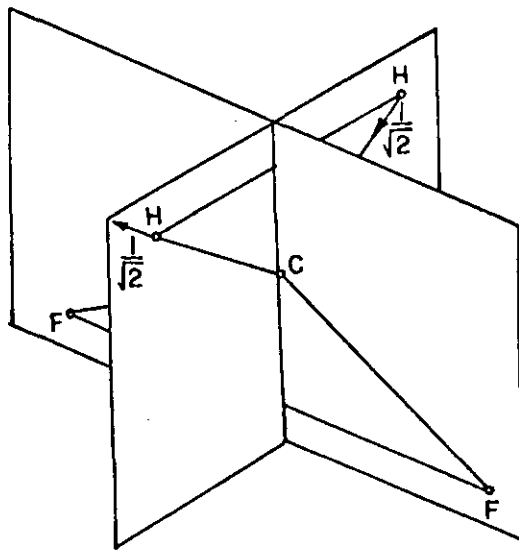


fig. 2.9 $\frac{P_3 | H_1 \rangle}{\sqrt{1/2}}$

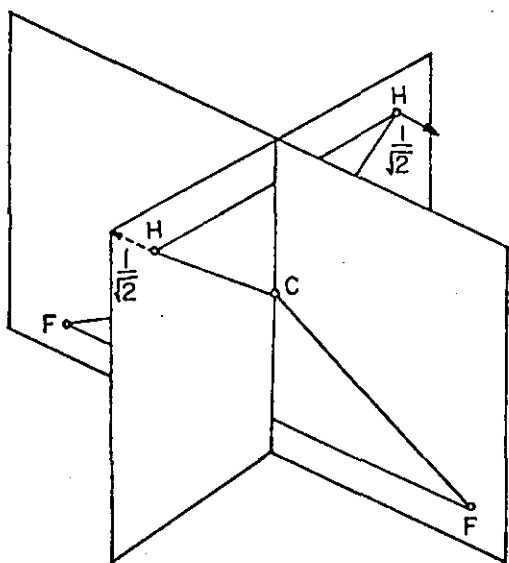


fig. 2.10 $\frac{P_2 | H_2 \rangle}{\sqrt{1/2}}$

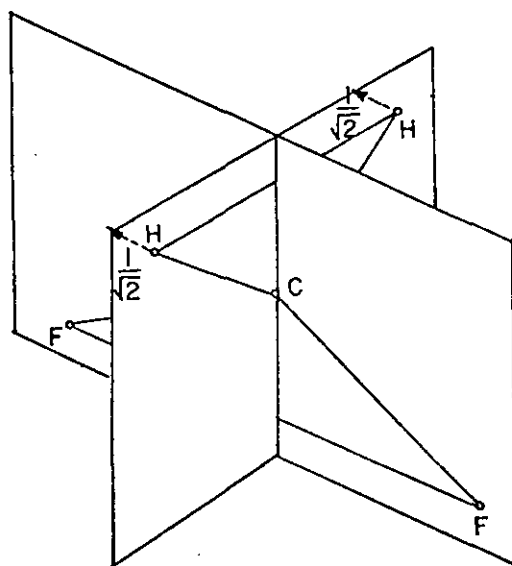
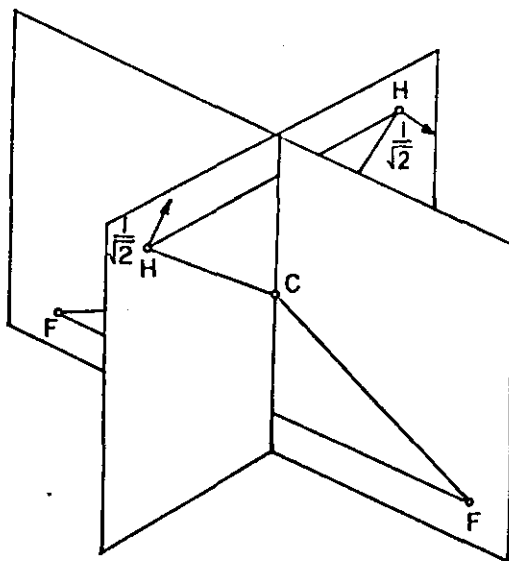
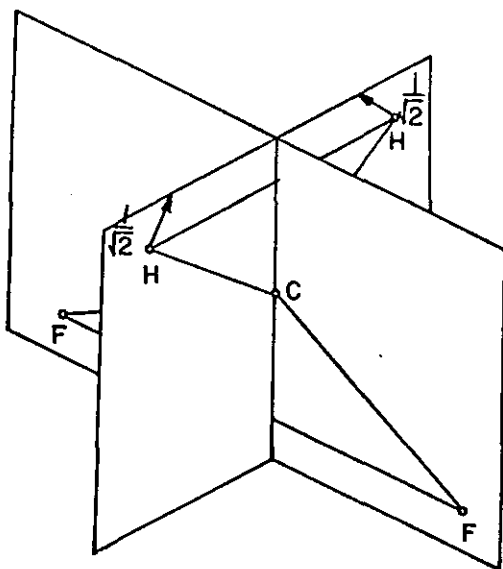


fig. 2.11 $\frac{P_4 | H_2 \rangle}{\sqrt{1/2}}$



$$\begin{aligned}
 P_3 |H_3\rangle &= \frac{1}{4} (E - R + \sigma_v + \sigma'_v) |H_3\rangle = \\
 &= \frac{1}{4} (|H_3\rangle - |RH_3\rangle + |H_3\rangle - |RH_3\rangle) = \\
 &= \frac{1}{2} (|H_3\rangle - |RH_3\rangle) \implies \\
 \implies \frac{P_3 |H_3\rangle}{\sqrt{1/2}} &= \frac{1}{\sqrt{2}} |H_3\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} |RH_3\rangle
 \end{aligned}$$

(ver fig. 2.13)

Nesse caso os elementos $P_2 |H_1\rangle$, $P_4 |H_1\rangle$, $P_1 |H_2\rangle$, $P_3 |H_2\rangle$, $P_2 |H_3\rangle$ e $P_4 |H_3\rangle$ são todos nulos.

Observe-se que os operadores pares P_2 e P_4 , atuando nas coordenadas ímpares $\langle H_1 | x \rangle$ e $\langle H_3 | x \rangle$, que correspondem a vibrações no plano xz, originam resultados nulos. Os operadores ímpares P_1 e P_3 , atuando na coordenada par $\langle H_2 | x \rangle$, que corresponde a vibrações perpendiculares ao plano xz, também provocam resultados nulos. A aplicação do operador ímpar P_1 às coordenadas ímpares nos indica vibrações simétricas em relação à operação R, enquanto que o operador ímpar P_3 aplicado às mesmas coordenadas ímpares nos indica vibrações antissimétricas. A aplicação do operador par P_2 aplicado à coordenada par $\langle H_2 | x \rangle$ nos indica vibrações simétricas enquanto que o operador P_2 aplicado à mesma coordenada nos fornece vibrações antissimétricas.

Agora devemos aplicar os projetores P_i ($i = 1, 2, 3, 4$) às coordenadas do átomo de carbono. Nesse caso obtém-se:

$$P_1|c_1\rangle = P_2|c_1\rangle = P_3|c_1\rangle = 0,$$

enquanto que

$$\begin{aligned} P_4|c_1\rangle &= \frac{1}{4} (E - R - \sigma_v + \sigma_v')|c_1\rangle = \\ &= \frac{1}{4} (|c_1\rangle + |c_1\rangle + |c_1\rangle + |c_1\rangle) = |c_1\rangle, \end{aligned}$$

isto é,

$$P_4|c_1\rangle = |c_1\rangle \quad \text{já normalizado (ver fig.2.14)}$$

$$P_1|c_2\rangle = P_2|c_3\rangle = P_4|c_2\rangle = 0,$$

enquanto que

$$P_3|c_2\rangle = \frac{1}{4} (|c_2\rangle + |c_2\rangle + |c_2\rangle + |c_2\rangle) = |c_2\rangle,$$

portanto,

$$P_3|c_2\rangle = |c_2\rangle$$

(ver fig. 2.15)

$$P_2|c_3\rangle = P_3|c_3\rangle = P_4|c_3\rangle = 0,$$

enquanto que,

$$\begin{aligned} P_1|c_3\rangle &= \frac{1}{4} (E + R + \sigma_v + \sigma_v')|c_3\rangle = \\ &= \frac{1}{4} (|c_3\rangle + |c_3\rangle + |c_3\rangle + |c_3\rangle), \end{aligned}$$

portanto

$$P_1|c_3\rangle = |c_3\rangle$$

(ver fig. 2.16)

Agora devemos efetuar a combinação linear dos vetores assim obtidos de maneira a assegurar estados moleculares em que o momento linear e o momento angular são nu-

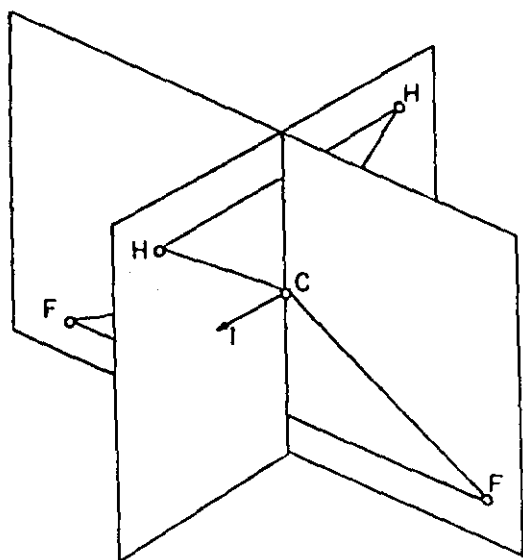


fig. 2.14

$$P_4 |C_1\rangle = |C_1\rangle$$

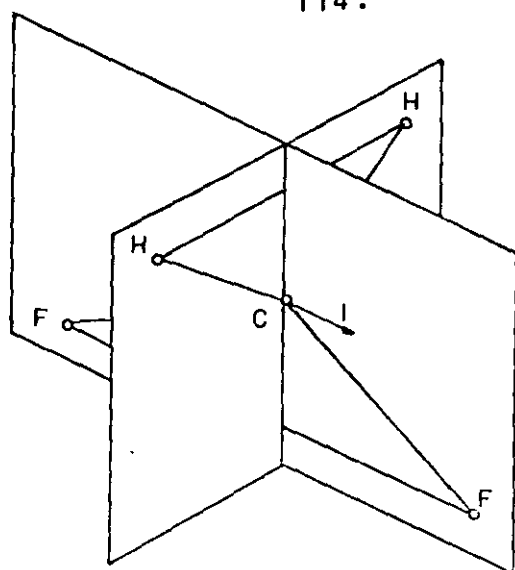


fig. 2.15

$$P_3 |C_2\rangle = |C_2\rangle$$

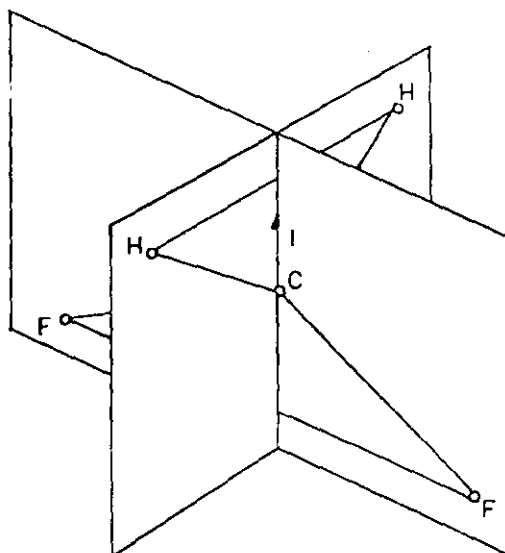


fig. 2.16

$$P_1 |C_3\rangle = |C_3\rangle$$

los. Dessa maneira asseguramos $3N-6 = 9$ graus de liberdade do sistema, número que corresponde aos modos normais de vibração da molécula. Esse trabalho é feito por inspeção, a partir dos resultados acima obtidos (ver fig. 2.17 a 2.25). Assim, o modo vibracional $A_1(\nu_1)$ se obtém como combinação linear dos vetores

$$\frac{P_1|F_1\rangle}{\sqrt{1/2}}, \quad \frac{P_1|H_1\rangle}{\sqrt{1/2}} \quad \text{e} \quad -P_1|C_3\rangle$$

Note-se que nesse caso o momento angular da molécula já é nulo, desde que todos os vetores interceptam-se no átomo de carbono (ver fig. 2.17). O problema consiste, portanto, em gerar um estado em que o momento linear esteja balanceado. Assim, se pensarmos na ação dos átomos de hidrogênio e de fluor no átomo de carbono, verificamos o seguinte: as duas massas de fluor (m_F), normalizadas em $1/\sqrt{2}$, agem na massa de carbono (m_C), normalizada igual a 1, de maneira que esta reage com uma força igual e de sentido contrário. Projetamos esta última na direção $-P_1|C_3\rangle$ através de $\cos\alpha$. As duas massas de hidrogênio (m_H), normalizadas em $1/\sqrt{2}$, agem na massa de carbono, normalizada igual a 1, que reage com uma força igual e de sentido contrário. Projetamos esta última na direção $-P_1|C_3\rangle$ através de $\cos(\pi-\beta)$. A expressão de balanço do momento linear do átomo de carbono será:

$$-P_1|C_3\rangle \left\{ 2 \frac{m_H}{\sqrt{2}} \cos\alpha + 2 \frac{m_H}{\sqrt{2}} \cos(\pi-\beta) \right\}$$

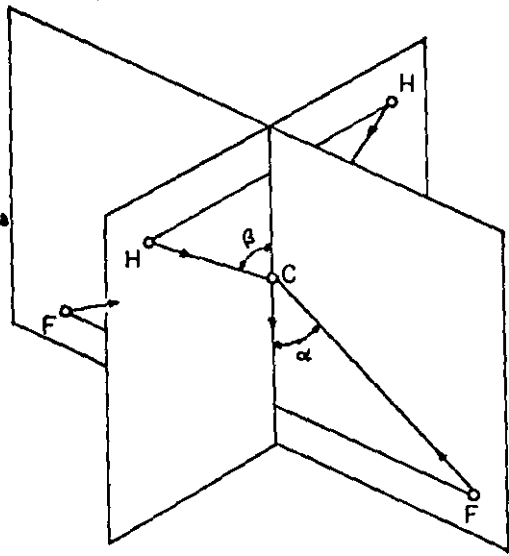


fig. 2.17 - modo $A_1(\nu_1)$

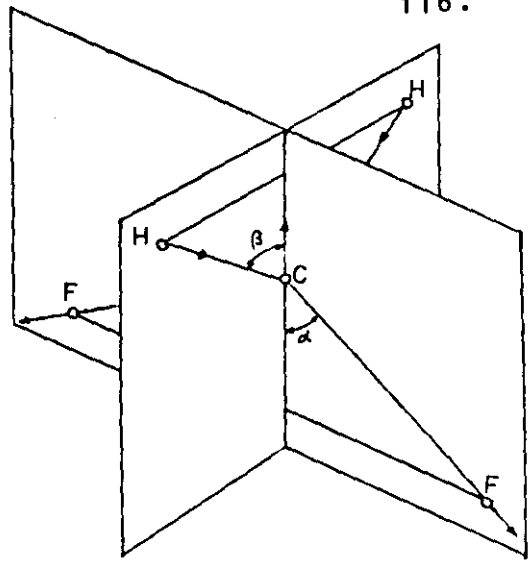


fig. 2.18 - modo $A_1(\nu_2)$

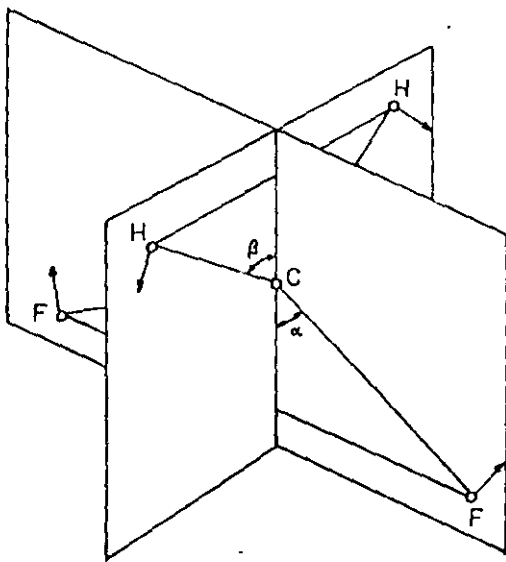


fig. 2.19 - modo $A_1(\nu_3)$

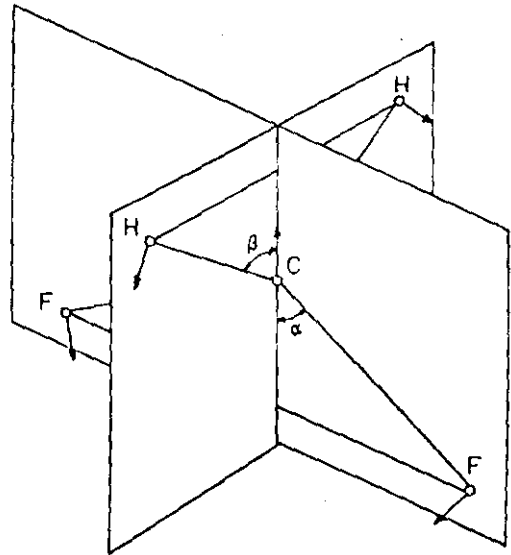
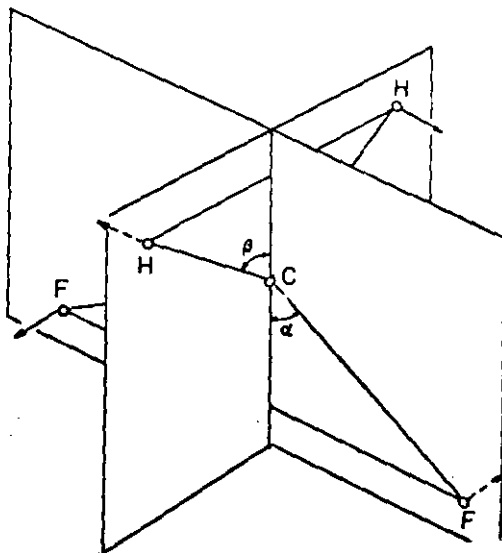


fig. 2.20 - modo $A_1(\nu_4)$



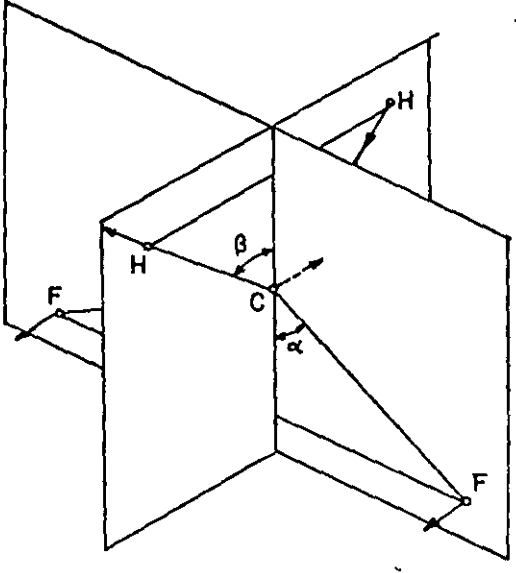


fig. 2.22 - modo $B_1 (\nu_6)$

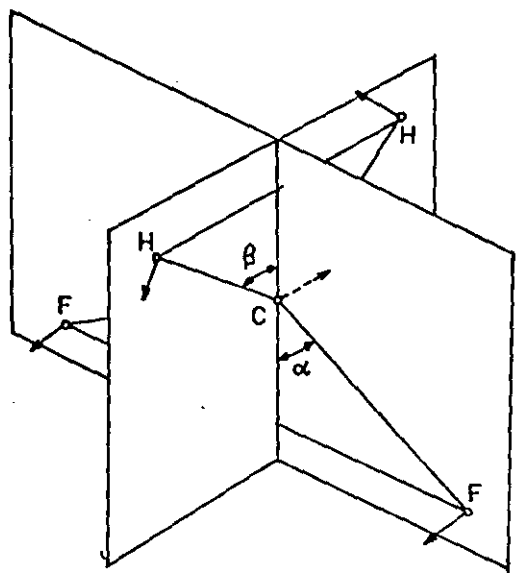


fig. 2.23 - modo $B_1 (\nu_7)$

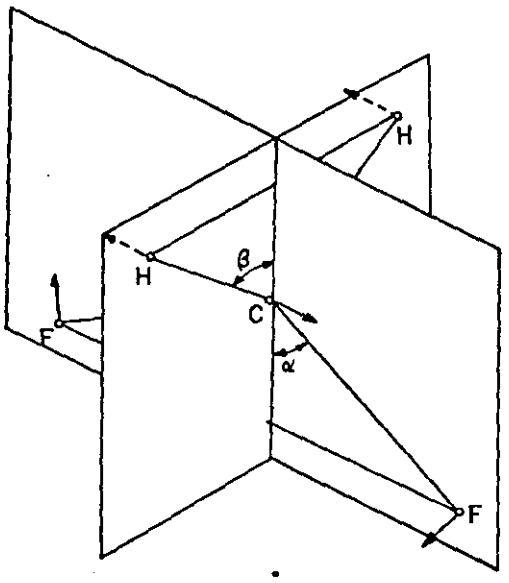


fig. 2.24 - modo $B_2 (\nu_8)$

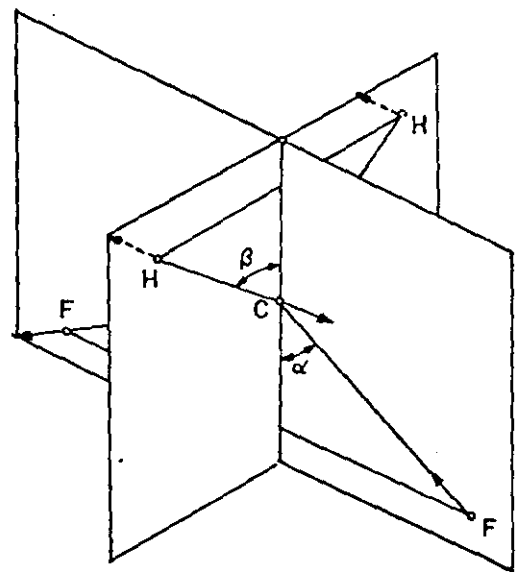


fig. 2.25 - modo $B_2 (\nu_9)$

ou

$$P_{\perp} | C_3 \rangle \left\{ \frac{2}{\sqrt{2}} m_F \cos \beta - \frac{2}{\sqrt{2}} m_H \cos \alpha \right\}$$

De maneira análoga, balanceamos o momento linear dos átomos de fluor e obtemos a expressão

$$- \frac{P_{\perp} | F_2 \rangle}{\sqrt{I/2}} \left\{ + m_C + \frac{2}{\sqrt{2}} m_H \cos \beta \right\}$$

Fazendo-se o mesmo para os átomos de hidrogênio obtêm-se:

$$- \frac{P_{\perp} | H_1 \rangle}{\sqrt{I/2}} \left\{ - m_C + \frac{2}{\sqrt{2}} m_F \cos \alpha \right\}$$

Portanto, a equação de balanço do momento linear do sistema molecular total, que caracteriza o estado vibracional $A_1(\nu_1)$ será:

$$| A_1 \nu_1 \rangle = P_{\perp} | C_3 \rangle \left\{ \frac{2}{\sqrt{2}} m_F \cos \beta - \frac{2}{\sqrt{2}} m_H \cos \alpha \right\} -$$

$$- \frac{P_{\perp} | F_2 \rangle}{\sqrt{I/2}} \left\{ m_C + \frac{2}{\sqrt{2}} m_H \cos \beta \right\} + \frac{P_{\perp} | H_1 \rangle}{\sqrt{I/2}} \left\{ m_C - \frac{2}{\sqrt{2}} m_F \cos \alpha \right\}$$

Com raciocínio semelhante, impondo-se em cada caso a condição de nulidade dos momentos linear e angular, obtêm-se as equações que caracterizam o estado vibracional dos outros modos, que são:

$$|A_1 \rangle_{1/2} = P_1 |C_3 \rangle \left\{ \frac{2}{\sqrt{2}} m_F \cos \alpha + \frac{2}{\sqrt{2}} m_H \cos \beta \right\} +$$

$$+ \frac{P_1 |F_1 \rangle}{\sqrt{|1/2|}} \left\{ m_c - \frac{2}{\sqrt{2}} m_H \cos \beta \right\} - \frac{P_1 |H_1 \rangle}{\sqrt{|1/2|}} \left\{ m_c - \frac{2}{\sqrt{2}} m_F \cos \alpha \right\}$$

$$|A_1 \rangle_{3/2} = P_1 |C_3 \rangle \left\{ \frac{2}{\sqrt{2}} m_H \sin \alpha - \frac{2}{\sqrt{2}} m_F \sin \beta \right\} +$$

$$+ \frac{P_1 |F_3 \rangle}{\sqrt{|1/2|}} \left\{ m_c + \frac{2}{\sqrt{2}} m_H \sin \beta \right\} + \frac{P_1 |H_3 \rangle}{\sqrt{|1/2|}} \left\{ m_c - \frac{2}{\sqrt{2}} m_F \sin \alpha \right\}$$

$$|A_1 \rangle_{5/2} = P_1 |C_3 \rangle \left\{ \frac{2}{\sqrt{2}} m_F \sin \alpha + \frac{2}{\sqrt{2}} m_H \sin \beta \right\} -$$

$$- \frac{P_1 |F_3 \rangle}{\sqrt{|1/2|}} \left\{ m_c - \frac{2}{\sqrt{2}} m_H \sin \beta \right\} - \frac{P_1 |H_3 \rangle}{\sqrt{|1/2|}} \left\{ m_c - \frac{2}{\sqrt{2}} m_F \sin \alpha \right\}$$

$$|B_1 \rangle_{1/6} = P_4 |C_1 \rangle \left\{ \frac{2}{\sqrt{2}} m_F + \frac{2}{\sqrt{2}} m_H \sin \beta \right\} -$$

$$- \frac{P_3 |F_2 \rangle}{\sqrt{|1/2|}} \left\{ m_c - \frac{2}{\sqrt{2}} m_H \cos \beta \right\} + \frac{P_3 |H_1 \rangle}{\sqrt{|1/2|}} \left\{ m_c - \frac{2}{\sqrt{2}} m_H \right\}$$

$$|B_1\rangle_{\downarrow} = -P_4|C_1\rangle \left\{ \frac{2}{\sqrt{2}} m_F + \frac{2}{\sqrt{2}} m_H \cos\beta \right\} -$$

$$- \frac{P_3|E_2\rangle}{\sqrt{1/2}} \left\{ m_C - \frac{2}{\sqrt{2}} m_H \cos\beta \right\} - \frac{P_2|H_2\rangle}{\sqrt{1/2}} \left\{ m_C - \frac{2}{\sqrt{2}} m_F \right\}$$

$$|B_1\rangle_{\downarrow} = P_3|C_2\rangle \left\{ \frac{2}{\sqrt{2}} m_H + \frac{2}{\sqrt{2}} m_F \cos\alpha \right\} -$$

$$- \frac{P_4|E_3\rangle}{\sqrt{1/2}} \left\{ m_C - \frac{2}{\sqrt{2}} m_H \right\} + \frac{P_2|H_2\rangle}{\sqrt{1/2}} \left\{ m_C - \frac{2}{\sqrt{2}} m_F \cos\alpha \right\}$$

$$|B_1\rangle_{\downarrow} = P_3|C_2\rangle \left\{ \frac{2}{\sqrt{2}} m_H + \frac{2}{\sqrt{2}} m_F \cos\alpha \right\} -$$

$$- \frac{P_4|E_3\rangle}{\sqrt{1/2}} \left\{ m_C - \frac{2}{\sqrt{2}} m_H \right\} + \frac{P_2|H_2\rangle}{\sqrt{1/2}} \left\{ m_C - \frac{2}{\sqrt{2}} \cos\alpha \right\}$$

Portanto, já encontramos os modos de vibração fundamentais das moléculas, subdivididos em quatro espécies. Convém notar que os modos de uma mesma espécie não são iguais, o que implica em frequências de vibração diferentes. Assim, na espécie A_1 , $A_1(\nu_1)$ corresponde a um estiramento simétrico do grupo CH_2 ; $A_1(\nu_2)$ é um estiramento simétrico do grupo CF_2 ; $A_1(\nu_3)$ é um cisalhamento do grupo CH_2 e $A_1(\nu_4)$ corresponde a um cisalhamento do grupo CF_2 . A espécie de vibração A_2 possui um só modo de vibração, $A_2(\nu_5)$, que corresponde a uma torção do grupo molecular CH_2 . A espécie B_1 possui dois modos de vibração: o modo $B_1(\nu_6)$, que é um estiramento antissimétrico do grupo molecular CH_2 e o $B_1(\nu_7)$, isto é, um balanço ("rocking") do grupo CH_2 . A espécie B_2 tem dois modos de vibração: o $B_2(\nu_8)$ que é um "wagging" do grupo CH_2 e o $B_2(\nu_9)$, que corresponde a um estiramento antissimétrico do grupo CF_2 .

Os modos de vibração de uma mesma espécie distinguem-se uns dos outros pelo tipo de movimento dos grupos moleculares CH_2 e CF_2 , entretanto, há algo em comum para cada espécie decorrente de suas propriedades de simetria. Assim, todos os modos de vibração da espécie A_1 induzem momentos dipolares elétricos na direção z , os modos da espécie B_1 induzem momentos dipolares elétricos na direção x e os da espécie B_2 na direção y . O modo de vibração A_2 não induz a formação de momentos dipolares de transição. Como a absorção no infravermelho é dependente da existência de momentos dipolares de transição, oito modos podem ser considerados ativos para o infravermelho e seguramen-

o modo $A_2(\nu_5)$ é infravermelho inativo. A excitação vibracional das moléculas dependerá da coincidência entre as frequências de emissão do laser de bombeio e um dos modos vibracionais da molécula.

Como o raciocínio feito até agora utilizou somente operações de simetria espacial, ele é válido, incluindo todas as conclusões, para qualquer molécula do grupo pontual C_{2v} , que tenha a distribuição espacial de átomos como a indicada na fig. 1.1. É válido, portanto, para as moléculas de $^{12}CH_2F_2$, $^{13}CH_2F_2$ e CD_2F_2 . O que vai distinguir uma da outra em relação às frequências de vibração dos modos normais vai ser fundamentalmente a composição de suas massas atômicas, isto é, a sua isotopagem.

A tabela 2.I mostra as frequências de vibração dos modos normais das moléculas de $^{12}CH_2F_2$ e CD_2F_2 , segundo (9). Note-se que o modo ν_9 de vibração da molécula do CH_2F_2 ($1090,1 \text{ cm}^{-1}$), que corresponde ao estiramento antissimétrico do grupo CF_2 , apresenta uma boa coincidência

com a linha de emissão de ^{13}C do laser de CO_2 (10) ($1090,1 \text{ cm}^{-1}$), que corresponde a um balanço do grupo CD_2 , tem boa coincidência com a banda de $10,4 \mu\text{m}$ do laser de CO_2 (10) e além disso, os modos de vibração ν_9 ($1002,4 \text{ cm}^{-1}$) e ν_2 ($1026,5 \text{ cm}^{-1}$) têm coincidência razoável com as linhas da banda $9,4 \mu\text{m}$ do laser de CO_2 (10). Em outras palavras, a substituição dos dois átomos de hidrogênio por dois de deutério na molécula de CH_2F_2 implica em frequências diferentes dos modos normais de vibração das moléculas

TABELA 2.I - Frequências dos modos normais das moléculas
de $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$ e CD_2F_2 , segundo (9)

		$^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$		CD_2F_2	
		k (cm^{-1})	(MHz)	k (cm^{-1})	(MHz)
A_1	ν_1	2948,0	88 378 819	2128,9	63 822 815
	ν_2	1113,2	33 372 896	1026,5	30 773 695
	ν_3	1508,9	45 208 701	1165,0	34 925 820
	ν_4	528,5	15 844 031	521,7	15 640 172
A_2	ν_5	1262,0	37 832 140	907,3	27 200 160
B_1	ν_6	3014,3	89 980 605	2283,9	68 469 598
	ν_7	1177,9	35 312 553	962,1	28 843 032
B_2	ν_8	1435,0	43 020 217	1158,3	34 724 959
	ν_9	1090,1	32 680 375	1002,4	30 051 195

las. Essas diferenças, em termos percentuais é de 18% no modo ν_7 e 8% no ν_9 . Isso implica em coincidências diferentes entre as frequências de emissão do laser de CO_2 e as de absorção das duas moléculas. Observe-se que, das linhas laser do CH_2F_2 até agora descobertas, nenhuma foi obtida com a banda de emissão dos $10,4 \mu\text{m}$ do laser de CO_2 (1, 2, 3), enquanto que das 48 linhas do CD_2F_2 até agora observadas, 28 correspondem à banda de bombeio de $10,4 \mu\text{m}$ e 20 à banda de $9,4 \mu\text{m}$ do laser de CO_2 (4 e 5).

Com o raciocínio feito até agora verificamos quais os processos que correspondem à primeira parte do processo de emissão laser IVL, isto é, à excitação vibracional das moléculas. Convém observar, entretanto, que o modelo por nós adotado é aproximado e o motivo é o seguinte: adotamos um sistema molecular em que os átomos estão ligados por molas sem massa num modelo de vibração clássica. Desde que as moléculas reais são formadas através da interação entre as camadas eletrônicas dos átomos, a hipótese clássica não resulta numa predição correta em relação ao espectro observado experimentalmente. Além disso, notemos que nos processos reais um ou mais quanta de energia são trocados em cada processo fundamental de experimentos com o infravermelho. Essas transições são geralmente acompanhadas de uma mudança no estado rotacional das moléculas, que não é considerada do ponto de vista clássico. Existe também um conjunto de efeitos que envolvem interações entre núcleos e elétrons, que não podem ser descritos por potenciais clássicos ou "molas". Note-se, entretanto, que ape-

sar de se dispor de um modelo aproximado, um conjunto de importantes informações a respeito das vibrações foram obtidos, como: as espécies de vibração, os modos de cada espécie, as equações correspondentes a cada modo e quais delas são sensíveis ao infravermelho.

3. Relaxação molecular do $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$

A etapa seguinte dos processos físicos que envolvem a emissão laser IVL é a relaxação molecular, que a nível rotacional implica na emissão coerente. Os processos de relaxação estão relacionados entre si e envolvem transferências energéticas entre os graus de liberdade vibracional, rotacional e translacional do sistema molecular. Gamss e Roon (11), utilizando a técnica de fluorescência induzida, fizeram um estudo dos processos de transferência energética que ocorrem na molécula de $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$. A amostra irradiada com a linha 9R(18) e adjacentes de um laser de CO_2 em chaveamento Q, emitiu em vários comprimentos de onda, dos quais quatro foram estudados: $19\ \mu\text{m}$, $7\ \mu\text{m}$, $4,5\ \mu\text{m}$ e $3\ \mu\text{m}$, correspondendo aos níveis vibracionais ν_4 , ν_8 , $2\nu_9$ e (ν_1, ν_6) respectivamente (ver fig. 3.1). Esse estudo levou os autores a concluir que dois mecanismos de excitação se verificam simultaneamente: um que corresponde à passagem do nível fundamental ao nível vibracional ν_9 ($0 \rightarrow \nu_9$) e um outro "hot band", que corresponde à passagem $\nu_4 \rightarrow \nu_4 + \nu_8$. Além disso, verificou-se que os mecanismos de transferência V-V se efetuam de uma maneira bastante rápida se comparada com os mecanismos V - T/R.

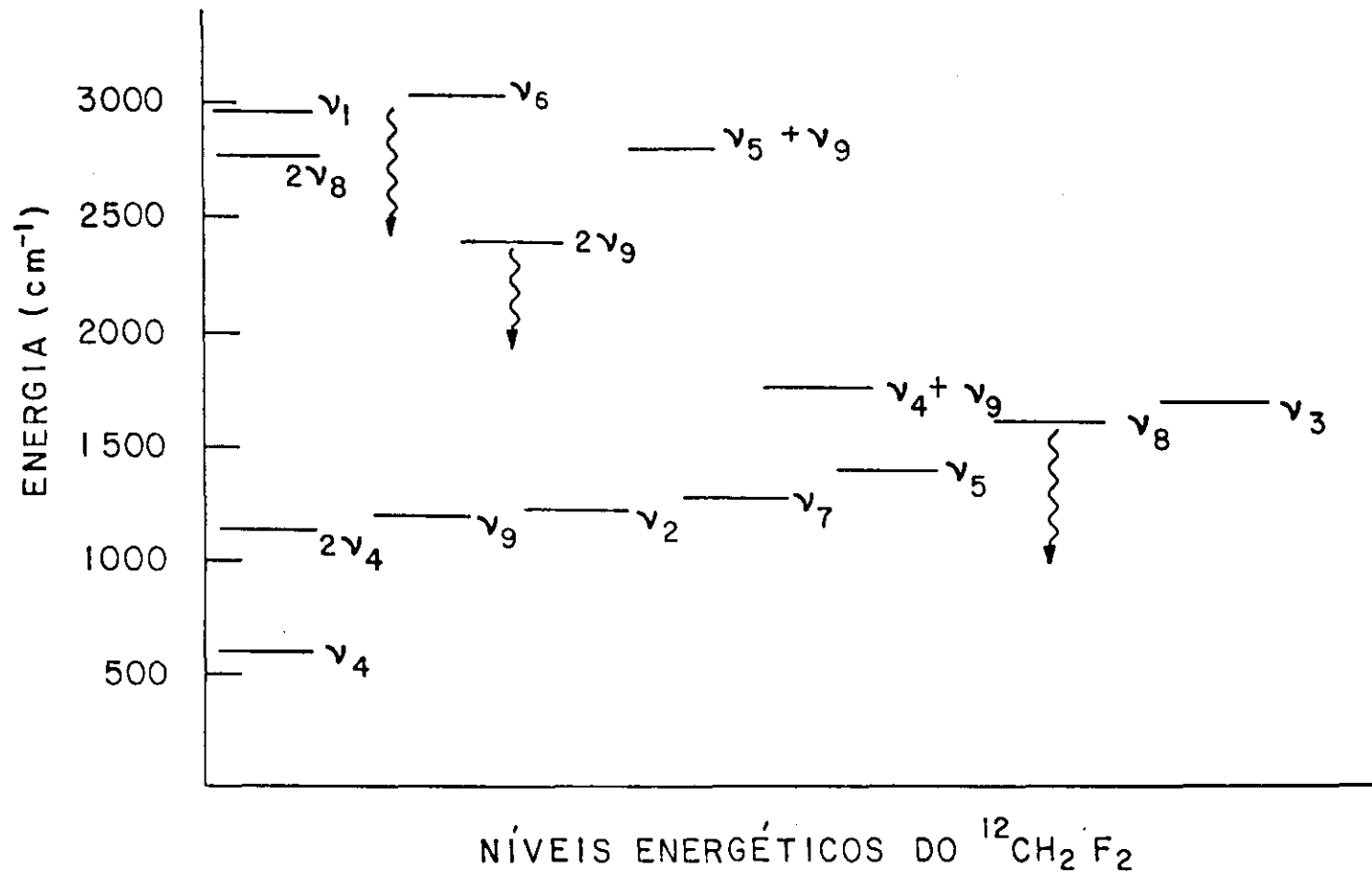
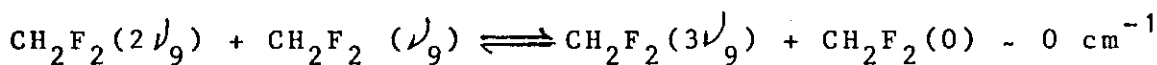
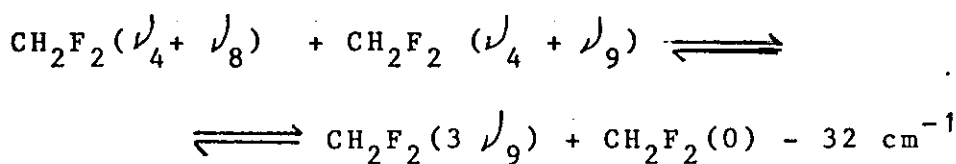
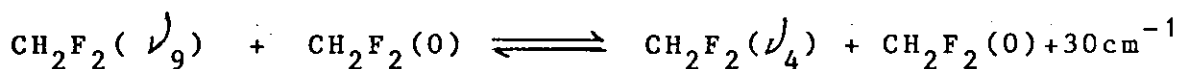
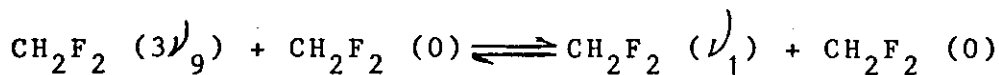


Fig. 3.1 - Distribuição dos níveis energéticos do $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$.
As setas onduladas indicam fluorescência ao estado fundamental.

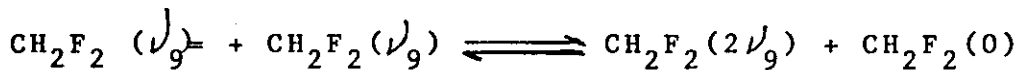
Assim, os níveis (ν_1, ν_6) e ν_8 efetuam a transferência V-V num tempo de aproximadamente $5 \mu\text{s}$ enquanto que os níveis ν_4 e $2\nu_9$ num tempo inferior a $1 \mu\text{s}$. Essa diferença pode ser explicada da seguinte maneira: os processos de transferência V-V efetuam-se através de "reações" do tipo (11):



O excesso ou falta de energia para que se efetue um determinado processo é trocado com os graus de liberdade rotacional e translacional da molécula e a sua probabilidade depende do sinal e magnitude da variação energética. Assim, por exemplo, a variação de energia do processo colisional V-V



é de $+ 329 \text{ cm}^{-1}$, enquanto que a reação



implica numa variação energética de $- 3 \text{ cm}^{-1}$ e a sua probabilidade de ocorrência é de 0,9662 (11). Para os níveis ν_8 e (ν_1, ν_6) , a transferência energética medida em quan

ta é relativamente grande, $n = 3, 4, 5$ implicando em processos menos prováveis em relação aos níveis ν_4 e $2\nu_9$, cujos quanta trocados são $n = 2, 3$. Isso explica a diferença de tempo nos casos observados, que de qualquer maneira, não passa de alguns microsegundos.

A taxa de decaimento $V - T/R$, por sua vez, é de $44 \text{ ms}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$ para todos os estados observados. Essa taxa de decaimento é aproximadamente o dobro da observada em outras moléculas de cinco átomos, como o CH_3 , CD_4 , CH_3F e CD_3F . A explicação desse fato pode ser dada da seguinte maneira: o modo de vibração que corresponde ao nível energético mais baixo para todas as moléculas citadas é o ν_4 . No caso do $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$ esse nível se situa somente $528,5 \text{ cm}^{-1}$ acima do nível fundamental, enquanto que para as outras moléculas o nível ν_4 está a aproximadamente 1000 cm^{-1} do fundamental, isto é, no $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$ os processos $V - T/R$, controlados pela relaxação do nível ν_4 , envolve aproximadamente a metade da energia do nível inferior das moléculas citadas. Essa relação inversa entre a taxa de relaxação $V - T/R$ e a energia do nível inferior, no nosso caso o ν_4 , é comportamente geral observado em muitas moléculas de 3 átomos ou mais (12).

Portanto, os fatos observados pelo estudo da fluorescência induzida por ação laser mostram um rápido equilíbrio $V - V$, seguido de processos de relaxação $V - T/R$ bem mais lentos. Isso indica um completo equilíbrio de todos os níveis vibracionais excitados antes da sua relaxação ao estado fundamental através de processos $V - T/R$.

4. Estrutura rotacional

Agora faremos umas breves observações do comportamento molecular a nível rotacional das moléculas por nós consideradas.

Para melhor compreendermos a conduta molecular a nível rotacional, devemos, num caso geral, comparar a molécula simétrica com a assimétrica e para tanto precisamos verificar qual o comportamento do elipsóide de inércia, que representa os momentos de inércia da molécula (ou de um sistema de massas), em cada caso.

O elipsóide de inércia tem sua orientação fixada de tal maneira que o seu centro coincida com o centro de massa da molécula. No caso em que os três eixos perpendiculares do elipsóide, isto é, aqueles que contêm os momentos principais de inércia, coincidem com os do sistema cartesiano ortogonal acoplado à molécula, poderá ser representado pela equação:

$$\frac{x^2}{I_x^2} + \frac{y^2}{I_y^2} + \frac{z^2}{I_z^2} = 1$$

Geralmente os momentos principais de inércia são indicados por I_a , I_b , e I_c , colocados em ordem crescente. Quando dois dos momentos de inércia são iguais, $I_a = I_b$, caso em que a molécula é oblata, ou $I_b = I_c$, caso em que a molécula é prolata, o comportamento molecular é de um rotor simétrico, cujo movimento clássico pode ser melhor entendido através da fig. 4.1. O eixo da molécula efetua um movimento de precessão em torno do momento angular to-

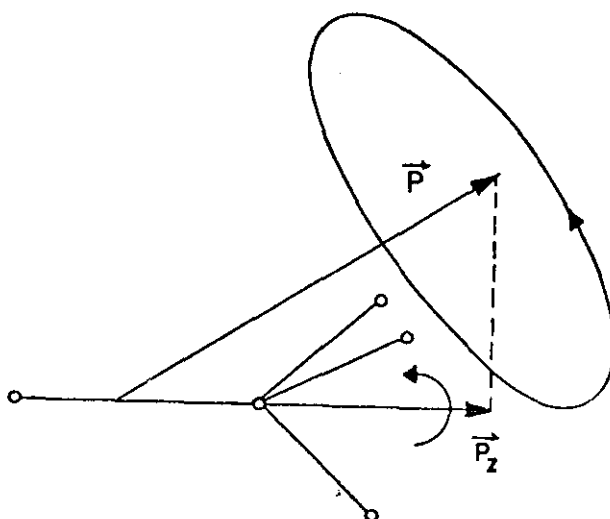


Fig. 4.1 - Movimento clássico de uma molécula simétrica.
 \vec{P}_z é a projeção do momento angular total \vec{P} no eixo molecular.

tal \vec{P} , ao mesmo tempo em que gira em torno do seu eixo. Nesse caso, a energia rotacional do sistema na aproximação do rotor rígido é (8) e (13):

$$\frac{W}{h} = BJ(J + 1) + (C - B)K^2 \quad (4.1)$$

onde $B = \frac{h}{8\pi^2 I_b}$ e $C = \frac{h}{8\pi^2 I_c}$ são as constantes rotacionais da molécula, J representa o número quântico associado ao momento angular total e K o número quântico associado à projeção do momento angular total no eixo de simetria molecular. Como sabemos, K pode assumir os valores $K = J, J-1, \dots, -J$ ou $2J + 1$ valores.. Entretanto, como nos indica a fórmula (4.1), a energia rotacional é independente do sinal de K e os níveis que têm o mesmo valor absoluto de K ($K \neq 0$) coincidem. Portanto, todos os níveis ($K \neq 0$) são duplamente degenerados e existem somente $J + 1$ valores da energia para cada valor possível de J .

No caso de uma molécula assimétrica, os momentos principais de inércia são todos diferentes entre si. Vários parâmetros podem ser usados para indicar o grau de assimetria molecular, o mais usado é o de Ray, em que

$$k = \frac{2B - A - C}{A - C}$$

onde $A = \frac{h}{8\pi^2 I_a}$, B e C são as constantes rotacionais da molécula. Com esse critério uma molécula simetricamente prolata ($B = C$) tem $k = -1$ e uma oblata $k = 1$. A maior

assimetria molecular se verifica quando $k = 0$.

O movimento rotacional de uma molécula assimétrica é tal que o momento angular total J e sua projeção M num eixo fixo do espaço são constantes do movimento. Entretanto, não há um eixo da molécula que efetue um movimento de precessão em torno do momento angular clássico \vec{P} . Isso significa que o número quântico K , que numa molécula simétrica é a projeção de J no eixo molecular, não é nesse caso um número quântico razoável. Na realidade, não se dispõe de um conjunto de números quânticos que possam especificar o estado molecular e simultaneamente permita uma interpretação física relativamente simples do movimento rotacional. Isso acaba dificultando a obtenção dos valores da energia rotacional, mesmo fazendo a aproximação de rotor rígido, e cálculos mais elaborados são necessários para se obter fórmulas quantitativas.

Se a molécula é ligeiramente assimétrica do tipo prolato, a energia pode ser escrita convenientemente na forma (8) e (13):

$$\frac{W}{h} = \frac{1}{2} (B + C)J(J + 1) + \left[A - \frac{1}{2} (B + C) \right] \omega \quad (4.2)$$

Como vemos, para se conhecer a energia rotacional é preciso saber o valor de ω . As equações algébricas dos valores de ω até $J = 6$ foram efetuadas por Nielsen (14) e corrigidas por King, Hainer e Cross (15) e se encontram em (8) e (13). Assim, por exemplo, para $J = 4$ as equações são:

$$\omega^2 - 10(1 - b)\omega + (9 - 90b - 63b^2) = 0$$

$$\omega^2 - 10(1 + b)\omega + (9 + 90b - 63b^2) = 0$$

$$\omega^2 - 20\omega + (64 - 28b^2) = 0 \quad (4.3)$$

$$\omega^3 - 20\omega^2 + (64 - 208b^2) + 2880b^2 = 0$$

$$\text{onde } b = \frac{C - B}{2A - B - C}$$

Se desejarmos encontrar a energia rotacional da molécula para $J = 4$ devemos resolver o sistema de equações (4.3), das quais três são quadráticas e uma cúbica. Obtêm-se nove valores para ω que substituídos em (4.2) fornecem nove valores da energia rotacional. Em outras palavras, o nível J se separa em $2J + 1$ subníveis rotacionais e a degenerescência é levantada.

Desde que K não é um número quântico razoável, a especificação dos níveis energéticos pode se complicar. Entretanto, esse problema é superado se efetuarmos a especificação pelo valor de J juntamente com os valores de K_{-1} para o caso limite em que a molécula é prolata e K_{+1} para o caso limite em que é oblata, indicando os índices -1 e $+1$ os parâmetros de assimetria K . Portanto, um determinado nível pode ser designado por $J_{K_{-1}, K}$, por exemplo, 4_{31} especifica um nível $J = 4$ que conecta os limites $K = 3$ para o caso prolato com $K = 1$ para o caso oblato. A fig. 4.2 indica o comportamento qualitativo dos níveis energéticos de uma molécula assimétrica. Note-se que o espectro se torna bastante complicado devido à separação irregular dos níveis energéticos e ao levantamento da degenerescên-

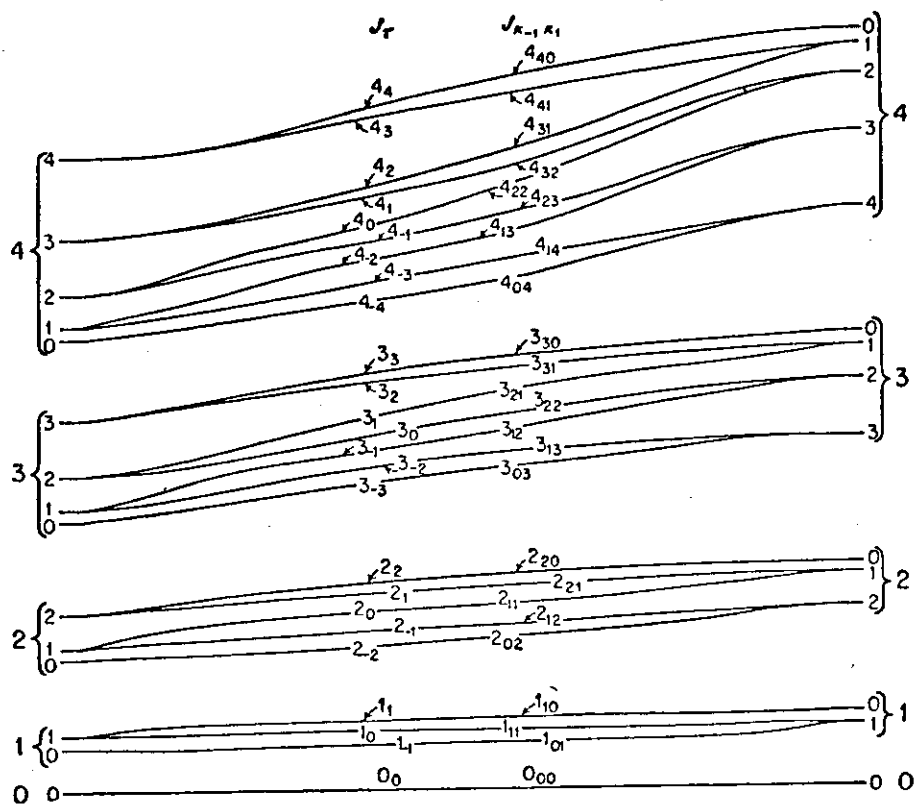


Fig. 4.2 - Comportamento qualitativo dos níveis energéticos de uma molécula assimétrica. O valor da constante rotacional B varia da esquerda para a direita. Sendo igual a C origina uma molécula prolata, à esquerda, e sendo igual a A origina uma molécula oblata, à direita (13).

cia. No caso de moléculas ligeiramente assimétricas do tipo prolato, o desdobramento dos níveis corresponde à parte esquerda do gráfico.

Observe-se que o raciocínio feito utiliza a aproximação de rotor rígido, o que não deixa de ser uma abstração. Na realidade, esses fenômenos naturais são mais complexos, pois as moléculas não são rotores rígidos, desde que outros fatores influenciam no seu comportamento, como, por exemplo, o estiramento centrífugo, as interações rotacionais-vibracionais provocadas pelo acoplamento de Coriolis, a anarmonicidade das vibrações e outros (8) e (13). Os processos são tão complexos que um tratamento teórico exato de um sistema molecular constituído de uma molécula de somente dois átomos é impossível do ponto de vista quântico. (13). São necessários métodos aproximados que implicam na criação de modelos moleculares cujo grau de aproximação com a realidade deve ser testado em função dos dados experimentais espectroscópicos obtidos.

Colocado o problema, podemos verificar o que acontece com as moléculas de $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$, $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$ e CD_2F_2 , a partir de dados publicados na literatura. Os valores das constantes rotacionais no estado fundamental apresentado por Hirota e outros (16) estão indicados na tabela 4.II. Note-se que a substituição dos dois átomos de hidrogênio no $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$ por dois de deutério conduz a uma diferença percentual de 29% em relação ao nível rotacional A, 3,4% em relação ao B e 4,5% em relação ao C, enquanto que a substituição do átomo de ^{12}C por ^{13}C conduz a uma diferença

TABELA 4.II - VALORES DAS CONSTANTES ROTACIONAIS DO
 $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$, $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$ E CD_2F_2 , SEGUNDO (16)

	(MHz)		
	$^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$	$^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$	CD_2F_2
A	49 142,770	47 730,717	34 745,351
B	10 604,692	10 606,084	10 241,445
C	9 249,836	9 199,103	8 831,865

percentual de 2,9% em relação ao nível rotacional A, 0,01% em relação ao B e 0,5% em relação ao C. Isso nos permite prever um comportamento molecular do $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$ "mais próximo" do $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$ do que o CD_2F_2 . Os parâmetros de assimetria k para o estado fundamental, calculados pela fórmula de Ray, nos fornecem:

$$k(^{12}\text{CH}_2\text{F}_2) = -0,93208$$

$$k(^{13}\text{CH}_2\text{F}_2) = -0,92697 \quad e$$

$$k(\text{CD}_2\text{F}_2) = -0,89121$$

Trata-se, portanto, de moléculas ligeiramente assimétricas prolatas, sendo que o CD_2F_2 apresenta padrão maior de assimetria. A distribuição qualitativa dos níveis energéticos corresponde, portanto, à parte esquerda do gráfico da fig. 4.2. Notemos que para uma aproximação menor dos valores de k para o $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$ e $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$ obtém-se uma coincidência do parâmetro de assimetria $k = -0,93$.

Desde que as moléculas são assimétricas, os parâmetros de assimetria são diferentes para cada estado vibracional excitado. Baseado nos dados de Hirota (17), que utilizando a técnica de espectroscopia de microondas, obteve as constantes rotacionais dos estados excitados ν_2 , ν_3 , ν_4 , ν_5 , ν_7 , ν_8 e ν_9 da molécula de $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$ e do estado ν_4 da molécula de $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$, podemos calcular os parâmetros de assimetria desses estados. Para o $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$ obtém-se:

$$k^{\nu_2} = -0,93621 \quad k^{\nu_3} = -0,94230 \quad k^{\nu_4} = -0,93214$$

$$k_{\nu_5} = -0,93569 \quad k_{\nu_7} = -0,92834 \quad k_{\nu_8} = -0,92615$$

e $k_{\nu_9} = -0,92192;$

para o estado ν_4 do $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$ obtêm-se

$$k_{\nu_4} = -0,92704$$

Portanto, para as moléculas por nós consideradas, a simetria pontual C_{2v} corresponde uma assimetria na distribuição espacial dos momentos de inércia, da qual depende em grande parte a estrutura dos níveis energéticos rotacionais.

A partir dos valores das constantes rotacionais pode-se obter os momentos de inércia e a estrutura molecular das moléculas estudadas. Esse trabalho foi feito por Hirota e outros (16), que levando em consideração a distorção centrífuga, encontraram os seguintes valores para os momentos de inércia do $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$:

$$I_a = 10,253 \text{ uma}\text{\AA}^2; \quad I_b = 47,709 \text{ uma}\text{\AA}^2 \text{ e}$$

$$I_c = 54,584 \text{ uma}\text{\AA}^2$$

Se compararmos os resultados de (16) em que os eixos estão indicados por a, b e c, com o trabalho mais antigo de Stewart e Nilsen (18), onde os eixos estão indicados por x, y e z, verificamos que a está na direção y, b na direção z e c na direção x. A estrutura molecular revelou os seguintes parâmetros: C - A, $1,093 \pm 0,003\text{\AA}$; \angle HCH, $113^\circ 40' \pm 10'$; C - F, $1,357 \pm 0,001\text{\AA}$; \angle FCF $108^\circ 19' \pm 3'$ (fig. 4.3). Com essa estrutura molecular e adotando-se como massas atômicas: H = 1,0078252; ^{12}C = 12,0000000 e F = 18,998406 (19), verifica-se que o centro

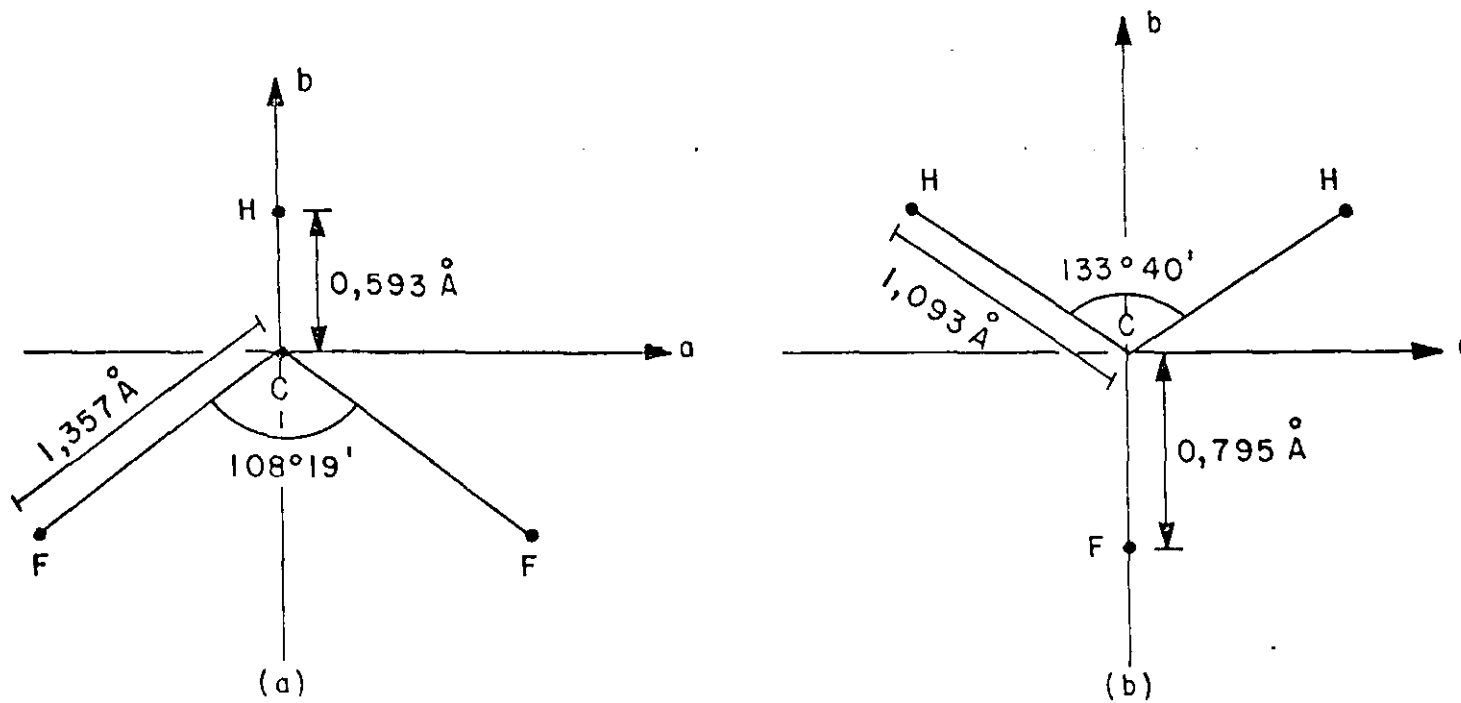


Fig. 4.3 - Estrutura molecular do CH₂F₂. A fig.(a) corresponde à projeção da molécula no plano yz (ver fig. 1.1) e a fig. (b) corresponde à projeção no plano xz

de massa da molécula se localiza no eixo z , a $-0,557\text{\AA}$ do átomo de carbono. A partir desses dados pode-se visualizar a estrutura molecular do $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$ e o seu elipsóide de inércia (fig. 4.4).

Somente para efeito de comparação, se fizermos a aproximação de rotor rígido, utilizando o valor da constante de Planck $h = 6,62517 \times 10^{-27}$ erg.s (20), o valor da unidade atômica de massa $1,660531 \cdot 10^{-24}$ g (19) e os valores das constantes rotacionais da tabela 4.II, encontramos para momentos de inércia do $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$ os seguintes valores: $I_a = 10,282 \text{ uma}\text{\AA}^2$; $I_b = 47,659 \text{ uma}\text{\AA}^2$ e $I_c = 54,629 \text{ uma}\text{\AA}^2$. Em outras palavras, comparando-se esses resultados com os de Hirota e outros (16), verifica-se uma diferença percentual de 0,3% em I_a , 0,1% em I_b e 0,08% em I_c . Na mesma aproximação de rotor rígido encontramos para a molécula de $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$, $I_a = 10,588 \text{ uma}\text{\AA}^2$, $I_b = 47,642 \text{ uma}\text{\AA}^2$ e $I_c = 54,931 \text{ uma}\text{\AA}^2$. Se fizermos o mesmo para o CD_2F_2 obtemos: $I_a = 14,543 \text{ uma}\text{\AA}^2$; $I_b = 49,334 \text{ uma}\text{\AA}^2$ e $I_c = 57,215 \text{ uma}\text{\AA}^2$.

Notemos que às moléculas isotopadas corresponde praticamente a mesma função potencial sob a influência da qual se movem os núcleos (8). Portanto, a estrutura molecular do $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$ e seus compostos isotopados é basicamente a mesma para um grau de aproximação muito elevado. Baseados nesse fato podemos calcular a posição do centro de massa nos compostos isotopados. Para o $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$, adotando-se a massa atômica do ^{13}C igual a 13,0033550 (19), encontramos o centro de massa da molécula no eixo z a $-0,547\text{\AA}$

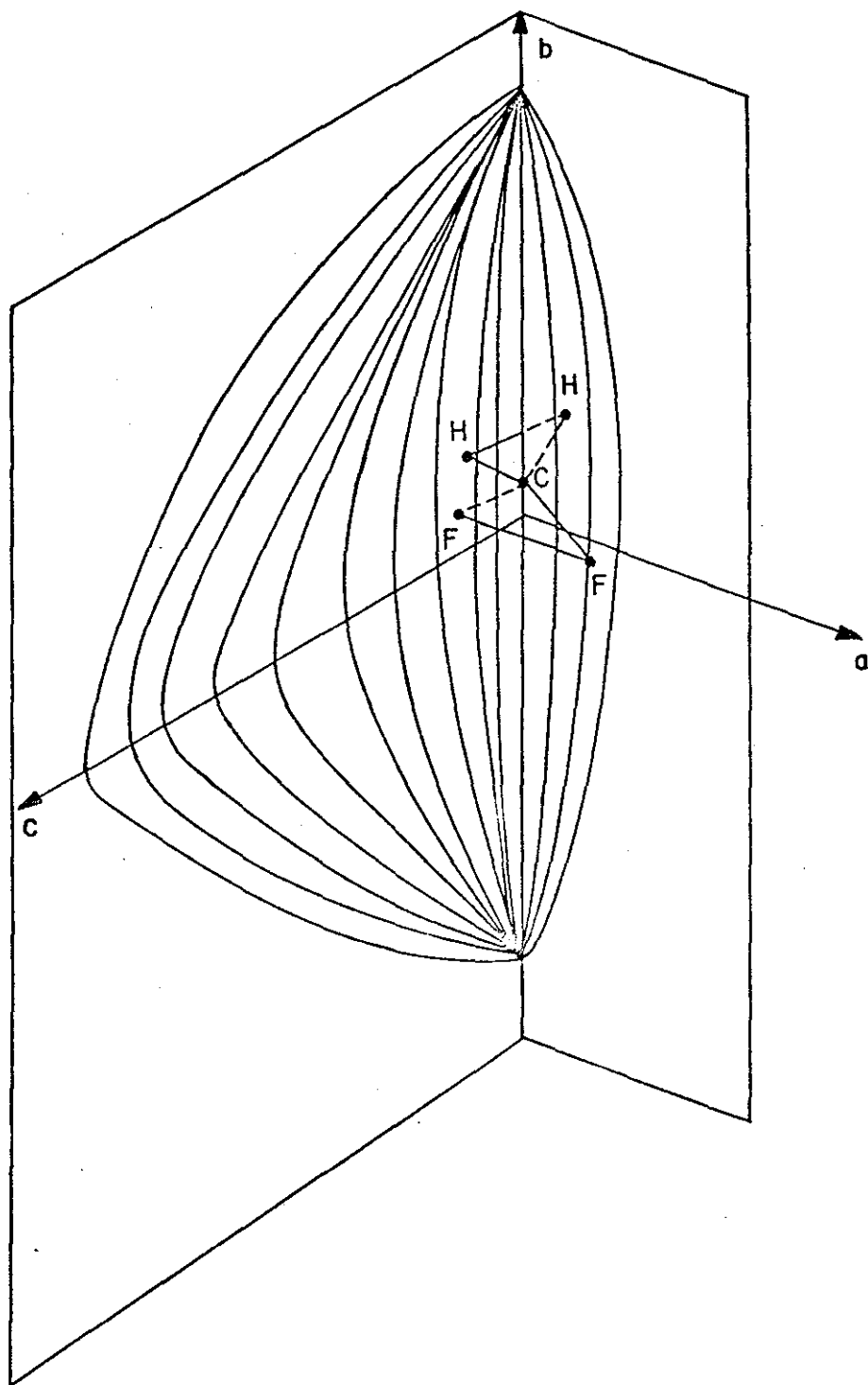


Fig. 4.4 - A molécula de $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$ e o seu elipsóide de inércia. A figura mostra o elipsóide no primeiro ângulo diédrico. As dimensões estão diminuídas 8 vezes se comparadas com as dimensões da molécula.

do átomo de carbono. Para a molécula simetricamente isotopada CD_2F_2 , adotando-se a massa atômica do deutério igual a 2,0141022 encontramos o centro de massa no eixo z a $-0,514\text{\AA}$ do átomo de carbono.

5. Transições rotacionais

Para terminar, faremos uma breve menção sobre as regras de seleção molecular a nível rotacional, no que concerne à absorção no infravermelho. Essas regras são derivadas a partir da não nulidade dos elementos da matriz de transição do momento dipolar elétrico (μ_{ij}). Como sabemos, a probabilidade de transição a nível rotacional é proporcional a $|\mu_{ij}|^2$ (8 e 13).

Essas regras são basicamente duas: um espectro rotacional no infravermelho pode ocorrer somente se a molécula tiver um momento dipolar permanente (μ), pois $|\mu_{ij}|^2 \sim \mu^2$. Convém observar que a molécula de $^{12}CH_2F_2$ tem um momento dipolar permanente elevado $\mu'' = 1,96 \pm 0,02$ debye (21) e a sua variação devido à excitação vibracional ν_9 , $\mu' - \mu'' = 0,0315 \pm 0,0029$ debye, está em razoável concordância com a vibração que corresponde ao estiramento antissimétrico do grupo CF_2 (22). Se a molécula tem um momento dipolar permanente, temos a regra de seleção para J , proveniente das condições de radiação dipolar.

$$\Delta J = 0, \pm 1$$

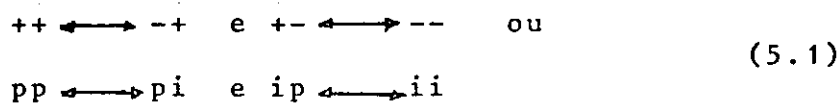
Se a molécula possui um eixo de simetria, o momento dipolar permanente está necessariamente num desses eixos, que coincide com um dos eixos principais de inércia.

As regras de seleção que devem ser observadas nesse caso, relacionam-se com a simetria do problema, mais exatamente com a paridade ou não da função de onda rotacional ψ^R em relação a uma rotação de 180° do elipsóide de inércia em torno de um dos eixos principais. Desde que os eixos do elipsóide são de ordem 2, podemos designá-los por C_2^a , C_2^b e C_2^c e, uma vez que cada operação de rotação é equivalente a outra se efetuada duas vezes sucessivamente, é suficiente determinar o comportamento de ψ^R em relação a duas delas. A designação feita por Dennison, citado em (8 e 13), escolhe as rotações em torno de C_2^c e C_2^a , nessa ordem. Portanto, existem quatro tipos diferentes de níveis rotacionais que definem o comportamento de ψ^R em relação à sua paridade. Esses níveis são descritos como ++, +-, -+ e --, onde o primeiro dos sinais se refere a rotações em torno de C_2^c e o segundo em torno de C_2^a . O comportamento em relação a C_2^b é simplesmente o produto dos dois sinais. Uma designação mais moderna, e portanto mais prática, é a de Cross, Hainer e King, citado em (13). A paridade da função rotacional (ψ_{K_{-1}, K_1}) de uma molécula assimétrica, em relação a rotações em torno dos eixos principais de inércia, é efetuada em relação à paridade dos números quânticos K_{-1} e K_1 . Nesse caso, entretanto, a ordem em que se tomam os eixos é invertida em relação à designação de Dennison, isto é, os eixos considerados são C_2^a e C_2^c , nessa ordem. Portanto, os níveis são descritos como pp, ip, pi e ii, onde p indica K_{-1} ou K_1 par e i indica K_{-1} ou K_1 ímpar. A primeira letra se refere a uma rotação em torno

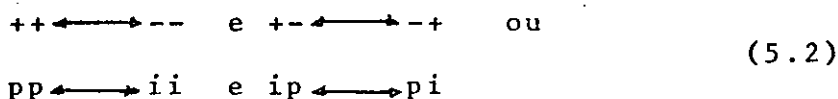
de C_2^a e a segunda em torno de C_2^c . O comportamento de ψ^R de uma molécula assimétrica em relação a uma rotação de 180° em torno de um dos eixos de inércia está indicado na tabela 5.I.

Dito isso, podemos partir para as regras de seleção de absorção no infravermelho, isto é, saber quais as combinações possíveis dos diferentes níveis rotacionais, que não anulam os elementos μ_{ij} da matriz de transição dipolar. As regras são as seguintes (8 e 13):

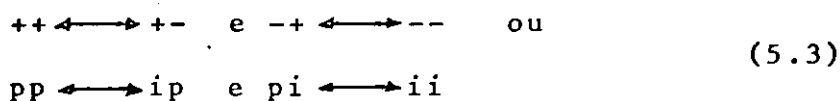
Se o momento dipolar está no eixo de menor momento de inércia (eixo a), as transições permitidas são:



Se o momento dipolar está no eixo do momento intermediário (eixo b), as transições permitidas são:



Se o momento dipolar está no eixo de maior momento de inércia (eixo c), as transições permitidas são:



Como as moléculas estudadas são do grupo pontual C_{2v} , portanto possuem um eixo de simetria (z), o momento dipolar está nesse eixo, que coincide com o momento de inércia intermediário (eixo b). Se quisermos, por exemplo, saber as transições possíveis entre os níveis $J = 4$ e $J = 5$, devemos construir um quadro como o da fig. 5.1. Note-se que para $J = 4$ são possíveis 10 transições, para J

TABELA 5.1 PROPRIEDADES DE SIMETRIA DA FUNÇÃO DE ONDA ROTACIONAL EM MOLÉCULAS ASSIMÉTRICAS

Designação		Comportamento em relação a uma rotação de 180° em torno dos eixos principais				
Cross, Hainer e King		Dennison		a) menor momento	b) momento intermediário	c) maior momento
K_{-1}	K_1	c	a			
p	p	+	+	+	+	+
p	i	-	+	+	-	-
i	i	-	-	-	+	-
i	p	+	-	-	-	+

Transições permitidas: $\Delta J = 0, \pm 1$

$p p \longleftrightarrow i i$ $p i \longleftrightarrow i p$

$++ \longleftrightarrow --$ $-+ \longleftrightarrow +-$

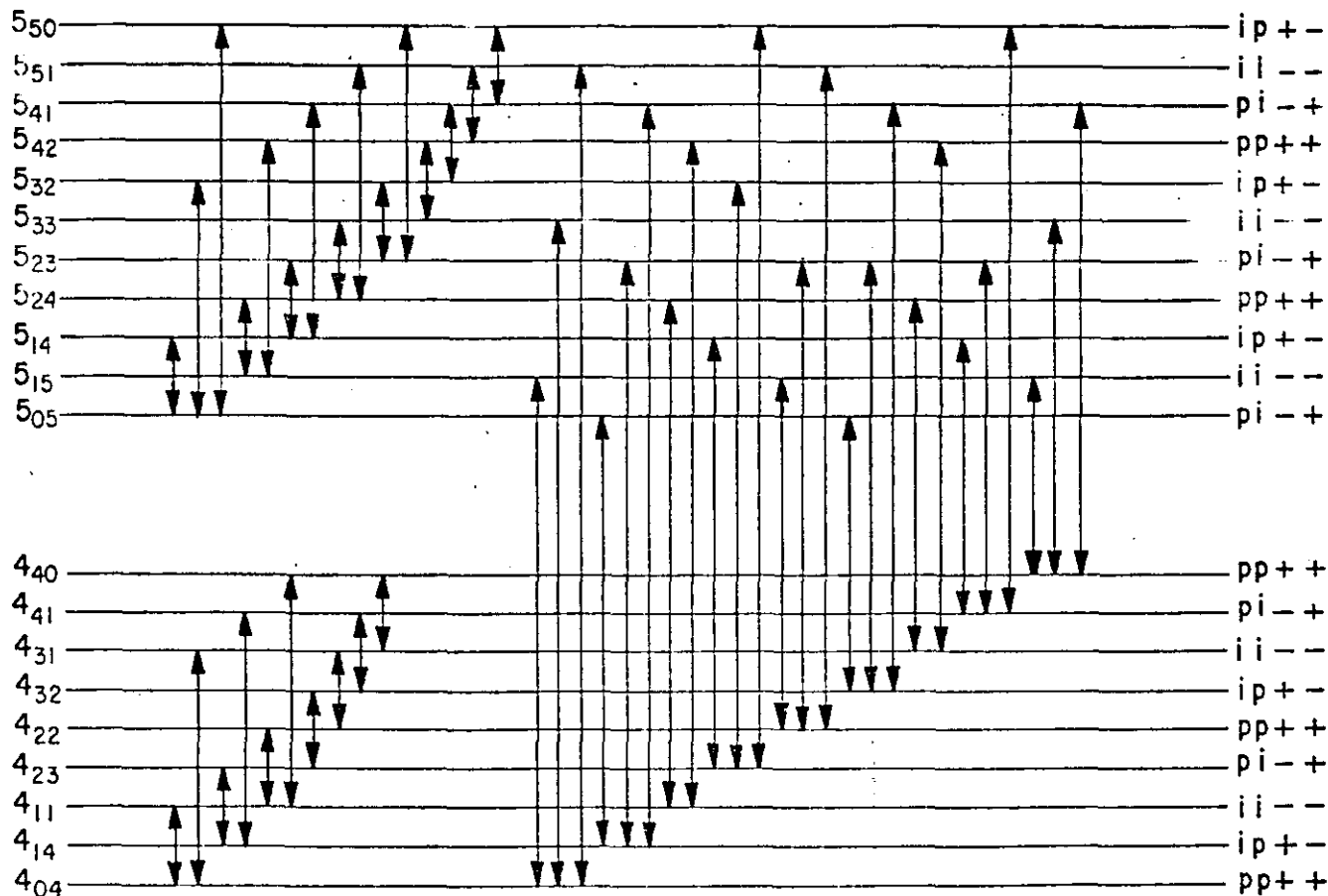


Fig. 5.1 - Transições permitidas entre os níveis energéticos de uma molécula polar assimétrica, no caso em que o momento dipolar permanente está no eixo de inércia intermediário.

= 5 são possíveis 15 transições e para J variando de 4 a 5 ou vice-versa são possíveis 25 transições. Além disso, convém notar que a estrutura dos níveis rotacionais, da qual dependem as frequências de emissão IVL, está indicada apenas qualitativamente. A estrutura real depende da especificidade de cada molécula.

Se levarmos em consideração as interações entre as vibrações e rotações, verifica-se (8) que a regra de seleção para J permanece a mesma: $\Delta J = 0, \pm 1$. Entretanto, as regras de seleção provenientes da paridade de ψ^R em relação a rotações de 180° em torno dos eixos de inércia sofre modificações. As relações (5.1), (5.2) e (5.3) continuam válidas, mas não se referem mais à orientação do momento dipolar permanente em relação aos eixos principais de inércia, e sim aos momentos dipolares alternados gerados pelas vibrações moleculares. Assim, as quatro vibrações da espécie A_1 , que provocam momentos dipolares alternados no eixo de inércia intermediário, induzirão bandas de absorção infravermelha, conhecidas como do tipo B. Os dois modos de vibração da espécie B_1 , que provocam momentos dipolares alternados na direção do maior eixo de inércia, gerarão bandas de absorção conhecidas como do tipo C. Os dois modos de vibração da espécie B_2 , que provocam momentos dipolares alternados na direção do menor eixo de inércia, gerarão bandas de absorção conhecidas como do tipo A.

REFERÊNCIAS DO CAPÍTULO III

1. Danielewicz, E.J.; Weiss, C.O.; IEEE J. Quant. Elect., QE-14, 705 (1978)
2. Scalabrin, A.; Evenson, K.M.; Opt. Lett., 4, 277 (1979)
3. Danielewicz, E.J.; Galantowicz, T.A.; Foote, F.B.; Reel, R.D.; Hodges, D.T.; Opt. Lett., 4, 280 (1979)
4. Vasconcellos, E.C.C.; Petersen, F.R.; Evenson, K.M.; Int. J. IR and Mm Waves, 2, 705 (1981)
5. Tobin, M.S.; Sattler, J.P.; Daley, T.W.; IEEE J. Quant. Elect., QE-18, 79 (1982)
6. Wilson, E.B.; Jr; Decius, J.C.; Cross, P.C.; Molecular Vibrations, Dover Publications Inc. (1980)
7. Harter, W.G.; Moore, S.E.; Patterson, C.W.; The Calculus of Physical Symmetry, 2nd. draft in preparation for publication by Springer Verlag, March, 1975, Preprint by UNICAMP
8. Herzberg, G.; Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules; Van Nostrand Reinhold Company; copyright 1945
9. Suzuki, I.; Shimanouchi, T.; J. Mol. Spectr., 46, 130 (1973)
10. Petersen, F.R.; McDonald, D.G.; Cupp, J.D.; Danielson, B.L.; Laser Spectroscopy, Plenum Press (1975)
11. Gamss, L.A.; Ronn, A.M.; Chem. Phys., 9, 319 (1975)
12. Moore, C.B.; J. Chem. Phys., 43, 684 (1965)
13. Townes C.H.; Schawlow, A.L.; Microwave Spectroscopy, Dover Publications, Inc., (1975)
14. Nielsen, H, H.; Phys. Rev., 38. 1432 (1932), citado em (8)

15. King, G.W.; Hainer, R.M.; Cross, P.C.; J. Chem. Phys., 11, 27 (1943), citado em (8)
16. Hirota, E.; Tanaka, T.; Sakakibara, A.; Ohashi, Y.; Morino, Y.; J. Mol. Spect., 34, 222 (1970)
17. Hirota, E.; J. Mol. Spect., 69, 409 (1978)
18. Stewart, H.B.; Nielsen, H.H.; Phys. Rev., 75, 640 (1949)
19. Nemetz, O.F.; Hofman, T.B.; Spravotchnik po iadrenoi fizike; Naukova Dumka, Kiev (1975)
20. Sena, L.A.; Units of Physical Quantities and their Dimensions; Mir Publishers; Moscow (1972)
21. Lide, D.R.; J. Amer. Chem. Soc., 74, 3548 (1952)
22. Kawaguchi, K.; Tanaka, T.; J. Mol. Spect., 68, 125 (1977).

CAPÍTULO IV

PARTE EXPERIMENTAL

Na parte experimental nos deteremos no laser de CO_2 empregado como laser de bombeio, na construção e características da cavidade IVL, no detetor utilizado na montagem da aparelhagem para o funcionamento do sistema, no sistema de alinhamento e no procedimento experimental.

(IV.1) a. Laser de bombeio

1. Descrição da cavidade

Trabalhamos com um laser de CO_2 convencional construído anteriormente para bombear o laser no IVL. O laser de CO_2 foi construído inteiramente na UNICAMP pelos professores Carlos Alberto Ferrari e Carlos Henrique de Brito Cruz, do Grupo de Lasers do IFGW. O esquema do laser está indicado na fig. IV-1 e suas características principais são as seguintes: a cavidade tem 2,16m de comprimento terminando em dois blocos feitos de alumínio unidos por barras de sustentação de invar, o que garante maior estabilidade mecânica do sistema. Para melhorar essa estabilidade, utiliza-se três suportes para o tubo de laser providos de parafusos que permitem alinhá-lo. O tubo de laser é de vidro pyrex com dois catodos e dois anodos, esses últimos laterados à barra de invar. O laser possui, portanto, dois braços de maneira a assegurar melhores condições para a descarga Glow. O tubo possui também um orifício no meio para a entrada de gases e é provido de uma camisa externa, também de pyrex, por onde circula a água de refrigeração à temperatura ambiente.

Um dos blocos possui conexões para a saída dos gases e para a medida de pressão, que é efetuada com um ma-

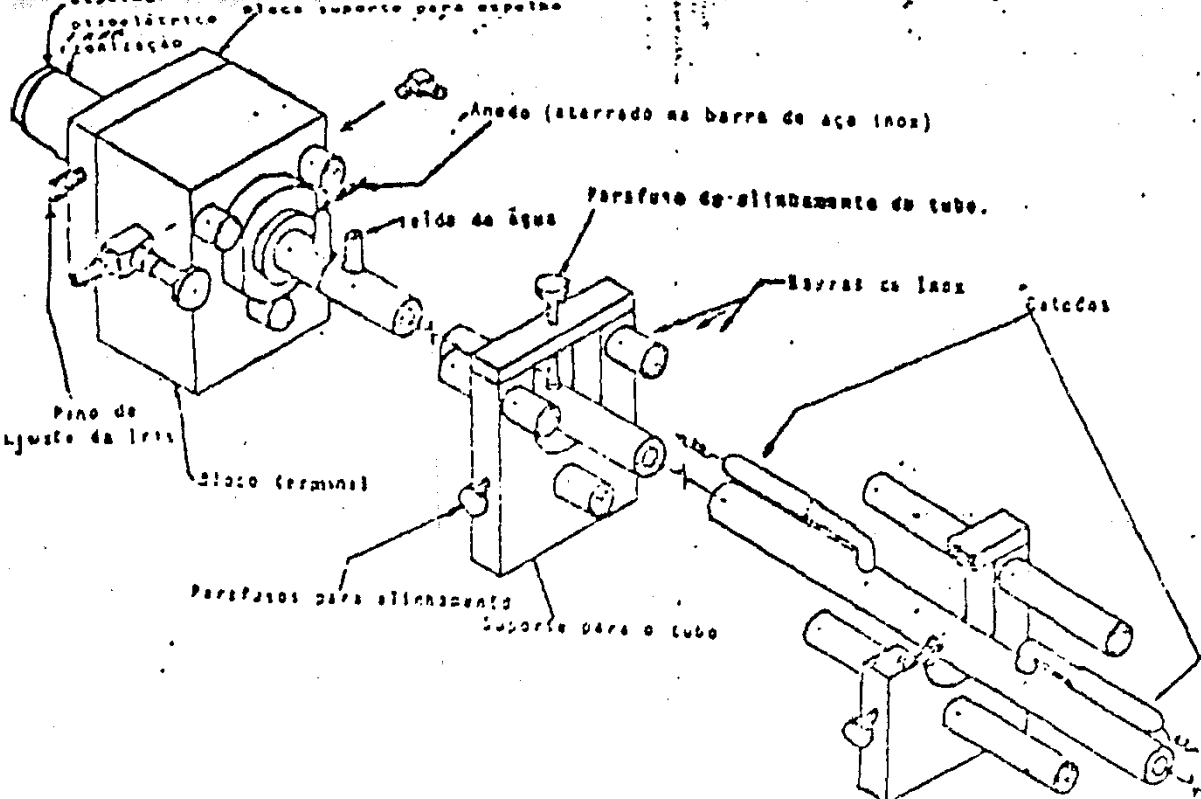


Figura 2 - Esquema das peças que constituem o laser de CO₂

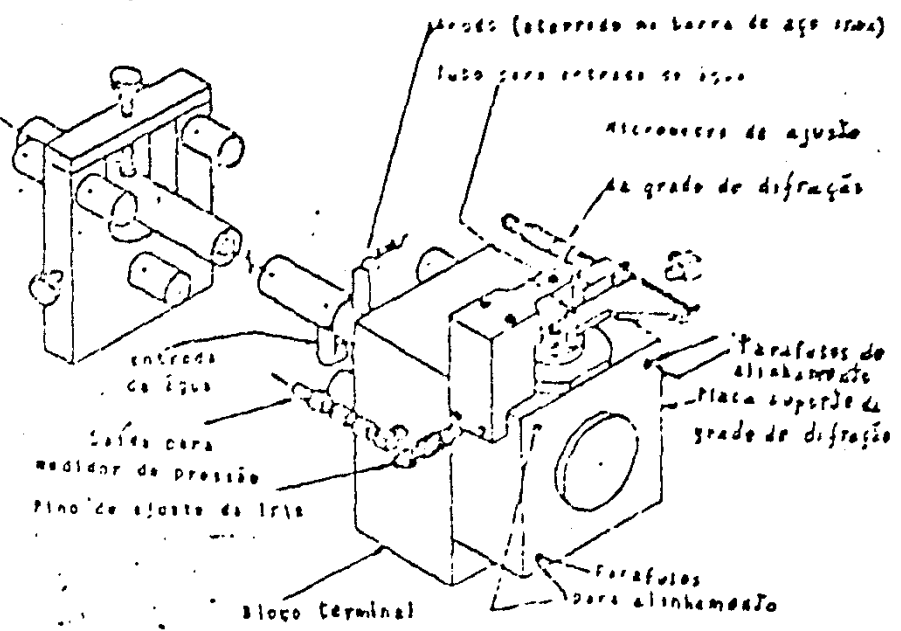


fig. IV-1. Desenho esquemático do laser de CO₂ utilizado no presente trabalho

nômetro Wallace e Tierman até 50 Torr. Contém ainda um su porte para a grade de difração (100 linhas/mm), provido de um micrômetro, que permite o deslocamento da grade e a consequente seleção das linhas do laser. O bloco dispõe de um sistema de refrigeração da grade e de um diafragma, que permite o selecionamento dos modos. O outro bloco dispõe de conexões para os gases e de um sistema de refrigeração do espelho que inicialmente era de germânio.

A fonte de alimentação tem o esquema indicado na fig. IV-2. O sinal da rede passa pelo variac e é fornecido ao secundário do transformador 110V/5KV da Line Material, modelo PO-64-15, passando depois pelo retificador de onda completa, constituído de 4 diodos SKE 7500/3300. O capacitor de $0,5\mu F$ filtra a tensão e estabelece a ondu lação da corrente; o voltímetro e o amperímetro medem a tensão e a corrente fornecidas ao laser na descarga Glow.

2. Otimização das condições de operação

2.1 - Inversão do sentido do fluxo de gases

O gas entrava inicialmente por um orifício existente no meio do tubo e saia pelas conexões dos blocos terminais. Invertemos o sentido do fluxo de gases para maior proteção do espelho de saída e da grade de difração. A descarga Glow efetuada no sentido do centro para as extremidades, nos dois braços do laser, provoca a formação de íons que eventualmente podem se chocar contra o espelho e a grade dos blocos terminais e prejudicar a parte óptica do laser. Para evitar esse problema, invertemos o sentido

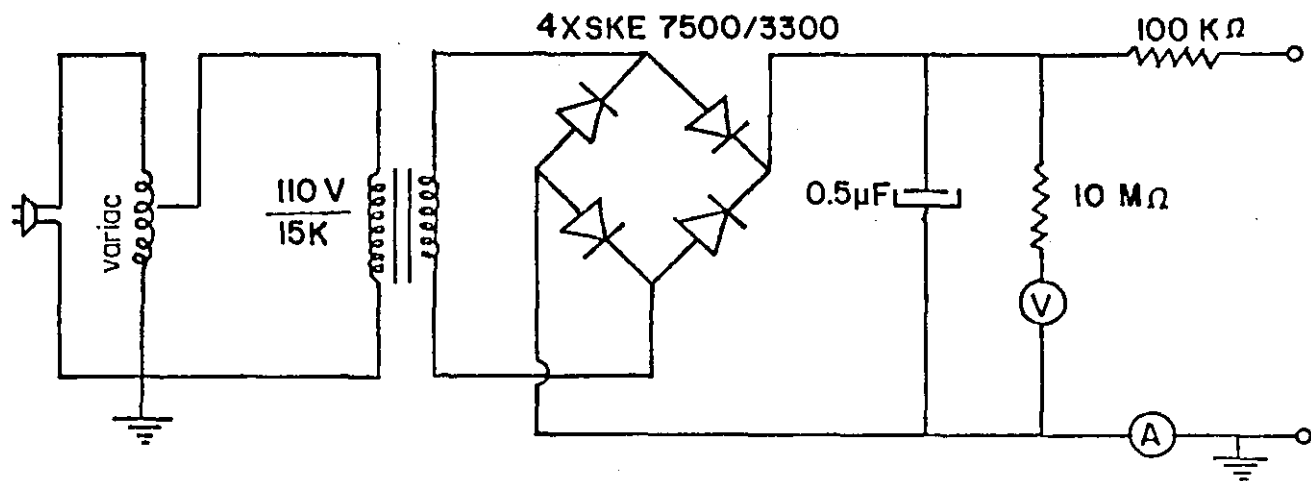


fig. IV-2. Esquema da fonte de alimentação do laser de CO₂

do fluxo dos gases.

2.2 - Substituição da janela de Ge por outra de ZnSe

Levantamos a curva de potência do laser tendo como espelho de saída a janela de Ge. Os resultados obtidos estão indicados na fig. IV-3. Foram obtidas ao todo 72 linhas e as potências foram elevadas. O levantamento da curva foi feito sob as seguintes indicações do manômetro e das válvulas de agulha do misturador de gases: $P_{\text{total}} = 23,5$ Torr, $P_{\text{N}_2} = 2,2$ Torr, $P_{\text{CO}_2} = 1,3$ Torr, $P_{\text{He}} = 20$ Torr. A corrente total foi de 75 mA, durante o tempo de operação, isto é, 37,5 mA em cada braço, e a tensão foi de 14 kV.

Posteriormente a janela de Ge foi substituída por outra de seleneto de zinco, acoplada a um PZT. Esta janela possui duas vantagens em relação à de Ge. A primeira é que não apresenta o fenômeno "thermal run-away" a baixas temperaturas. Esse fenômeno consiste no fato de que os elementos ópticos sempre absorvem parte da radiação incidente. Como o feixe de laser concentra a maior parte da energia na sua parte central, há uma distribuição não uniforme da temperatura no elemento que pode conduzir a distorções das suas propriedades físicas. Se a quantidade de calor absorvida é maior do que ele consegue eliminar, o coeficiente de absorção do material cresce rapidamente, danificando o elemento (1). O ZnSe tem o "thermal run-away" a temperaturas bem mais elevadas do que o Ge (fig. IV-4), dispensando a utilização de um sistema de refrigeração

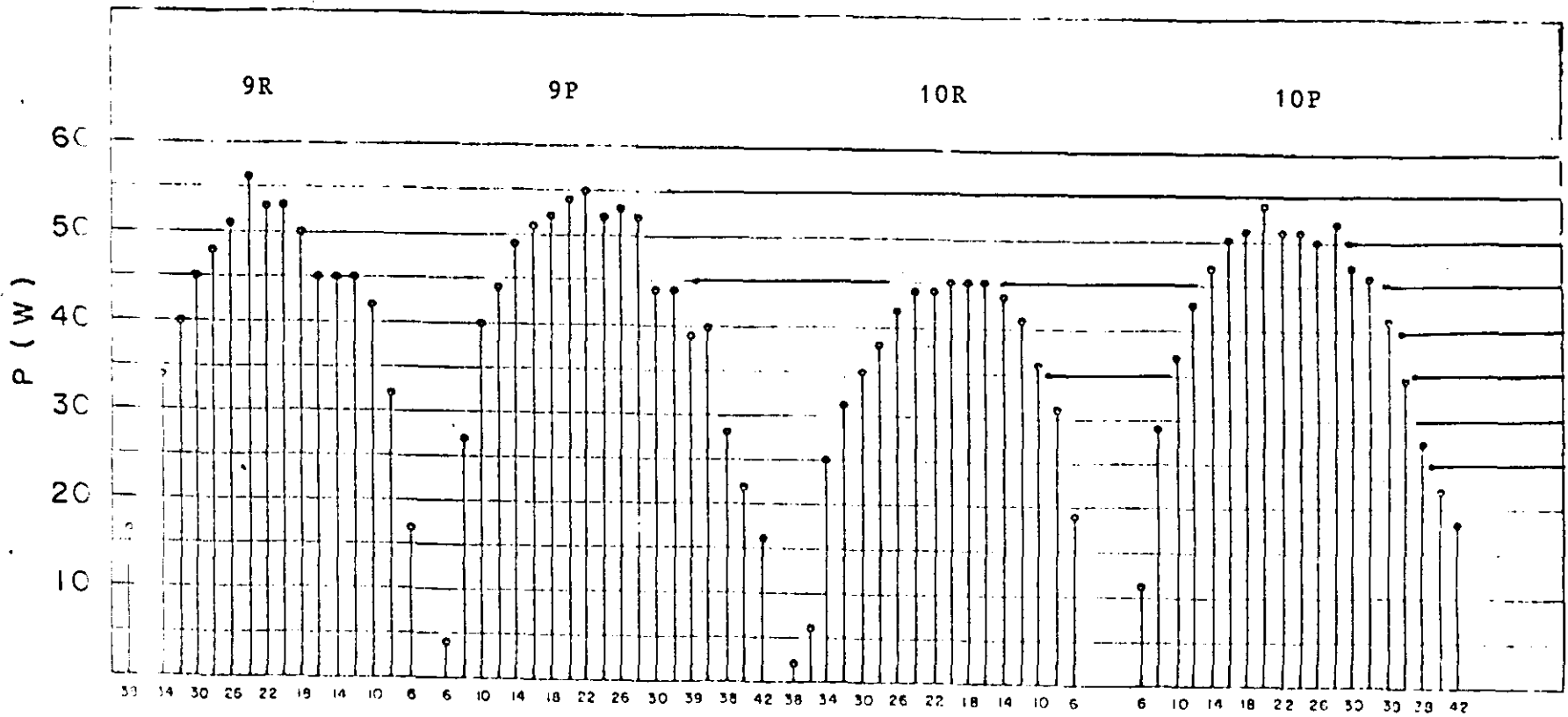


fig. IV-3. Curva de potência utilizando-se como espelho de saída a janela de Ge.

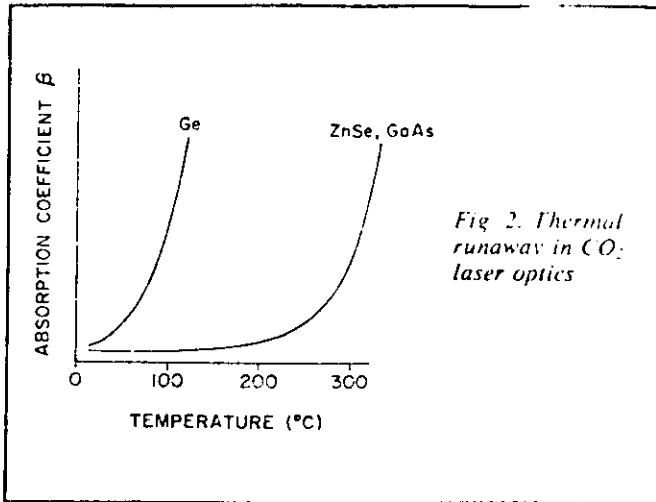


fig. IV-4. O "thermal run-away" de alguns elementos ópticos para o caso específico do laser de CO₂.

da janela de saída, o que não acontece quando se usa janela de Ge. A segunda vantagem, e a mais importante, é que a janela de ZnSe transmite mais do que o Ge na região dos $10\ \mu\text{m}$. A transmissão é de 70%, enquanto que a de Ge é de 90% na mesma região (2). Como sabemos, o aumento da transmitância da janela de saída pode aumentar a potência de saída do laser e portanto o seu ganho (3). É o que acontece com o laser de CO_2 nesse caso e a curva de potência passou a ser a da fig. IV-5. O número de linhas obtido foi de 99, isto é, 27 linhas a mais do que antes da substituição da janela de Ge pela de ZnSe. Trabalhamos nesse caso com corrente, tensão e pressão menores: $I = 40\text{mA}$ (20mA em cada braço) e $V = 12\text{kV}$: $P_{\text{total}} = 20,5\ \text{Torr}$, $P_{\text{CO}_2} = 3,4\ \text{Torr}$, $P_{\text{N}_2} = 6,8\ \text{Torr}$ e $P_{\text{He}} = 10,3\ \text{Torr}$. Isso explica porque as potências obtidas foram menores, mantendo-se, entretanto, em nível adequado ao nosso objetivo de bombeio do laser IVL.

2.3 - Instalação do PZT

O PZT foi instalado com o objetivo de sintonizar a emissão dentro da linha de ganho. O PZT de uma polegada de comprimento, uma polegada de diâmetro externo e 21,1mm de diâmetro interno é alimentado por uma fonte Keithley 246 High Voltage Supply, até 3,0 kV.

Para calibrar o PZT, utilizamos uma linha de baixo ganho: a 9P52, pois numa linha de alto ganho como a 9P36, por exemplo, como as perdas são pequenas existe a possibilidade de oscilarem dois modos numa mesma linha. Numa linha de baixo ganho, entretanto, um só modo longitu

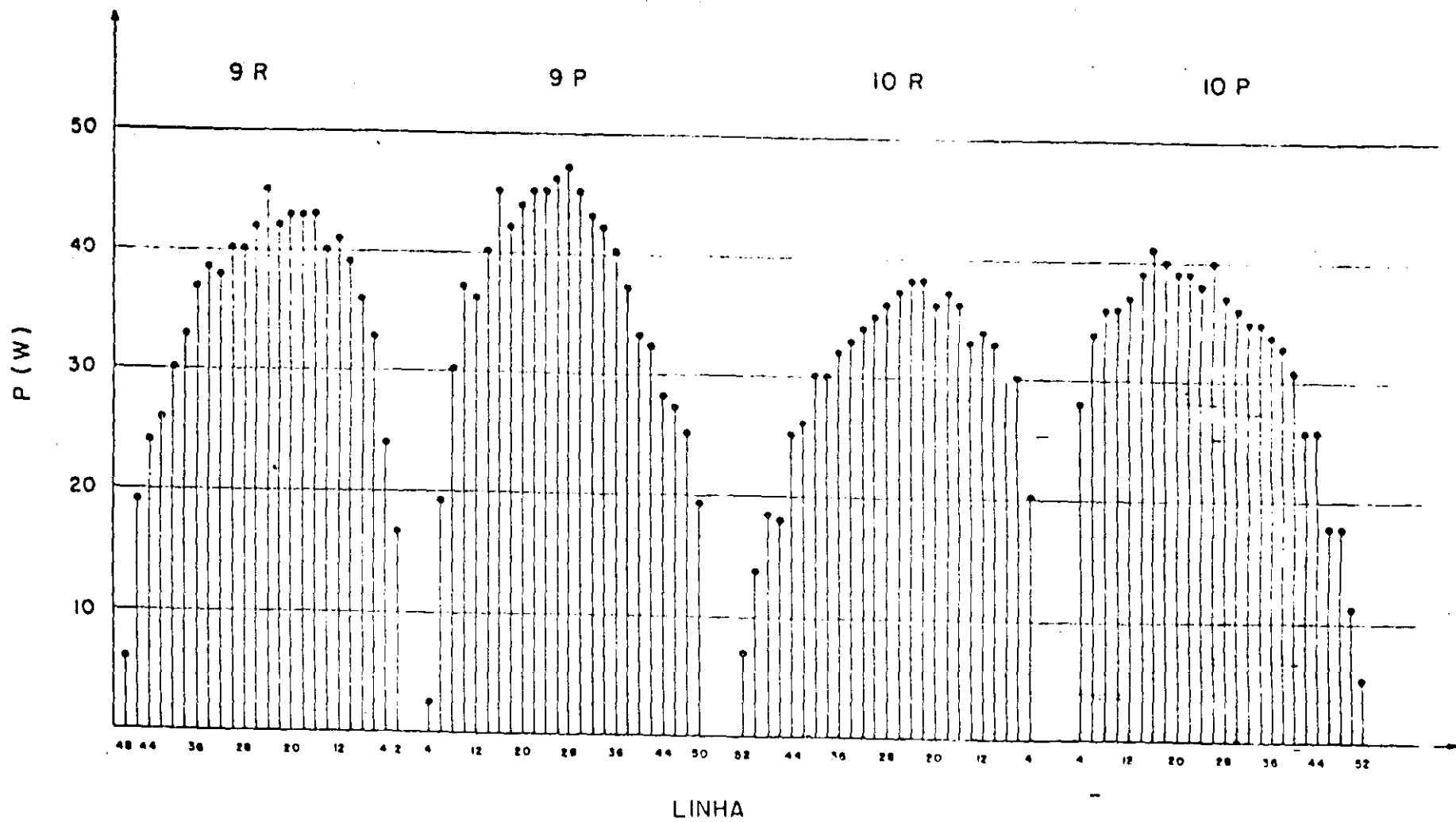


fig. IV-5. Curva de potência utilizando-se como espelho de saída a janela de ZnSe.

dinal pode oscilar, obtendo-se uma curva de sintonização melhor definida.

Necessitamos fazer um teste para verificar se a frequência aumentava ou diminuía com o aumento da tensão no PZT. O gráfico potência x frequência é conhecido (fig. IV-6). Sintonizamos o PZT num ponto da curva de ganho, que não sabíamos a priori se era A ou B. Então comprimimos contra a estrutura do laser o bloco terminal onde estava instalado o PZT e a potência registrada no medidor de potência aumentou. Isso significa que estávamos no ponto B. A compressão causou uma diminuição no comprimento da cavidade, o que provocou o aumento de frequência, pois, como sabemos, $f = Nc/2L$. Em outras palavras, o PZT é construído de tal maneira, que um aumento de tensão provoca uma diminuição do comprimento da cavidade laser.

Obtivemos os valores 1000V e 350V de tensão aplicada ao PZT, para dois picos de potência seguidos. Como o "free spectral range" do laser é de 75 MHz, o fator de calibração será:

$$\beta = \frac{75 \text{ MHz}}{650V} = 0,115 \text{ MHz/V}$$

isto é, a cada volt aplicado, o PZT sofre uma compressão longitudinal, que aumenta a frequência em 0,115 MHz.

A instalação do PZT é importante para o nosso objetivo, porque nos permite sintonizar a emissão dentro da linha de ganho do laser de CO_2 de tal maneira que prove - que a maior absorção pelo elemento ativo do laser IVL. Assim, por exemplo, a linha de maior absorção do CH_3OH para

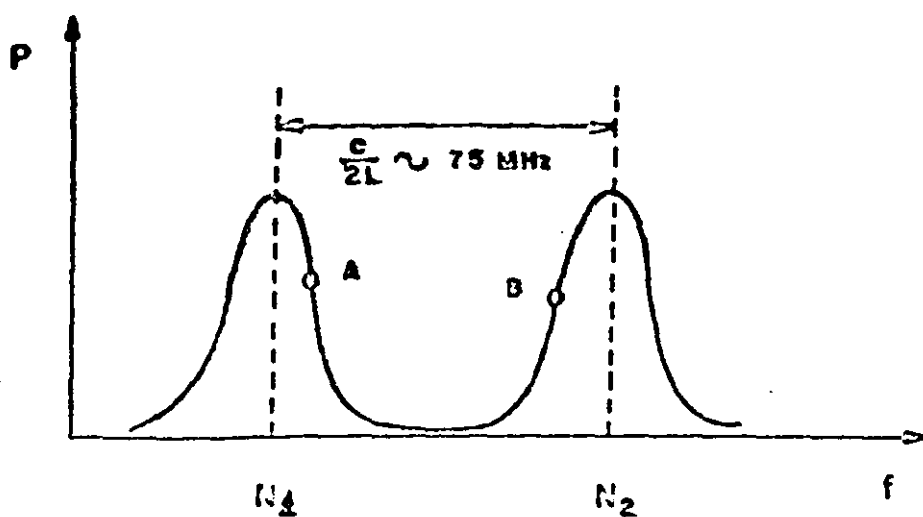


fig. IV-6. Gráfico potência x frequência do laser de CO_2 , indicando-se os pontos A e B

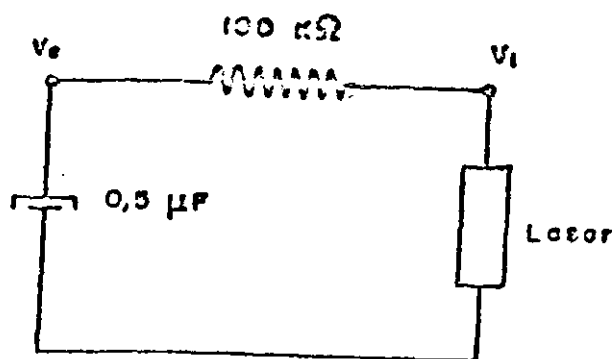


fig. IV-7. Parte do esquema da fonte de alimentação, utilizada para o cálculo do alargamento dos modos longitudinais, devido à ondulação

a emissão de 118,8 m está situada 25 MHz acima do centro da linha 9P36 do laser de CO_2 (4). Para efetuar a sintonização, necessitamos de uma voltagem de sintonia no PZT de $25/0,115 = 217,3 \approx 220\text{V}$

2.4 - Cálculo das larguras de linha

Como a ondulação da fonte de alimentação provoca um aumento da largura de linha nos modos longitudinais, resolvemos calcular esse alargamento, para verificar se ele se superpunha à largura da banda de emissão do laser. A parte do esquema que nos interessa está indicada na fig. IV-7. A corrente aproximada em seus maiores valores é de 60mA e o período se repete a cada 8,33ms, para uma frequência da rede de 60Hz.

A variação de tensão devida ao "ripple" é de 996V, calculada da seguinte maneira:

$$\Delta V = \frac{\Delta Q}{C} = \frac{I \Delta t}{C} = \frac{60\text{mA} \times 8,3\text{ms}}{0,5 \text{ F}} = 996\text{V}$$

A variação de corrente será:

$$I = \frac{\Delta (V_C - V_L)}{100\text{K}} = \frac{996\text{V}}{100\text{K}} \approx 10\text{mA}$$

Utilizando o dado de Freed em (5), segundo o qual $f = 400 \text{ kHz/mA}$ ondulação, obtemos

$$f = 400 \text{ kHz/mA} \times 10\text{mA} = 4 \text{ MHz}$$

Como se observa, o aumento da largura dos modos longitudinais não é muito grande se o compararmos com a largura da banda de emissão, o que faremos em seguida.

O cálculo da largura da banda de emissão do laser de CO_2 foi efetuado através da convolução entre o alargamento Doppler e o alargamento por pressão. O alargamento Doppler é de aproximadamente 53 MHz (6) e o alargamento por pressão foi calculado segundo a fórmula (7):

$$\Delta_p = 7,58 (\psi_{\text{CO}_2} + 0,73 \psi_{\text{N}_2} + 0,64 \psi_{\text{He}}) P_{\text{Torr}} \times (300/T)^{1/2} \text{ MHz} \quad (\text{IV-1})$$

onde ψ_i são as frações dos componentes da mistura, P_{Torr} é a pressão total em Torr e T é a temperatura absoluta.

Para uma indicação no manômetro de 25 Torr, as válvulas de agulha do misturador de gases indicam 0,30 para a pressão do CO_2 , 0,60 para o N_2 e 1,0 para o He. Normalizando obteremos $\psi_{\text{CO}_2} = 0,16$, $\psi_{\text{N}_2} = 0,32$, $\psi_{\text{He}} = 0,53$. Calculamos P_{Torr} no laser a partir da indicação do manômetro. Para tanto raciocinamos com o esquema elétrica equivalente ao do sistema de vácuo, indicado na fig. IV-8. Nesse esquema, $R_i \sim l_i$ ($i = 1,2,3,4,5,6$), isto é, as resistências do sistema elétrico são proporcionais às impedâncias do sistema de vácuo, desde que os tubos conectores para o fluxo de gases tenham o mesmo diâmetro. Os valores indicados nas resistências são os dos comprimentos dos tubos, o valor $V_1 = 25\text{V}$ corresponde à leitura no manômetro em Torr e $V_2 = 0$ corresponde à "leitura" na bomba de vá -

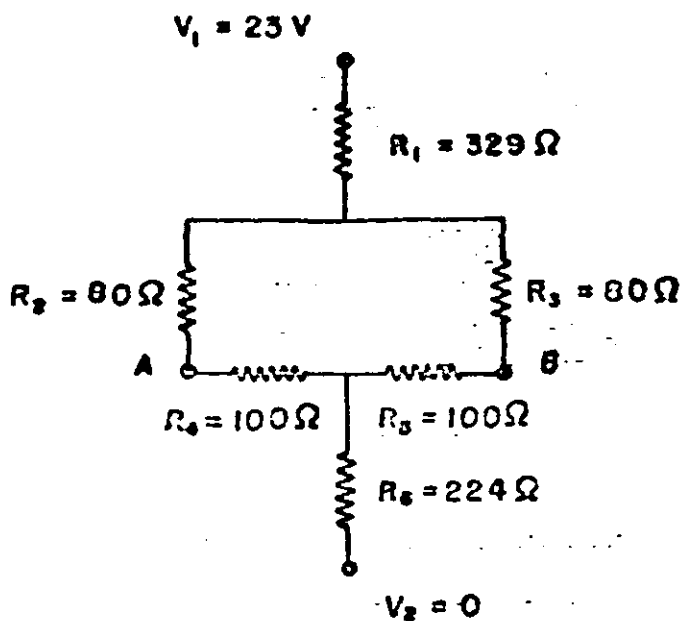


fig. IV-8. Sistema elétrico equivalente ao sistema de vácuo.

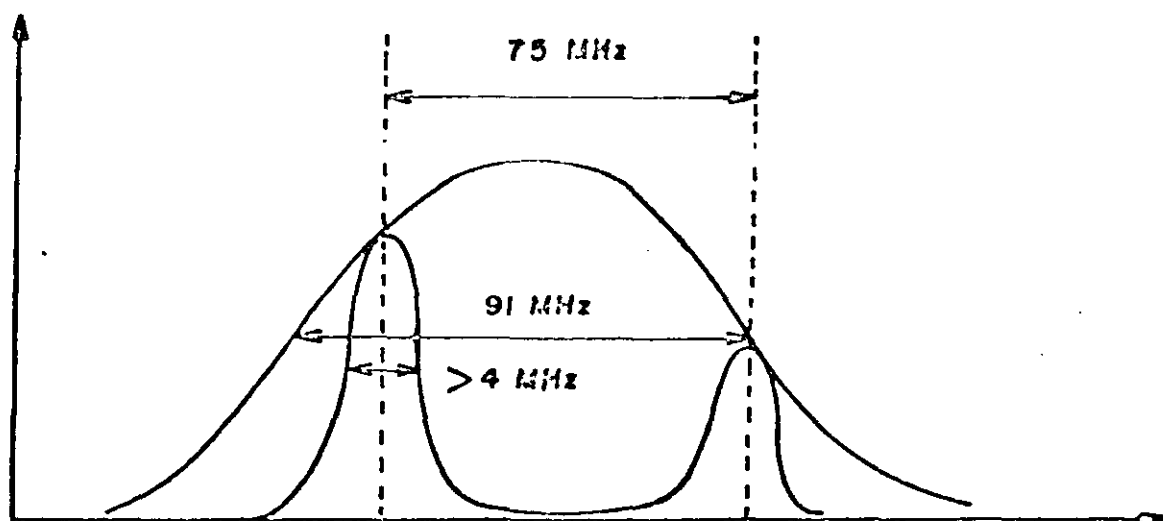


Fig. IV-9. Quadro geral da emissão do laser de CO_2 .

cuo, que supusemos nula. Adotando-se $T = 300^{\circ}\text{K}$ e substituindo-se os valores encontrados na fórmula (IV-1), obtém-se para o alargamento por pressão, a partir da leitura de 25 Torr no manômetro, o valor $\Delta_p = 55 \text{ MHz}$.

O alargamento total se obtém através de uma convolução entre a gaussiana, devido ao alargamento Doppler, e a lorentziana, devido ao alargamento por pressão. Utilizando-se a tabela das integrais de Voigt (8), conclui-se que o alargamento da banda de emissão do laser é de 91 MHz.

O quadro geral da emissão do laser está indicado na fig. IV-9. O "free spectral range" é de 75 MHz. A largura da banda de emissão é de 91 MHz, para uma leitura do manômetro de 25 Torr. Isso significa que um ou dois modos oscilam dentro da linha de ganho, dependendo do nível de perdas da linha emitida. A largura de cada modo é de pelo menos 4 MHz, que é o valor obtido devido à ondulação da fonte, para uma corrente de 60mA.

(IV-2) b. Laser no infravermelho longínquo

1. Descrição da cavidade

A cavidade IVL foi construída especialmente para esta tese de mestrado. O projeto da cavidade é do National Bureau of Standards, de Boulder, Colorado, e foi adaptado para ser executado nas nossas condições. As partes de alumínio, bem como a parte de vidraria foram executadas nas oficinas da UNICAMP. O desenho esquemático do laser está indicado na fig. IV-10, não em escala. A cavidade é constituída de um tubo de Pyrex de 1m de comprimento e 70 mm

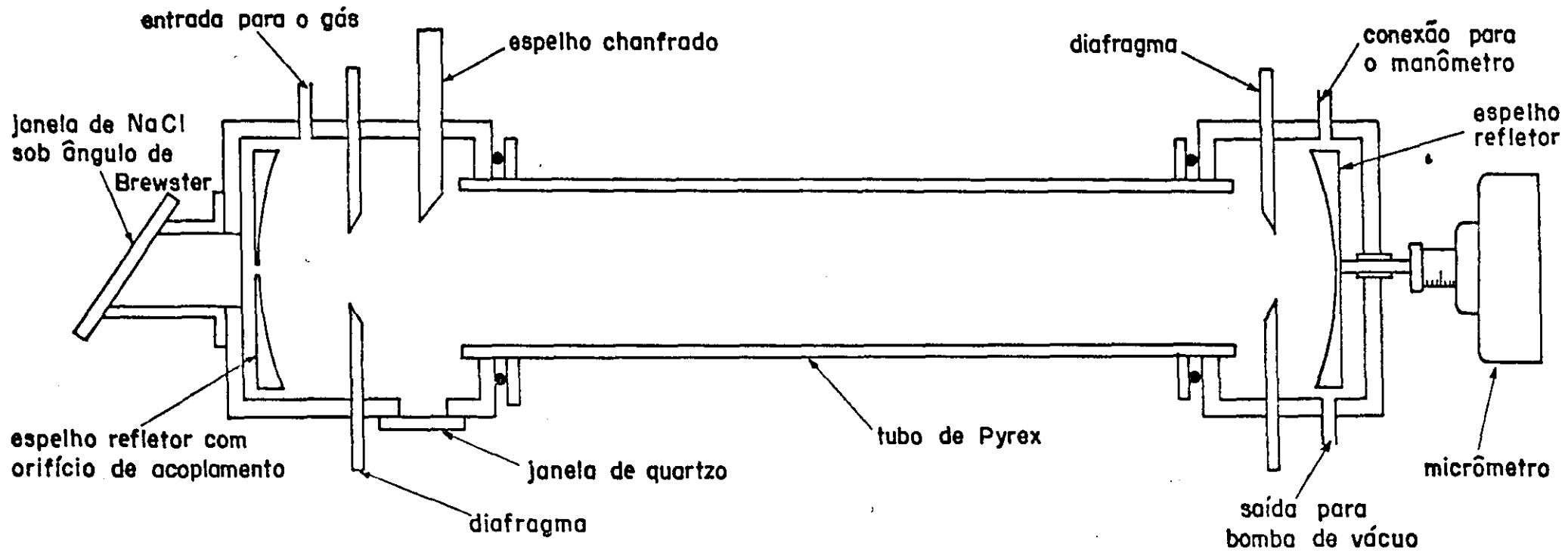


fig. IV-10. Desenho esquemático da cavidade IVL

de diâmetro interno, apoiada em dois blocos terminais de alumínio. Num dos blocos foi adaptado um sistema que permite a entrada da radiação IV por uma janela de NaCl em ângulo de Brewster. O bloco contém uma conexão para a entrada dos gases, um espelho de substrato de cobre recoberto de ouro, de raio de curvatura $R = 1,40\text{m}$, com um orifício de 2mm em seu centro para a entrada de radiação. Além disso, dispõe de um diafragma, que juntamente com o diafragma do outro bloco, serve para selecionar os modos que oscilam na cavidade. O bloco está provido de um espelho folheado a ouro, chanfrado em 45° em relação ao eixo da cavidade, que possibilita a retirada da radiação IVL perpendicularmente ao eixo. A radiação de saída passa por uma janela de quartzo cristalino, que filtra a radiação CO_2 de bombeio. O outro bloco terminal possui um diafragma, um espelho de substrato de cobre recoberto de ouro, de raio de curvatura $R = 1,40\text{m}$, acoplado a um micrômetro que permite efetuar a varredura da cavidade.

2. Parte óptica

Na construção do laser deve-se observar as condições pelas quais se obtém uma cavidade estável. A condição de estabilidade de uma cavidade óptica relaciona os raios de curvatura com o comprimento da cavidade através da relação (3):

$$0 \leq \left(1 - \frac{l}{R_1}\right) \left(1 - \frac{l}{R_2}\right) \leq 1$$

Essa equação pode ser melhor compreendida, através

da fig. IV-11, onde estão indicadas as regiões de instabilidade e estabilidade das cavidades ópticas. A escolha de raios de curvatura dos espelhos iguais a $R = 1,4\text{m}$ para um comprimento da cavidade igual a $l = 1\text{m}$, colocam a cavidade construída na região de estabilidade, mais exatamente no ponto A.

Uma outra condição importante a ser observada é a refletividade dos espelhos. Para tanto, o substrato deve ser preferencialmente recoberto por uma camada de ouro. O "skin-depth", isto é, a profundidade de penetração da radiação de modo a fazer cair a intensidade do campo elétrico de $1/e$ em relação à superfície, é dado por (9):

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\omega \mu \sigma}}$$

onde ω é a frequência angular da radiação incidente, μ a permeabilidade magnética e σ a condutividade elétrica do material. No caso do ouro obtém-se

$$\delta = \frac{0,75}{\sqrt{f}} \text{ m}$$

Assim, por exemplo, para um comprimento de onda $\lambda = 700 \mu\text{m}$, obtém-se uma frequência $f = 9,28 \times 10^{11} \text{ Hz}$, que corresponde a um $\delta_{700} = 0,11 \mu\text{m}$. Quando se trabalha com um substrato de vidro essas observações são importantes, porque o funcionamento do laser depende em grande parte da refletividade dos espelhos. Uma cobertura de ouro fina, faz com que parte da radiação incidente ultrapass

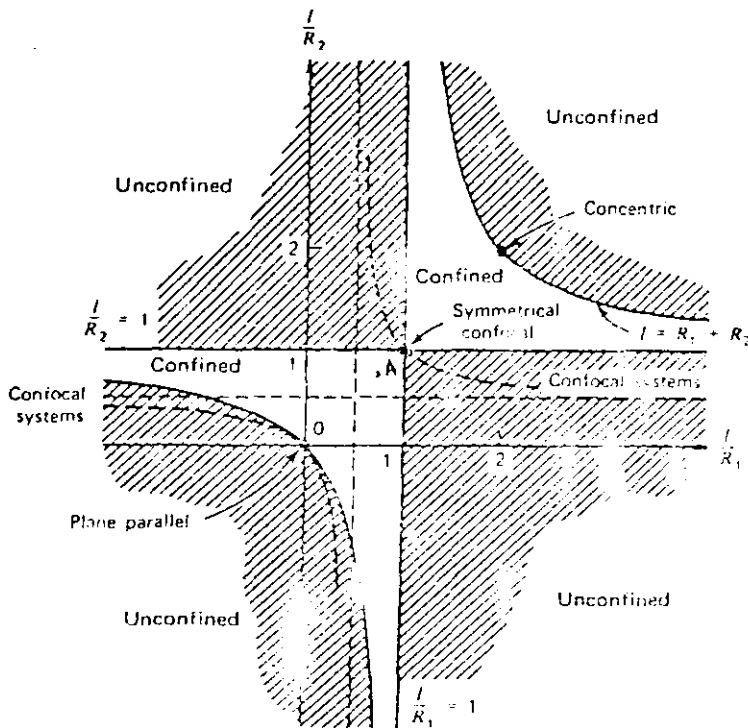


Fig. IV-11. Diagrama de estabilidade das cavidades ópticas. As áreas sombreadas indicam as regiões de instabilidade da cavidade e as claras, as que correspondem a regiões de estabilidade. A convenção de sinais para a fórmula

$$0 \leq \left(1 - \frac{l}{R_1}\right) \left(1 - \frac{l}{R_2}\right)$$

é a seguinte: R_1 (ou R_2) é positivo quando o centro de curvatura do espelho 1 (ou 2) está na direção do espelho 2 (ou 1) e negativo em caso contrário. As condições de estabilidade da cavidade construída para esse trabalho colocam-na no ponto A.

se a cobertura e se disperse no dielétrico, fazendo cair a refletividade. No nosso caso, entretanto, utilizamos espelhos feitos de substrato de cobre, recobertos por uma camada de ouro, o que evita o problema anterior. Devemos observar que o laser funcionou inicialmente com um espelho de ouro e outro de cobre.

Um outro problema relacionado com a parte óptica do laser é o da superfície dos espelhos. O espelho de entrada da radiação tinha um abaulamento na região do orifício de acoplamento (fig. IV-12). A porcentagem de perdas α , devido a esse defeito da superfície é estimada abaixo. Para tanto, foi necessário calcular o diâmetro do feixe gaussiano da radiação IVL, no local de impacto com o espelho. Utilizamo-nos das fórmulas (10):

$$\omega^2(z) = \omega_0^2 \left\{ 1 + \left(\frac{\lambda z}{\pi \omega_0^2} \right)^2 \right\} \quad (\text{IV-2})$$

e

$$\frac{\pi \omega_0^2}{\lambda} = \frac{\sqrt{d(zR-d)}}{z} \quad (\text{IV-3})$$

onde $\omega(z)$ é o raio do feixe gaussiano na posição z , contada a partir da cintura ω_0 da radiação, d é a distância entre os espelhos e λ o comprimento de onda da radiação oscilante. No nosso caso, $d = 100\text{cm}$, $R = 140\text{cm}$ e escolhemos $\lambda = 118,8 \text{ m}$, que corresponde à linha do álcool metílico de maior intensidade quando bombeada pela 9P(36) do laser de CO_2 . Substituindo-se os nossos dados nas fórmulas

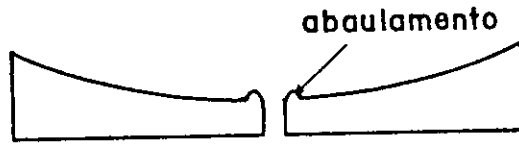


Fig. IV-12. Perfil do espelho de entrada da radiação IV, mostrando o orifício de acoplamento e o de feito de superfície devido ao abaulamento.

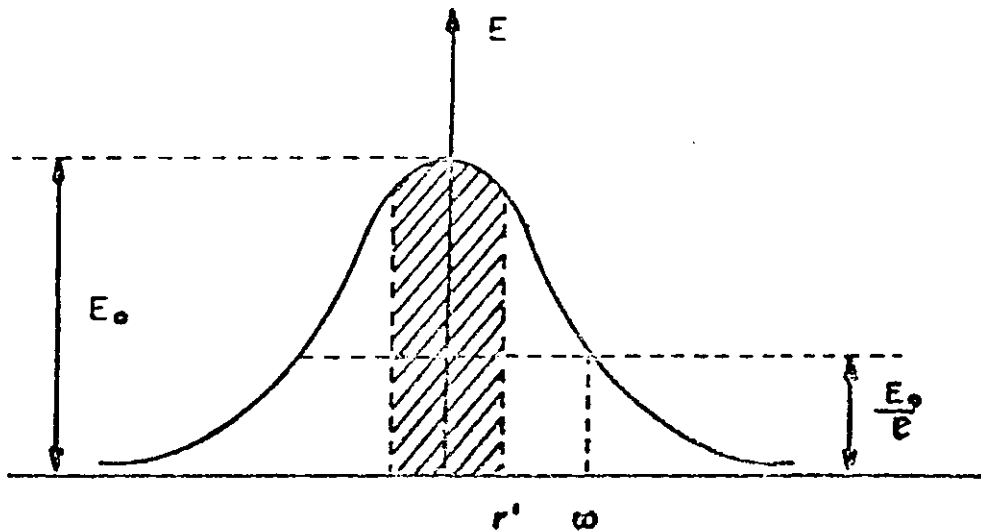


Fig. IV-13. Distribuição da amplitude gaussiana do campo elétrico no modo fundamental. A parte hachurada indica as perdas devidas ao orifício e ao abaulamento.

IV-2 e IV-3 obtemos 0,63cm. Note-se que a região de impacto com o espelho encontra-se a 50cm a partir da cintura, desde que a cavidade é simétrica. Necessitamos agora calcular a relação entre a potência perdida no orifício mais o defeito de superfície devido ao abaulamento e compará-la com a potência total de impacto. A amplitude de distribuição do modo fundamental é gaussiana (fig. IV-13). O campo elétrico será então $E = E_0 \exp(-r^2/\omega^2)$ e a intensidade do feixe $I = I_0 \exp(-2r^2/\omega^2)$. A potência perdida será:

$$\begin{aligned}
 P_p &= \int_0^{2\pi} \int_0^{r'} I(r, \theta) r dr d\theta = \\
 &= \int_0^{2\pi} \int_0^{r'} I_0 e^{-\frac{2r^2}{\omega^2}} r dr d\theta = \\
 &= 2\pi I_0 \int_0^{r'} e^{-\frac{2r^2}{\omega^2}} r dr = \frac{\pi}{2} I_0 \omega^2 \left(1 - e^{-\frac{2r'^2}{\omega^2}}\right)
 \end{aligned}$$

A potência total se obtém quando $r' \rightarrow \infty$. Portanto, $P_T = \frac{\pi}{2} I_0 \omega^2$. A porcentagem de perdas será:

$$\alpha = P_p/P_T \cong 1 - \exp(-2r'^2/\omega^2)$$

No nosso caso avaliamos $r' = 2\text{mm}$, isto é, a soma do raio do furo mais o abaulamento, o que resulta em $\alpha = 27\%$. Como se percebe, as perdas para uma linha, a de 118,8 m, devidas somente a esse problema de superfície

foram bastante elevadas, o que nos obrigou a mudar o espe
lho.

A parte mecânica de fixação dos espelhos também merece atenção. No nosso caso os espelhos são colados nos suportes e fixados nos cabeçotes com parafusos que permitem alinhá-los de modo a se obter uma boa oscilação. Além disso, o espelho colocado no cabeçote terminal dispõe de parafusos de fixação ("set-screw") no seu suporte, de tal maneira que uma vez alinhado o sistema, pode-se retirá-lo e recolocá-lo na posição correta, isto é, mantendo um alinhamento aproximado.

3. Sistema de vácuo

Montado o laser, procedeu-se à verificação do sis
tema de vácuo, no sentido de se obter uma boa retenção. Depois de verificados todos os vazamentos, através de vá-
rios testes, obteve-se os resultados indicados na fig. IV-
14. O sistema variou a pressão de 12mTorr a 23mTorr num
tempo de 40 a 60 min., que pode ser considerado satisfato
rio para nossos objetivos. Esses resultados foram obtidos
com um manômetro digital MKS Baratron, posteriormente subs
tituido por um Pirani calibrado com um McLeod.

(IV.3) c. Óptica externa

A óptica externa se refere ao sistema de alinhamento
do conjunto laser de CO₂ - cavidade IVL.

Após várias tentativas de alinhamento, utilizando
diferentes esquemas, usamos um sistema que inclui sete es

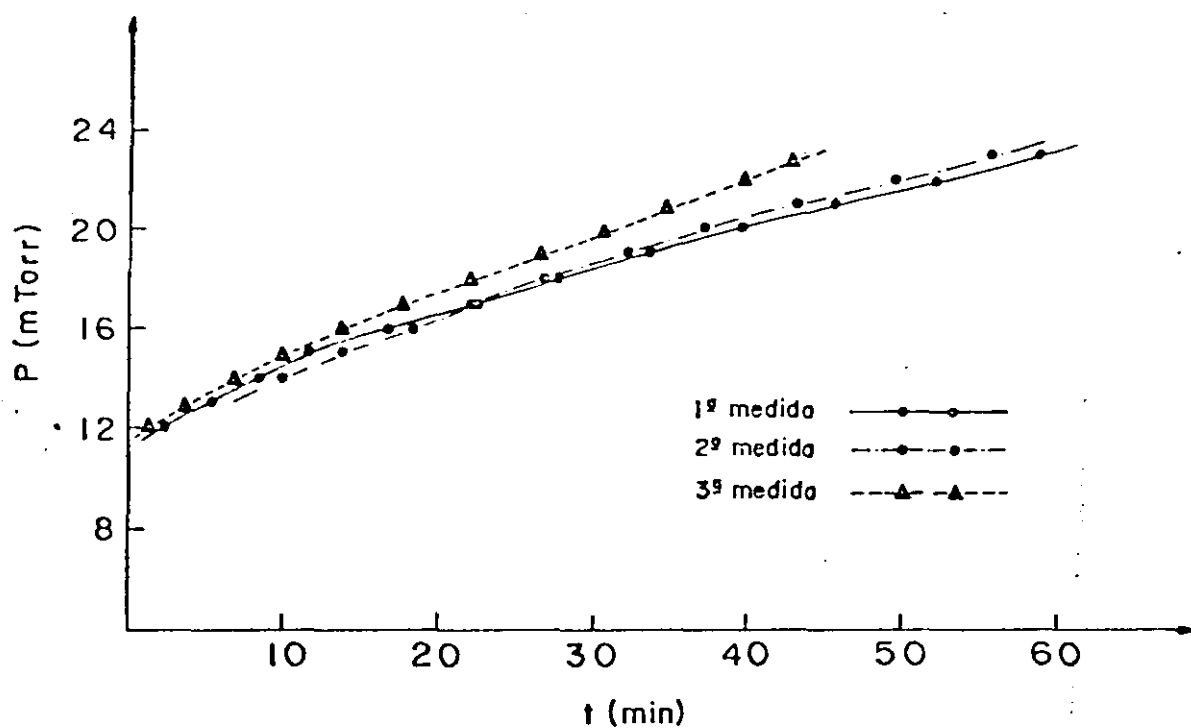


Fig. IV-14. Gráfico pressão x tempo para se verificar o sistema de retenção de vácuo do laser IVL

pelhos planos, um espelho côncavo, dois lasers de He-Ne e um separador de feixe de NaCl dispostos como na fig. IV-15. Cinco dos sete espelhos planos foram feitos pelo colega Maurício A. Algatti do Grupo de Lasers do IFGW.

O procedimento para o alinhamento foi o seguinte:

1. Retiramos o espelho ML-2 da cavidade e fizemos o laser de CO_2 , através do caminho laser de CO_2 - espelho M_4 - espelho M_3 - espelho M_2 - espelho M_1 , passar pela cavidade fixada na mesa, através do orifício do espelho ML-1. Utilizando-se do medidor de potência da Coherent Radiation, modelo 201, colocado na posição ME-2 e atuando-se nos espelhos M_1 e M_2 fêz-se coincidir o feixe do laser de CO_2 com o eixo da cavidade. Utilizamos o medidor de potência para medir o coeficiente de acoplamento, isto é, a relação entre a potência de saída do laser de CO_2 na posição ML₂ e a de entrada na cavidade IVL, que basicamente é a potência de emissão do laser de bombeio. Conseguimos um coeficiente de acoplamento de 30 a 40%. Isso é devido às perdas de potência do feixe de bombeio no orifício de acoplamento do espelho ML-1 e dentro da cavidade. O eixo da cavidade pode também ser determinado através de um papel sensível ao IV, cortado em forma de círculo de raio igual ao do espelho ML-2. Colocado na posição do espelho, atua-se nos espelhos M_1 e M_2 até obter-se a mancha provocada pelo feixe IV no centro do círculo.

2. Fizemos o laser de He-Ne-I coincidir com o de CO_2 a partir do separador de feixe, atuando nos espelhos M_5 e M_6 . Com isso, todo o processo de alinhamento fica mais fácil, visto que pode-se então trabalhar somente com o laser de He-Ne-I para efeito de alinhamento, o que apre

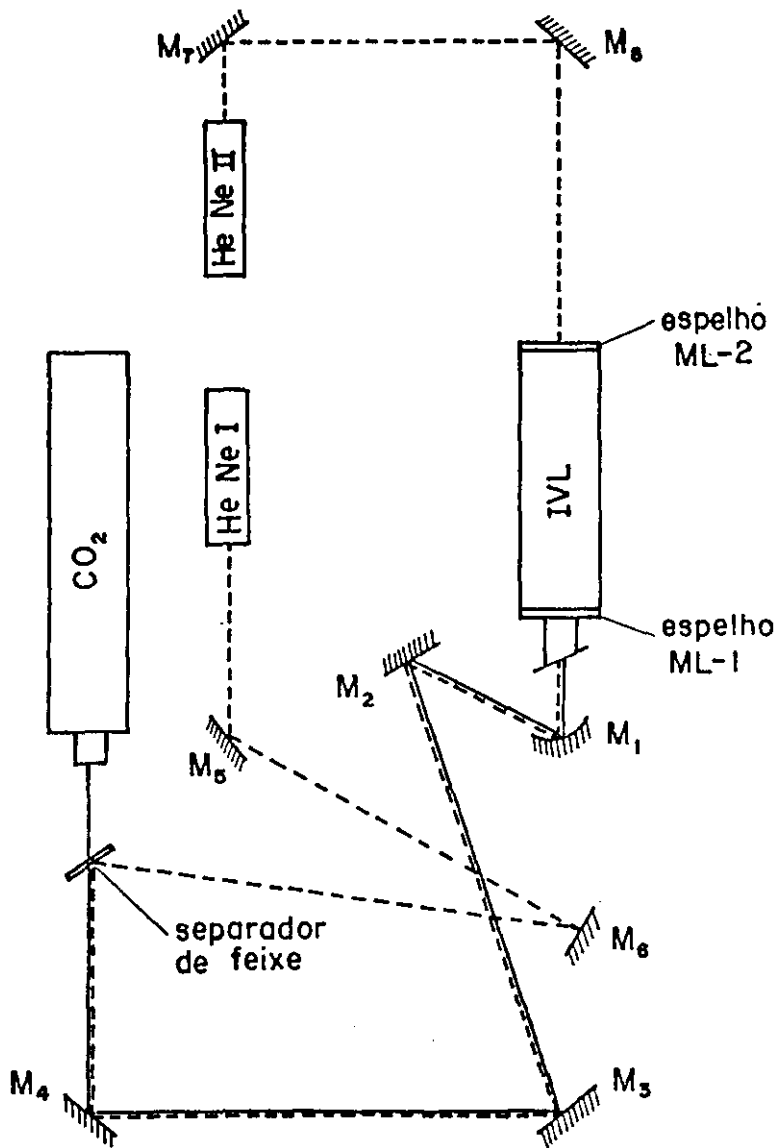


fig. IV-15. Sistema de alinhamento do laser IVL

senta duas vantagens: a primeira é que emite no visível, ao contrário do que acontece com o laser de CO_2 , e a segunda é sua baixa potência, o que evita maiores cuidados na manipulação dos espelhos.

3. Alinhamos o espelho ML-1 perpendicularmente ao eixo da cavidade, através do laser de He-Ne-II e dos espelhos M_7 e M_8 . Para tanto, fizemos inicialmente o feixe de He-Ne-II passar pelo orifício de acoplamento do espelho ML-1 e coincidir com o caminho do laser de CO_2 , indo projetar-se no seu espelho de saída, isto é, na janela de ZnSe. Com isso asseguramos a coincidência do feixe do laser de He-Ne-II com o eixo da cavidade. Posteriormente, ajustamos o espelho ML-2, de tal maneira que o feixe de He-Ne-II voltasse sobre si mesmo.

Utilizamos também o laser de He-Ne-II para alinhar o espelho chanfrado, de maneira a garantir a saída da radiação perpendicularmente ao eixo da cavidade, passando pela janela de quartzo cristalino.

4. Recolocamos o espelho ML-2 e o alinhamos com o ML-1 fazendo o laser de He-Ne-I incidir em seu centro.

No alinhamento final do sistema participou o colega Daniel Pereira do Grupo de Lasers do IFGW.

Com esse procedimento obtivemos um bom alinhamento do sistema.

(IV.4) d. Detetor Golay utilizado

O detetor por nós utilizado foi uma célula Golay, cujos mecanismos de funcionamento podem ser melhor compreendidos através das figuras IV-16 a e b. A célula é basicamente constituída de duas partes: uma câmara de gas e

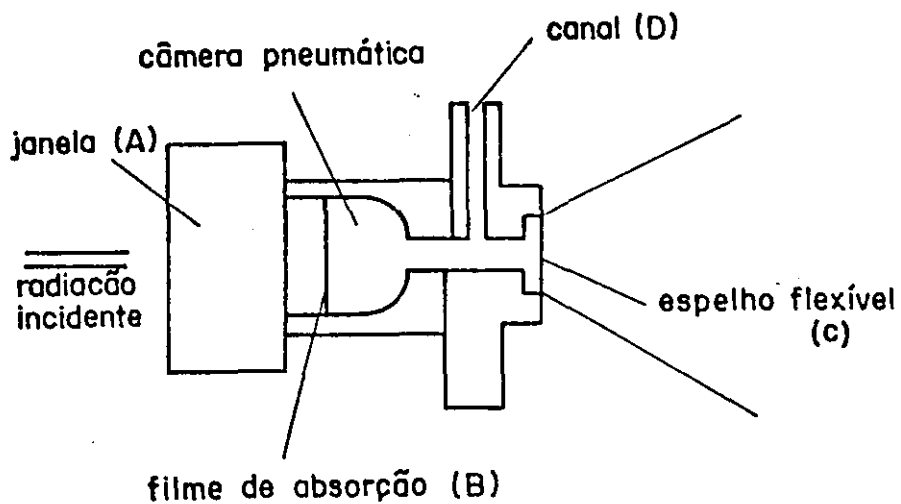


fig. IV-16a. Célula Golay - sistema com a câmara de gas pneumática.

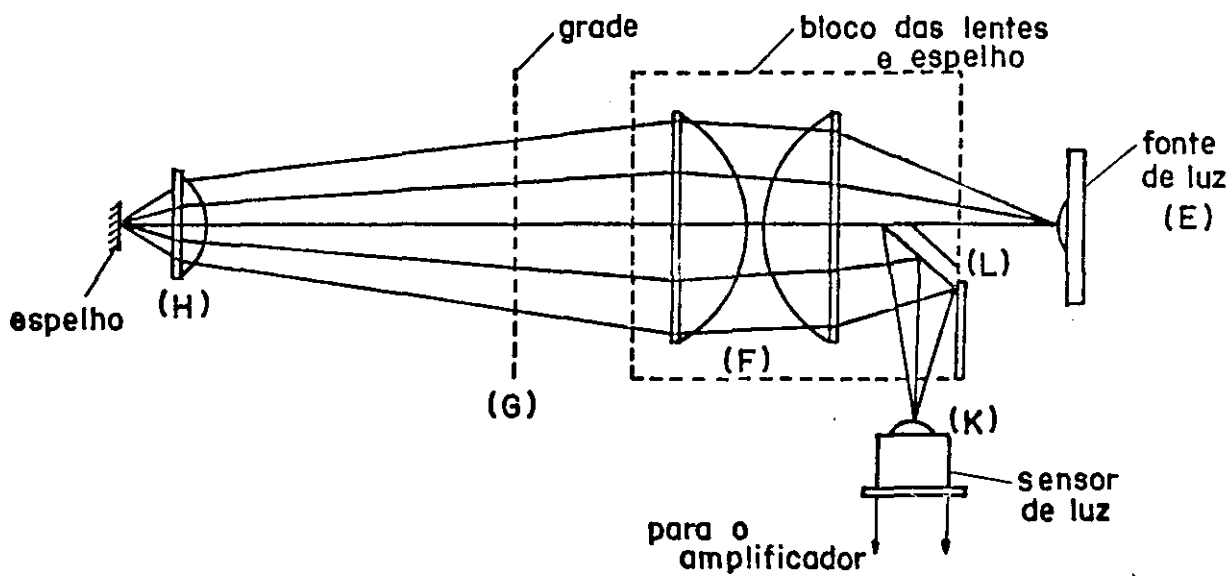


fig. IV-16b. Célula Golay - sistema de detecção óptico.

um sistema de detecção óptico. Na câmara pneumática, a ra di aç ã o i n c i d e n t e a t r a v e s s a a j a n e l a (A) l e l a d a c â m e r a e a t i n g e o f i l m e d e a b s o r ç ã o (B). Este, por sua vez, aquece o gas da câmara pneumática com o qual está em contacto. O aumento da temperatura da câmara, provoca uma variação da pressão que desloca o espelho fixado a uma membrana. Para prevenir o deslocamento do espelho pela variação da temperatura ambiente, um canal fino (D) conecta a câmara de detecção com um reservatório de gas, situado no outro lado da membrana que contém o espelho. Na ausência de radiação, as pressões são iguais em ambos os lados da membrana. Uma radiação alternada em amplitude numa frequência de 5 a 25 Hz, provocada por um modulador externo, produzirá uma deformação na membrana na mesma frequência, que passando por um sistema óptico conveniente e por um sistema de amplificação, pode convertê-la numa tensão alternada.

No sistema óptico, a fonte de luz (E) passa por um conjunto de lentes (F), posteriormente por uma rede (G) e se concentra no espelho. Entre a rede e o espelho existe uma lente (H), que focaliza o feixe de tal maneira a fazer a imagem da rede incidir sobre os fios da mesma, no caso em que não haja deformação da membrana. Em outras palavras, o caminho da luz é interrompido pela rede após a sua reflexão no espelho. Caso haja deformação da membrana, a imagem refletida passará pelos orifícios da rede, será transmitida e através do espelho (L) incidirá sobre o sensor de luz (K). A deformação da membrana produzirá uma mudança correspondente da imagem refletida da grade

entre os orifícios da mesma e portanto uma variação na in tensidade de luz que atinge o sensor.

As principais características da célula são as se guintes: o nível de resposta típico é de 1,5 a 3×10^6 V/W; a potência equivalente de ruído, medida com uma fonte de radiação de corpo negro a 500°K e frequência de modulação de 11 HZ é tipicamente $2,5 \times 10^{-11}$ W, podendo atingir um valor máximo de 4×10^{-11} W; a potência máxima para a qual se atin ge o ponto de saturação é $2,3 \times 10^{-6}$ W e a potência máxima de sobrecarga é de aproximadamente 2×10^{-3} W; a tensão de saída para a potência máxima de saturação é de 4 a 7V. A resposta em função da frequência de modulação do conjunto célula mais amplificador está indicada na fig. IV-17; como vemos, para uma frequência de modulação de 20 HZ, ob - têm-se 60% de resposta. O tempo de resposta para uma si - nal incidente em forma de degrau está indicado na fig. IV-18; como vemos, a célula demora 10ms para variar a tensão de saída em 10% do seu valor inicial, demora 30ms para va riar 100% e de 1 a 5s para se recuperar. A transmissão da janela de entrada em função do comprimento de onda para diferentes materiais está indicada na fig. IV-19; como a janela do nosso detetor era de diamante, a transmissão foi de 60% na região entre 30 e 350 m.

(IV.5) e. Montagem experimental

A aparelhagem montada está indicada na fig. IV-20. A tensão no PZT do laser de CO_2 é fornecida por uma gera - dor Keithley Instruments, modelo 246. O feixe do laser de

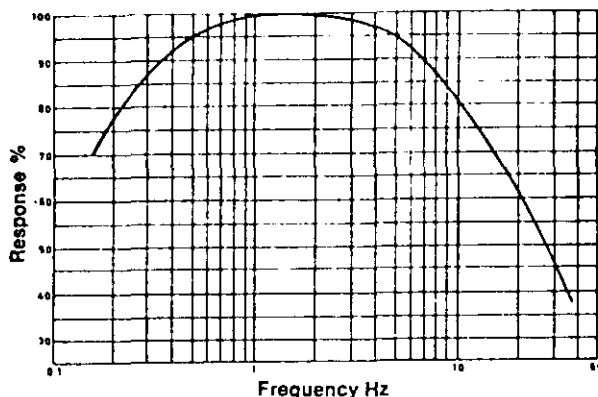


fig. IV-17. Resposta da célula Golay, ou seja, do conjunto célula mais amplificador em função da frequência de modulação

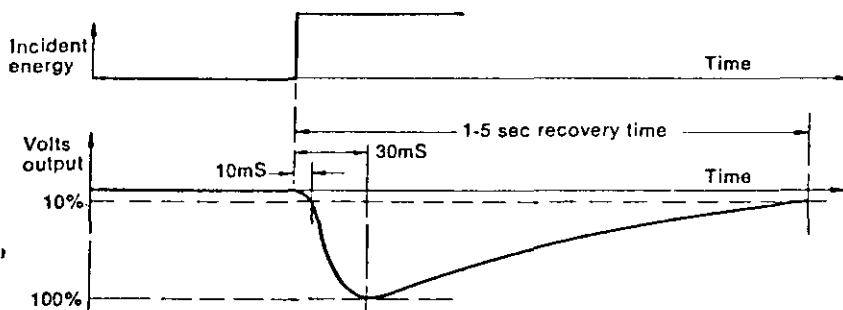


fig. IV-18. Tempo de resposta da célula Golay para um sinal incidente em forma de degrau.

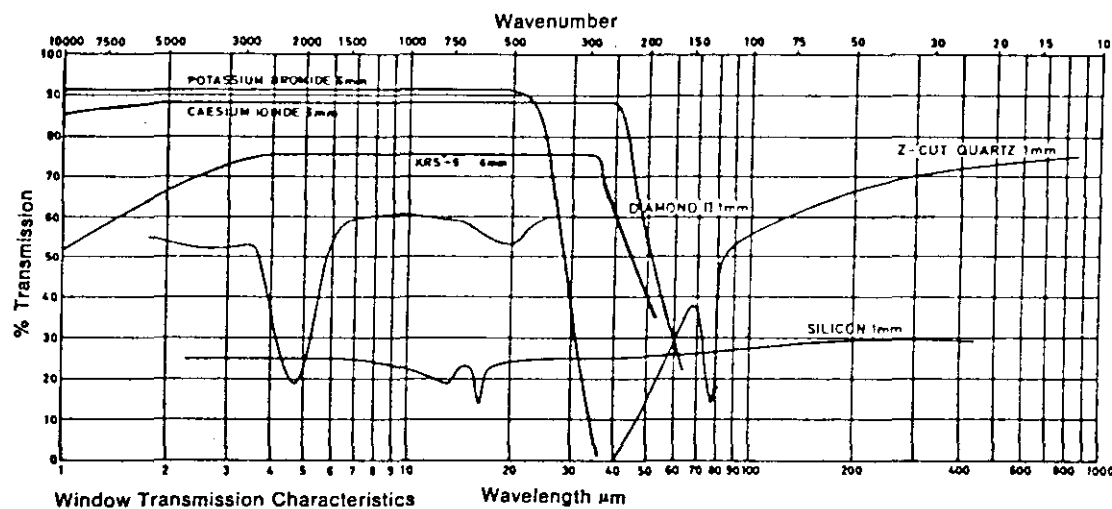


fig. IV-19. Transmissão da janela de entrada da célula Golay em função do comprimento de onda para diferentes materiais.

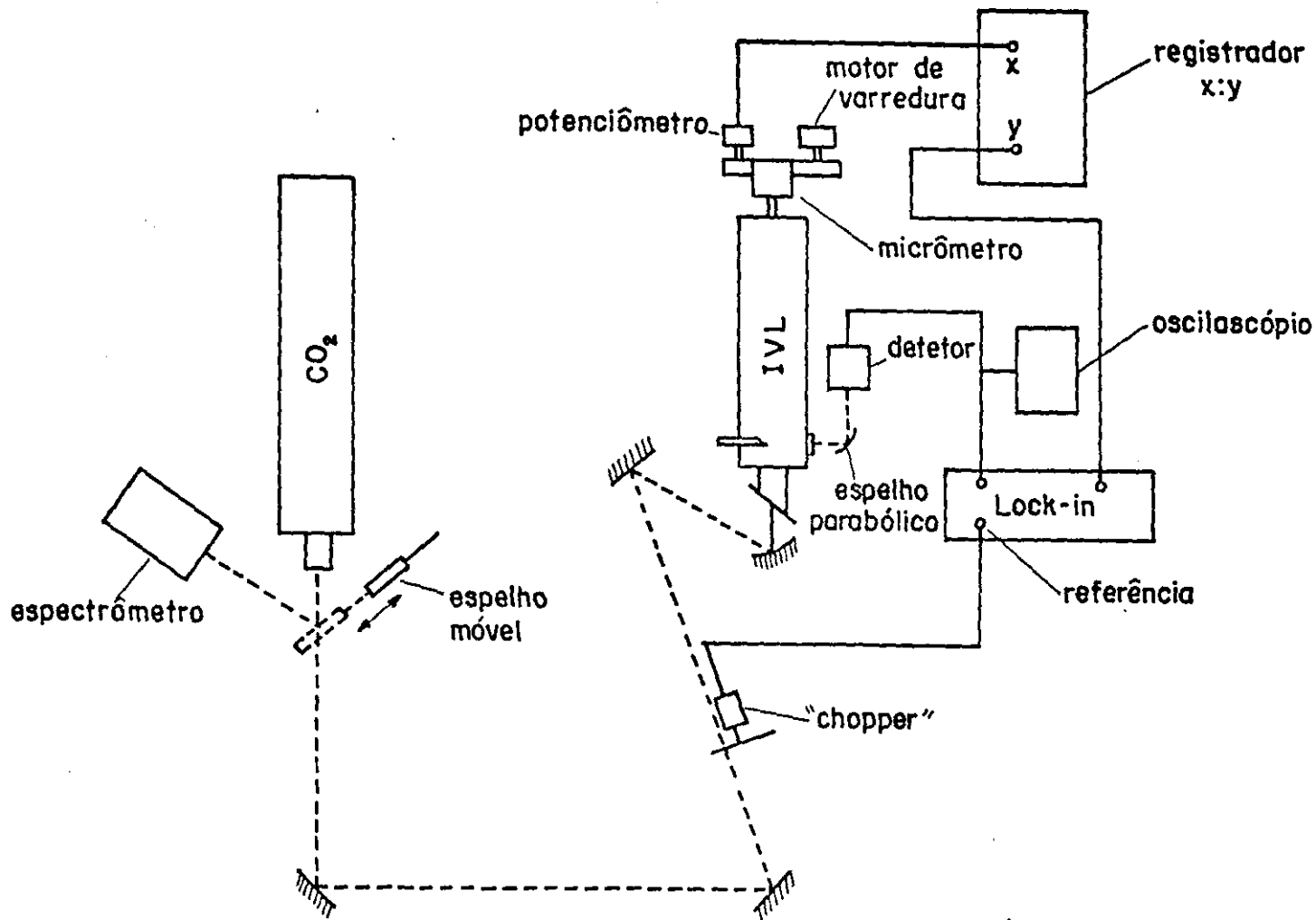


fig. IV-20. Aparelhagem montada para a obtenção da emissão e para efeito de diagnóstico

CO_2 passa pelos espelhos planos, construídos com base de vidro e cobertura de ouro e incide no espelho côncavo de distância focal 30cm. O raio entra no laser IVL pela janela de NaCl disposta sob o ângulo de Brewster e penetra na cavidade através do orifício do espelho de entrada. O feixe do laser de CO_2 é modulado a 20Hz por um modulador da Princeton Applied Reserch, modelo 129. Obtida a oscilação IVL dentro da cavidade, parte dela é retirada da mesma através do espelho chanfrado, atravessa a janela de quartzo cristalino e incide no espelho parabólico de distância focal 18mm e penetra no detetor. O sinal de saída do detetor é transmitido a um osciloscópio da Tektronix, modelo 5443, que permite o registro do sinal visualmente. O sinal é também registrado num registrador X-Y da Hewlett Packard, modelo 7046B. Para tanto, o sinal do detetor passa por um lock-in da Princeton Applied Research, modelo 192, conectado ao modulador que fornece o sinal de referência, e é colocado no Y do registrador. Para fazer a varredura da cavidade, utiliza-se um motor de velocidade variável que gira o micrômetro, o qual desloca o espelho móvel. Ao micrômetro é também adaptado um sistema baseado num potenciômetro multivoltas da Bourns, cuja tensão varia em função da varredura da cavidade. O sinal do potenciômetro é colocado no X do registrador X-Y. Dessa maneira, o sinal da radiação IVL (Y) é colocado em função da varredura da cavidade (X) e através das leituras no micrômetro pode-se determinar o comprimento de onda IVL.

A polarização da radiação IVL é medida com um po-

larizador de rede da Cambridge Physical Sciences IGP.

As intensidades relativas da radiação são medidas a partir das leituras dos sinais registrados no osciloscópio.

(IV-6) f. Medidas

O procedimento experimental é o seguinte. Primeiramente coloca-se o laser de CO_2 em funcionamento. Depois de se ter obtido um bom vácuo para o laser, põe-se em ação o sistema de refrigeração, evitando-se, na medida do possível, a formação de bolhas de ar na camisa de refrigeração. As bolhas são regiões de aquecimento e podem provocar a ruptura do pyrex que envolve o tubo do laser. Insere-se os gases na cavidade e controla-se a sua composição com válvulas de agulha. Liga-se a fonte e atua-se no variac de modo a se obter uma descarga simultânea nos dois braços. Regula-se o fluxo de gases até se obter a emissão laser. No nosso caso a pressão total indicada no manômetro era de 20 a 23 Torr com uma composição $\text{CO}_2:\text{N}_2:\text{He}$ de aproximadamente 1:2:3,3, a partir das indicações nas válvulas de agulha. A tensão na fonte era de 10 a 12kV e a corrente de 30 a 40mA. Através de um espelho móvel, que pode ser colocado antes do separador de feixe, desvia-se o raio do laser de CO_2 para um analisador de espectro da Optical Engineering, que nos permite saber qual a linha do laser que está sendo emitida. O passo seguinte é a obtenção de um bom modo de emissão. Para tanto, atua-se nos parafusos que fixam a placa do espelho de saída no cabeçote do laser, bem

como no micrômetro que gira a grade de difração. O melhor modo é o fundamental TEM_{00} e a sua obtenção depende das condições gerais de alinhamento do laser.

Tendo-se conseguido uma boa emissão do laser de CO_2 , já com toda a instrumentação ligada para entrar em regime, bombeia-se opticamente a cavidade IVL, antes porém inserindo-se o gas a baixa pressão através de uma válvula de agulha e controlando-se a pressão com o manômetro Pirani calibrado. Se o gas com que se trabalha é de baixo custo, como por exemplo o álcool metílico, pode-se trabalhar em fluxo, o que é mais vantajoso porque o gas constantemente se renova. Caso o gas seja de preço elevado, tem-se que trabalhar com o sistema selado, "refrescando-se" periodicamente, isto é, retirando-se o gas já utilizado da cavidade e recolocando o gas novo através da válvula de agulha.

O procedimento para a procura de linhas é sistematizado. Atua-se basicamente com quatro variáveis: tensão no PZT, pressão do gas, posição do espelho chanfrado e comprimento da cavidade. As pressões podem ser variadas basicamente em 3 regiões: região de baixas pressões com valores aproximados de 20 a 80mTorr, de médias pressões, isto é, valores aproximados de 80 a 140mTorr e pressões altas, acima de 140mTorr, mas com um valor máximo de 250 mTorr, no caso específico do $^{13}CH_2F_2$. A pressão pode ser crítica para a obtenção da oscilação laser. No nosso caso, algumas linhas oscilaram com uma grande variação de pressão, por exemplo, a linha de $306,8 \mu m$ bombeada pela 9R(36)

oscilou numa variação de pressão de 20mT a 250mT, atingindo máxima potência de emissão em 120mT. Outras linhas, entretanto, oscilaram numa região bem estreita de pressões, chegando a emitir para uma variação de pressão de 20mTorr. O controle da pressão é, portanto, um fator importante na procura de linhas. Outro elemento importante é o espelho chanfrado que acopla a radiação de saída. Na procura de linhas deve-se posicioná-lo a diferentes distâncias do eixo da cavidade, basicamente em três regiões: próximas ao eixo do laser, na procura de linhas de pequeno comprimento de onda, em regiões intermediárias entre o eixo e a parede e, para grandes comprimentos de onda, em regiões próximas à parede do laser. Existe uma posição ótima do espelho, para a qual, além de captar as linhas, obtém-se o máximo de acoplamento e portanto a máxima potência de saída. Assim, por exemplo, para a linha de 357,3 μm bombeada pela 9R(20), a posição do espelho que fornece a maior potência de saída é de 23mm afastada do eixo da cavidade.

Para uma posição fixada da pressão e do espelho de acoplamento, move-se manualmente o micrômetro acoplado ao espelho terminal do laser IVL, para fazer a cavidade entrar em ressonância com a linha de emissão que venha a oscilar. Simultaneamente, através do gerador de tensão, atua-se no PZT do laser de CO_2 , isto é, varia-se seu "free spectral range" para fazer coincidir a linha de emissão do laser com a linha de absorção da molécula. No caso em que a pressão permita o desengarramento do nível rota -

cional inferior, isto é, que se mantenha a inversão de população; em que a cavidade entre em ressonância com a oscilação, isto é, que se forme um número inteiro de meios comprimentos de onda pelo deslocamento do espelho deslocável pelo micrômetro; que o espelho chanfrado esteja numa posição que capte o modo formado e, como condição necessária, caso haja coincidência entre a linha de bombeio e a linha de absorção da molécula, obtém-se a emissão laser, se as regras de seleção o permitirem. O sinal é captado pelo detetor e transmitido ao osciloscópio. Normalmente, oscilam vários modos de uma mesma linha, ou mesmo pode oscilar mais de uma linha. Nesse caso é conveniente e às vezes necessário efetuar uma seleção de modos e de linhas. O procedimento, nesse caso, é rotineiro: para se cortar as linhas de maior comprimento de onda ou os modos de maior volume, fecham-se os diafragmas, evitando-se discriminar a linhas ou o modo que se deseja selecionar. Isso pode observar-se visualmente no osciloscópio. Caso se deseje cortar linhas de comprimento de onda pequeno, utilizam-se atenuadores na saída, isto é, entre a janela de quartzo e o detetor. Os atenuadores podem ser cartões de cartolina comum ou placas de lucite de várias espessuras, que servem também para a atenuação das radiações cujas intensidades saturam o detetor. Esse selecionamento é grosseiro, podendo resultar num espectrograma complicado como o da fig. IV-21a. Utilizando-se o registrador X-Y se consegue um melhor selecionamento. Coloca-se o motor de varredura em movimento, que gira o micrômetro acoplado ao potenciômetro ligado ao X do registrador. A cada sinal regis-

trado pelo detetor corresponde um pico indicado no Y do aparelho de registro. Faz-se então uma varredura da cavidade, que no nosso caso era de 3mm e obtém-se o espectrograma. Caso a estrutura dos modos seja complicada convém selecionar melhor um deles, geralmente o de maior potência, otimizando suas condições de emissão, como pressão, posição do espelho chanfrado, tensão no PZT; pode-se atuar também nos diafragmas, abrindo-os ou fechando-os conforme o caso, bem como no número de atenuadores. Uma linha bem selecionada, por exemplo, é a de $354,9 \mu\text{m}$ bombeada pela 9P8 (fig. IV-21b), ou a linha de $738,8 \mu\text{m}$ bombeada pela 9R12 (fig. IV-21c).

Para se determinar o comprimento de onda, efetua-se a leitura no micrômetro L_1 correspondendo ao primeiro pico, posteriormente se faz a varredura da cavidade utilizando-se o motor de varredura, para-se no último pico e faz-se a leitura no micrômetro L_2 . A metade do comprimento de onda medido será $L_2 - L_1$ dividido pelo número de intervalos entre os picos. Para encontrarmos o comprimento de onda real, devemos multiplicar pelo fator de calibração do laser. O fator de calibração determina-se através de linhas conhecidas e já suficientemente estudadas. No nosso caso escolhemos linhas do álcool metílico.

O processo é o seguinte: faz-se a leitura L_1 no micrômetro no primeiro pico; inicia-se a varredura da cavidade registrada no X-Y e aproximadamente 10 picos depois para-se o motor e efetua-se a leitura L_2 no micrômetro. Ao valor $L_1 - L_2$ dividido pelo número de intervalos entre

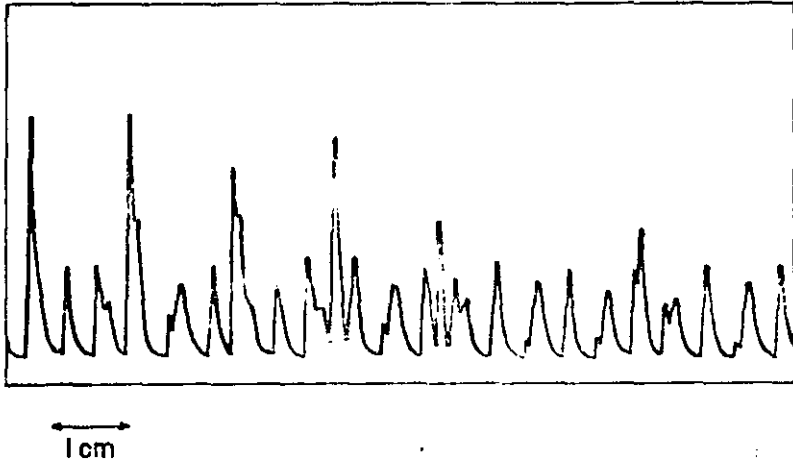


fig. IV.21a. Espectrograma obtido numa primeira aproximação. Como se percebe, o gráfico é bem confuso e não pode se distinguir os modos gerados na cavidade.

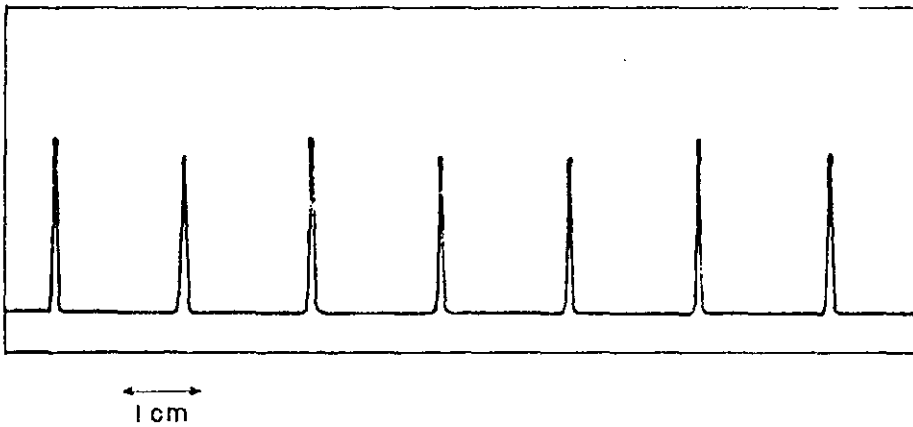


fig. IV-21b. Linha de $354,9 \mu\text{m}$ bombeada pela 9P(8). Como vemos, há um só modo perfeitamente selecionado.



fig. IV-22. Linha de $738,8\mu\text{m}$ bombeada pela 9R(12). Nesse caso, dois modos da mesma linha oscilam na cavidade, mas a estrutura do espectrograma é bastante simples e o comprimento de onda pode ser determinado sem a menor dúvida.

os picos chamamos de metade do comprimento de onda aparente (λ_{ap}). Na realidade, essa é uma primeira aproximação, desde que a medida é efetuada para um número relativamente pequeno de picos e quanto maior o seu número, maior será a precisão da medida. Agora devemos adotar um procedimento que nos assegure a correção nas leituras e aumente a precisão da medida. Para tanto, faz-se a varredura da cavidade até o final, isto é, percorre-se os três milímetros de varredura e efetua-se a leitura L_3 no micrômetro para o último pico. Calcula-se o valor de:

$$N = \frac{L_1 - L_3}{\lambda_{ap}/2}$$

Note-se que esse valor de N deve indicar o número de intervalos entre os picos surgidos na varredura total da cavidade. Entretanto, N geralmente não é um número inteiro. Isso é devido ao fato de estarmos usando um comprimento de onda (λ_{ap}) com pouca precisão, além de depender de outros fatores, como as aproximações feitas nas leituras no micrômetro e nas determinações precisas dos picos onde se faz as leituras. Escolhe-se, portanto, o valor de N^* inteiro, que mais se aproxima de N . O valor de N^* deve ser igual ao número de intervalos entre os picos surgidos na varredura total da cavidade. Caso isso não aconteça, seguramente uma das leituras no micrômetro foi feita de maneira errada. Caso haja coincidência, passamos à segunda aproximação, agora com maior precisão, desde que o número

de picos aumentou. Determina-se a metade do comprimento de onda que chamamos de medido, por:

$$\frac{\lambda_m}{2} = \frac{L_1 - L_3}{N^*}$$

Para determinarmos o fator de calibração do laser, devemos comparar o valor de λ_m com o valor do comprimento de onda determinado com grande precisão, isto é, a partir da medida de frequências. A esse valor chamamos de comprimento de onda real (λ_r). O fator de calibração será:

$$\text{f.c.} = \frac{\lambda_r / 2}{\lambda_m / 2}$$

Assim, por exemplo, para a linha de $118,8 \mu\text{m}$ do álcool metílico, as leituras no micrômetro foram $L_1 = 22105,0 \mu\text{m}$ e $L_2 = 21565,5 \mu\text{m}$ depois de 10 picos, isto é, 9 intervalos. A metade do comprimento de onda aparente será:

$$\frac{\lambda_{ap}}{2} = \frac{L_1 - L_2}{9} = 59,9444$$

A leitura L_3 é $19592,0 \mu\text{m}$, portanto:

$$N = \frac{L_1 - L_3}{\lambda_{ap} / 2} = 41,92$$

o que implica em $N^* = 42$. Esse valor de N^* coincide com o número de intervalos contados na varredura total. O va-

lor do comprimento de onda medido será, portanto:

$$\frac{\lambda_m}{2} = \frac{L_1 - L_3}{42} = 59,8333$$

que representa uma aproximação maior do que $\lambda_{ap}/2$. O valor de $\lambda_r/2$, medido com grande precisão é $59417,0 \mu\text{m}$ (4) e portanto o fator de calibração do laser para a região dos $100 \mu\text{m}$ será

$$\text{f.c.} = \frac{\lambda_r/2}{\lambda_m/2} = 0,99304$$

Todos os comprimentos de onda do $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$ da região dos $100 \mu\text{m}$ foram determinados multiplicando-se o valor encontrado por esse fator de calibração. Por exemplo, a linha de $135,0 \mu\text{m}$ bombeada pela 9R44. Os valores lidos no micrômetro foram $L_1 = 21013,0 \mu\text{m}$ e $L_2 = 19048,0 \mu\text{m}$, e o número de intervalos entre os picos foi de 29. Portanto,

$$\frac{\lambda_m}{2} = \frac{L_1 - L_2}{29} = 67,8 \mu\text{m} \quad \lambda_m = 2 \times 67,8 \mu\text{m}$$

$$\begin{aligned} \lambda_m &= 135,6 \mu\text{m} & \lambda_r &= 135,6 \times 0,99304 = \\ & & &= 135,0 \mu\text{m} \end{aligned}$$

Dessa maneira determina-se o comprimento de onda com precisão de $0,1 \mu\text{m}$.

Para se determinar as intensidades, procede-se da seguinte maneira: Otimiza-se a emissão atuando-se na pres são, PZT e posição do espelho chanfrado. Essa otimização é observada no osciloscópio. Caso a linha não seja muito intensa, não haverá saturação do detetor e registra-se a tensão indicada no osciloscópio. Caso a linha seja intensa, haverá saturação do detetor indicada no osciloscópio e deve-se colocar atenuadores até eliminar a saturação. Para se determinar a intensidade nesse caso, parte-se de u m a l e i exponencial $I = I_0 e^{-\alpha l}$, admitindo-se que a introdução de atenuadores entre a janela de quartzo e o detetor obedeça essa lei. Em papel semi-log coloca-se o número de cartões atenuadores x leituras no osciloscópio e por extrapolação determina-se a leitura no osciloscópio para o caso em que não houvesse cartões. Assim, por exemplo, para a linha de $344,1 \mu\text{m}$ do $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$, bombeada pela 9R16, as indicações são as seguintes: para 7 cartões atenuadores a leitura no osciloscópio é 0,4V, para 6 cartões é 1,2V, para 5 cartões é 2,5V, para 4 cartões é 6V e para 3 cartões o detetor satura. Construindo-se o gráfico número de cartões x leitura no osciloscópio (fig. IV-22), verifica-se por extrapolação que para zero cartões, isto é, sem atenuadores, a indicação no osciloscópio seria 170V.

Devemos notar que a medida das intensidades de emissão IVL depende de um conjunto de fatores tais como: condições gerais de estabilização do sistema, alinhamento do sistema e da cavidade IVL em particular, posição do es

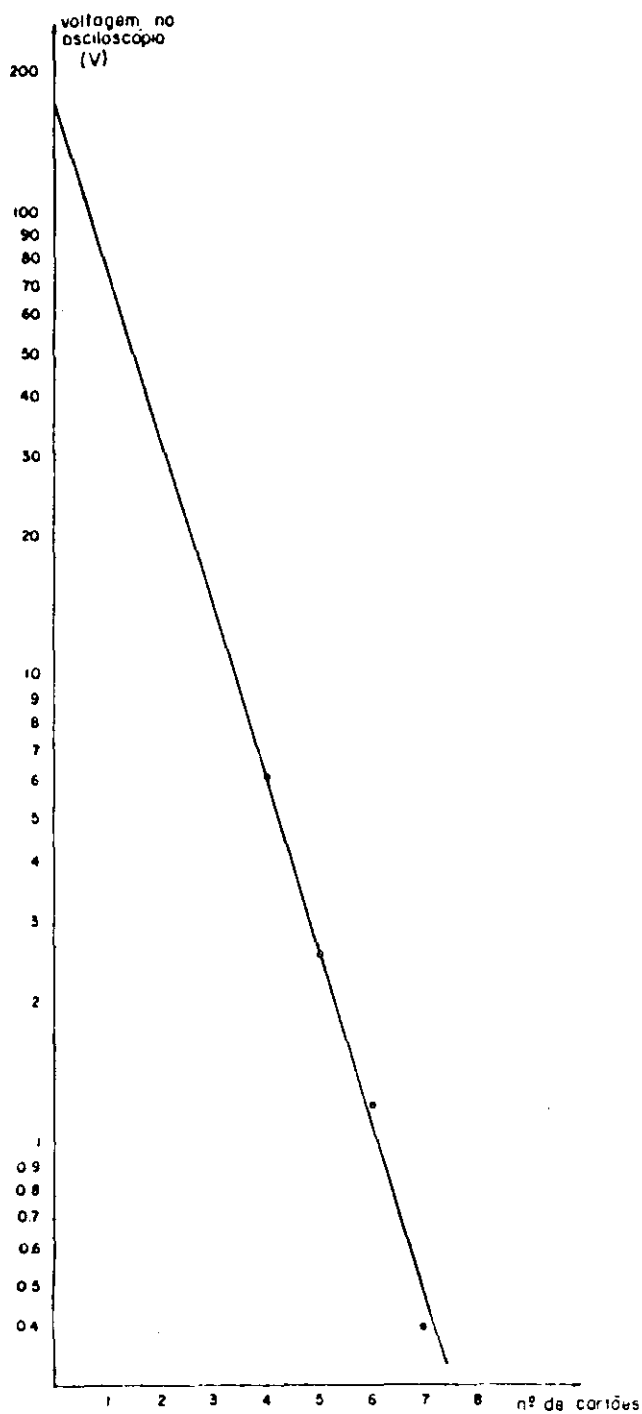


fig. IV-22. Gráfico número de cartões x leituras no osciloscópio da linha de $344,1 \mu\text{m}$ do $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$ para a determinação da intensidade relativa por extrapolação.

pelho chanfrado, pressão e posição do PZT. Para duas medidas não consecutivas da intensidade de uma mesma linha, às vezes obtêm-se valores diferentes. Nos casos em que isso aconteceu escolhemos o resultado que indicou intensidade maior.

Dessa maneira indicamos as intensidades relativas, isto é, de umas em relação a outras a partir das indicações do osciloscópio.

Para se conhecer a polarização da radiação IVL, coloca-se o polarizador de rede entre a janela de quartzo e o detetor, perpendicular e paralelo à direção da polarização da radiação do laser de CO_2 e observa-se no osciloscópio. O sinal que sofrer menor atenuação entre as duas posições do polarizador, é a polarização da radiação IVL.

Com esse procedimento experimental, descobre-se novas linhas, dependendo da molécula com que se trabalha e da qualidade do laser construído, faz-se as medidas dos comprimentos de onda com precisão de $0,1 \mu\text{m}$, determina-se a polarização da radiação IVL em relação à do laser de CO_2 e mede-se as intensidades relativas das linhas.

REFERÊNCIAS DO CAPÍTULO IV

1. Sherman, G.H.; reprint from Electro-Optical System Design, june 1982. Cahners Publishing Co.
2. Laser Focus, Buyers' Guide (1981)
3. Yariv, A.; Quantum Electronics, 2nd. Edition, John Wiley and Sons (1975)
4. Henningsen, J.O.; Molecular Spectroscopy by Far-Infrared Laser Emission in Infrared and Millimeter Waves, vol. 5, Academic Press Inc., 1982
5. Freed, D.; IEEE J. Quant. Elect., QE-4, 404 (1968)
6. Siegman, A.E.; An Introduction to Lasers and Masers, McGraw-Hill Book Co. (1971)
7. Abrams, R.L.; Appl. Phys. Lett., 25, 609 (1979)
8. Kuhn, H.G.; Atomic Spectra; Longman Group Ltd.; 2nd. Edition (1969)
9. Collin, R.E.; Foundations for Microwave Engineering; McGraw Hill Kogakusha, Ltd. (1966)
10. Kogelnik, H.; Li, T.; Proceedings of the IEEE, 10, 1312 (1966)

CAPÍTULO V

RESULTADOS

a. Resultados anteriores a esse trabalho

O primeiro informe sobre a ação laser IVL do gas molecular $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$ deve-se a Danielewicz e Weiss (1), que observaram pela primeira vez 12 linhas nessa região do espectro, em 1978 (ver tabela I). A molécula de $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$ foi escolhida entre outras, porque observava três condições que a colocavam como boa candidata para se obter uma radiação laser IVL eficiente: primeira, um momento dipolar permanente elevado; segunda, uma absorção vibracional-rotacional em boa coincidência com as linhas de emissão do laser de CO_2 ; terceira, havia indicações que a molécula tinha transições puramente rotacionais na região IVL, cujos níveis superiores coincidiam com as linhas de absorção e que estavam em boa coincidência com as linhas do laser de CO_2 .

A experiência foi feita utilizando-se um laser de CO_2 convencional para bombear uma cavidade Fabry-Perot, constituída de dois espelhos de 10cm de diâmetro, separados por uma distância de 80cm. Um dos espelhos era plano com um orifício de acoplamento de 3mm e o outro era côncavo com 2m de raio de curvatura. Os comprimentos de onda foram medidos utilizando-se a própria cavidade como interferômetro, obtendo-se uma precisão estimada em 0,5%. Chamou a atenção a linha de 165,9 μm bombeada pela 9R(20), que apresentou uma eficiência de conversão de 20% em relação ao limite quântico teórico. Isso representou uma melho

TABLE I
SUMMARY OF EXPERIMENTAL RESULTS FOR THE CO₂ LASER-PUMPED
CH₂F₂ MOLECULE

No.	CO ₂ Pump Line (cm ⁻¹)	FIR (cm ⁻¹)	Rel. Fol.	FIR (cm ⁻¹)	Rel. Str.	Pressure in Torr
1	R(28) 1083.4788	511.5	⊥	19.55	W	150
2	R(22) 1079.8522	121.5	⊥	82.35	Vs	120
		165.0		60.42	S	120
3	R(20) 1078.5906	117.0	⊥	85.50	Vs	120
		165.9		60.29	Vs	120
4	R(14) 1074.6465	326.1	⊥	30.67	W	120
5	R(12) 1073.2785	95.1	⊥	109.18	W	120
		191.5		51.69	W	150
		417.0		23.98	W	150
6	R(6) 1069.0140	201.8		49.56	S	80
		275.5		42.47	V.L.	80
		412.4	⊥	23.13	"	60

TABELA I: Relação das linhas do ¹²CH₂F₂ obtidas por
Danielewicz e Weiss em 1978 (1)

ria de um fator de 2 em relação aos melhores resultados até então obtidos (2,3). A melhoria da eficiência de conversão é explicada pelos autores, por uma eficiente absorção da radiação laser CO_2 , a qual é uma consequência direta da pressão de operação ótima, e é também motivada por uma rápida relaxação V-T. Enfatizam os autores que a alta eficiência de conversão não é devida aos parâmetros do laser, mas uma consequência das propriedades intrínsecas da molécula de $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$. Não foi feita uma tentativa de identificação das transições devido à pouca informação dos dados espectroscópicos disponíveis e à complexidade do espectro rotacional de uma molécula assimétrica.

Com o objetivo de efetuar um estudo paramétrico dos mecanismos que limitam a eficiência da ação laser e ao mesmo tempo maximizar as condições de funcionamento do laser de $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$, Danielewicz e outros (4), descobriram 10 novas linhas de emissão do $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$. Os resultados estão indicados na tabela II. Observe-se que a última coluna da tabela fornece a eficiência de conversão entre as potências $P_{\text{IVL}}^{\text{medida}} / P_{\text{IVL}}^{\text{max}}$, isto é, representa uma fração do limite teórico máximo, definido como:

$$P_{\text{IVL}}^{\text{max}} = \frac{1}{2} \left(\frac{\nu_{\text{IVL}}}{\nu_{\text{CO}_2}} \right) P_{\text{bomb}}$$

onde ν_{IVL} é a frequência da radiação IVL, ν_{CO_2} a frequência da radiação CO_2 e P_{bomb} a potência de bombeio do laser de CO_2 .

A cavidade IVL é um guia de ondas dielétrico e

Table 1. Summary of Experimental Results for the CO₂-Laser-Pumped CH₂F₂ Laser

CO ₂ Pump Transition (cm ⁻¹)	λ _{FIR} (μm)	Relative Polarization	Optimum Pressure (m Torr)	FIR Power (mW)	Conversion Efficiency (%)
9R(34) 1085.8698	214.7	⊥	200	24.5 (13,6)	32
	287.8	∥	400	9.0 (5,0)	16
9R(32) 1085.7654	184.6	⊥	225	33.0 (18,3)	32
	235.9	∥	170	4.5 (2,5)	6.1
9R(22) 1079.8522	121.7 ^a	⊥	400	2.0 (1,1)	2.0
9R(20) 1078.5906	117.6 ^a	⊥	350	12.0 (6,7)	6.8
	165.9 ^a	∥	400	2.5 (1,4)	2.0
9R(6) 1069.0140	235.5 ^a	∥	80	6.0 (3,3)	10
9P(10) 1055.6250	158.5	∥	225	15.0 (8,3)	15
	272.6 ^b	⊥	140	0.5 (0,3)	0.7
9P(24) 1043.1632	135.6	∥	400	4.5 (2,5)	2.6
	256.4	⊥	450	3.0 (1,7)	3.4
	109.4	∥	450	2.0 (1,1)	1.0
9P(38) 1029.4421	261.2 ^b	∥	190	0.3 (0,2)	0.4

^a Previously observed FIR lines (see Ref. 1).

^b Observed only with an 8-mm-diameter hybrid hole coupler.

TABELA II: Relação das linhas do ¹²CH₂F₂ observadas por Danielewicz e outros (4).

consiste de um tubo de Pyrex de 1,1m de comprimento e 44 mm de diâmetro com espelhos planos em cada extremidade. Um dos espelhos tem um orifício de 5mm para a entrada da radiação CO_2 e o outro é um espelho híbrido com uma abertura de 12mm, constituído de um substrato de silício coberto por uma camada dielétrica. Esses parâmetros da cavidade favorecem a oscilação de linhas com $\lambda \leq 500 \mu\text{m}$. O laser CO_2 de bombeio tem uma potência média de 30W nas linhas mais fortes da região dos $9 \mu\text{m}$. A corrente de descarga é modulada por um regulador de voltagem em 500Hz, produzindo uma onda quadrada. O tempo de duração de 2ms dos pulsos do laser de CO_2 asseguram uma operação contínua do laser IVL. Esse sistema é o mesmo que permitiu uma operação de alta eficiência do CH_3OH e CH_3F (3).

A técnica optoacústica foi utilizada para otimizar a coincidência entre as linhas de bombeio do CO_2 e as de absorção do $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$. Os resultados para os ramos 9P e 9R estão indicados na fig. 1. O espectro optoacústico foi levantado também para os ramos 10R e 10P, mas o sinal do microfone indicou valores uma ordem menor do que os ramos 9P e 9R, o que indica uma absorção extremamente fraca para essa região de bombeio.

O comprimento de onda das linhas foi feito com um interferômetro Fabry-Perot e a precisão estimada das medidas foi de $0,5 \mu\text{m}$. As medidas das potências foram feitas com um calorímetro isotérmico da Scientech modelo 360.203. A linha de maior potência foi a de $184,6 \mu\text{m}$ bombeada pela 9R(32), que emitiu 80mW e registrou uma efici-

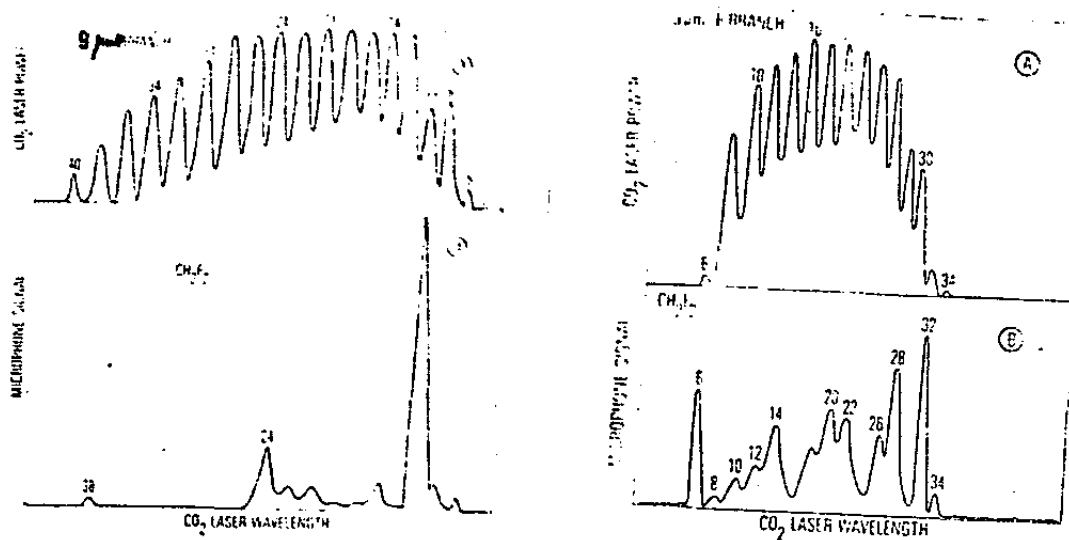


Fig. 1 - Espectro optoacústico do $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$ na região dos $9\ \mu\text{m}$ do laser de CO_2 , publicado em (4).

ência de conversão duas vezes maior do que a linha de $118,8 \mu\text{m}$ do CH_3OH , a mais potente medida no mesmo sistema (3). Note-se que a linha de $165,9 \mu\text{m}$, que em (1) apresentou uma eficiência de conversão de 20%, no presente sistema diminuiu para 2%. Esse laser foi o que obteve as mais altas eficiências de conversão até agora medidas. Isso é atribuído pelos autores à eficiente absorção da radiação CO_2 de bombeio pelo modo vibracional ν_9 do $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$, combinado com uma alta pressão de operação que facilita a de saturação colisional.

Ao mesmo tempo em que era efetuado o trabalho de Danielewicz e outros (4), Scalabrin e Evenson (5) descobriram 25 novas linhas no $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$. Os resultados estão indicados na tabela III. O laser de bombeio foi um laser de CO_2 convencional e a cavidade foi do tipo Fabry-Perot, constituída por dois espelhos côncavos de 12,5cm de diâmetro e raio de curvatura 200cm. separados por uma distância de 105cm. A radiação do laser entrava por um orifício de 1mm de diâmetro no espelho fixo enquanto que a radiação IVL era retirada da cavidade por um espelho de posição variável, constituído de um cilindro de cobre de 6mm de diâmetro, cortado e polido em 45° em relação ao eixo da cavidade.

Os comprimentos de onda foram determinados contando-se o número de modos numa varredura de 5mm do espelho móvel. Com essa técnica obtém-se uma precisão de $\pm 0,1 \mu\text{m}$ nas medidas efetuadas. Note-se que a linha de maior potência, a de $184,6 \mu\text{m}$ medida em (4) foi corrigida para 184,3

Table 1. Submillimeter Laser Lines Obtained from CH₂F₂

CO ₂ Pump	FIR (μm)	Relative Polarization	Pressure for Maximum Power, Pascal (mTorr)	Intensity (Relative)	CO ₂ Power (W)	Ref.
9R(46)	588.1	—	8.0(60)	4.5	7	New
9R(44)	642.5	∥	6.7(50)	12	9	New
9R(42)	1448.1	—	6.7(50)	0.3	9	New
	230.1	⊥	9.3(70)	30	14	New
9R(36)'	540.8	∥	8.7(65)	6	14	New
	298.2	∥	13.3(100)	1.5	20	New
9R(36)*	381.8	∥	13.3(100)	4	22	New
9R(34)	214.5	⊥	9.3(70)	127	25	2
	287.7	∥	(90)	65	25	2
9R(32)	184.3	⊥	12.0(100)	170 ^a	27	2
	235.7	∥	12.0(100)	55	27	2
9R(28)	511.3	⊥	9.3(70)	4	26	1
	567.5	—	9.3(70)	1	26	New
9R(22)'	122.4	⊥	30.7(230)	75	27	1
9R(22)*	166.6	∥	26.7(200)	30	27	1
	193.9	∥	9.3(70)	17	29	New
	270.0	⊥	8.7(65)	6	29	New
9R(20)	117.7	⊥	28.0(210)	110	29	1
	166.6	—	28.0(210)	80	29	1
9R(14)	326.5	⊥	10.7(80)	1	30	1
9R(12)	95.5	⊥	37.3(280)	2	25	1
	194.5	⊥	12.0(90)	1	25	1
	418.1	∥	10.7(80)	0.5	25	1
9R(6)	202.5	∥	9.3(70)	24	23	1
	236.5	∥	13.3(100)	120	23	1
	434.9	⊥	8.7(65)	27	23	1
	503.6	⊥	5.3(40)	20	23	New
9P(4)	289.4	∥	10.0(75)	120	16	New
	725.1	⊥	10.0(75)	20	16	New
9P(6)	394.7	∥	10.0(75)	40	25	New
	464.5	∥	9.3(70)	8	25	New
9P(8)	122.4	∥	17.3(130)	0.5	24	New
	355.2	∥	16.0(120)	1.5	24	New
9P(10)'	158.5	∥	14.7(110)	90	23	2
	272.2	⊥	10.0(75)	30	23	2
9P(10)*	382.9	∥	13.3(100)	45	25	New
	657.2	⊥	9.3(70)	20	25	New
9P(16)	105.5	∥	38.7(290)	15	29	New
9P(18)	227.6	⊥	16.0(120)	0.5	30	New
9P(20)	158.9	∥	11.3(85)	0.5	30	New
	293.9	∥	10.7(80)	0.5	30	New
9P(22)	134.0	⊥	30.7(230)	40	28	New
	191.8	∥	26.7(200)	54	28	New
9P(24)	109.3	∥	17.3(130)	30	27	2
	135.3	∥	17.3(130)	14	27	2
	255.9	⊥	21.3(160)	15	27	2
9P(38)	261.7	∥	12.0(90)	10	27	2

' and * indicated different CO₂ laser frequency offsets.

* This power was measured with a cone calorimeter^b and found to be 4 mW.

μm nesse trabalho. Em duas linhas foram feitas medidas de potência absoluta, com dois medidores de potência diferentes: um calorímetro em forma de cone (6) e um calorímetro da Scientech modelo 3.600. Os resultados obtidos concordaram com uma precisão de 10%. Para a linha de $184,3\mu\text{m}$ obteve-se uma potência de $4,0\text{mW}$ e para a linha de $289,4\mu\text{m}$, a mais forte entre as novas descobertas, uma potência de $2,4\text{mW}$. Note-se que a relação entre as potências absolutas das duas linhas ($P_{184,3}/P_{289,4}$) é de 1,7, enquanto que a mesma relação entre as potências relativas (tabela III) é de 1,4. Observe-se também que a diferença entre as potências medidas nos trabalhos (4 e 5), para a linha de $184,3\mu\text{m}$ é bem grande, sendo num caso 80mW e no outro 4mW . Isso pode ser atribuído à diferença entre os dois sistemas. Um é uma cavidade guia de ondas, que trabalha a pressões mais elevadas e que pode retirar a radiação IVL numa área circular de diâmetro 12mm , enquanto o outro é uma cavidade Fabry-Perot, que trabalha a pressões mais baixas e que retira uma parte menor da radiação.

A eficiência quântica da linha de $289,4\mu\text{m}$ revelou-se 1,5 vezes maior do que a de $189,3\mu\text{m}$. A molécula de $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$, utilizada como elemento ativo, mostrou que a maioria das linhas descobertas são muito fortes quando comparadas com as obtidas com outros lasers submilimétricos,

Em 1980, F.R. Petersen e outros (7) efetuaram as medidas das frequências das linhas até então descobertas. As linhas foram geradas na cavidade Fabry-Perot descrita

em (5). As frequências IVL, conhecidas aproximadamente pelas medidas dos comprimentos de onda, foram sintetizadas por dois lasers de CO_2 estabilizados por um klystron de banda X e misturadas com a radiação IVL num diodo de ponta W-Ni. A frequência de cada linha do $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$ foi determinada pelo centro da curva de ganho, determinado por duas extinções, à direita e à esquerda do sinal observado no analisador de espectro. A largura da curva de ganho oscilou entre 3 e 26 MHz e a relação S/N do batimento variou entre 10 e 40db. Os resultados estão na tabela IV.

As medidas de frequências feitas por esse método garantem uma alta precisão nas medidas: 5 partes de incerteza em 10^7 . Por isso mesmo, jogam um papel fundamental para a exatidão com que os comprimentos de onda são medidos. A tabela V faz uma comparação entre os comprimentos de onda comuns às referências (1, 4 e 5), indicando a última coluna a correção de pequenas discrepâncias entre eles. Essa última coluna indica os comprimentos de onda calculados a partir das frequências medidas em (7) com a precisão indicada, podendo, portanto, serem considerados valores definitivos. Com isso pode-se estabelecer definitivamente que a linha mais potente do $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$ mede $184,3\mu\text{m}$ e que alinha que em (1) foi medida $235,5\mu\text{m}$ e em (5) $236,5\mu\text{m}$ na realidade são duas linhas, uma de $236,59\mu\text{m}$ e outra de $236,60\mu\text{m}$. A linha bombeada pela 9R(22), que em (1) mediu $121,7\mu\text{m}$, em (4) mediu também $121,7\mu\text{m}$ e em (5) $122,4\mu\text{m}$, mede na realidade $122,4658\mu\text{m}$, o que permite distingui-la da linha de $122,4655\mu\text{m}$ bombeada pela 9P(8).

Frequencies of cw FIR Laser Lines

113

Table I. Summary of the CH_2F_2 frequency measurements.

CH_2F_2 Laser Line $\lambda(\mu\text{m})$	Measured Frequency (MHz) (Uncertainty: $\frac{\Delta\nu}{\nu} = \pm 5 \times 10^{-7}$) ^a	Vacuum Wavenumber (cm^{-1}) ^b	CH_2F_2 Pressure Pa(mTorr) ^c	CO_2 Pump Line (9.4 μm Band)
95.6	3 137 510.6	104.656 087	37(280)	R(12)
105.5	2 841 142.9	94.770 326	39(290)	P(16)
109.3	2 742 946.0	91.494 831	17(130)	P(24)
117.7	2 546 495.0	84.941 929	28(210)	R(20)
122.4655	2 447 974.6	81.655 645	17(130)	P(8)
122.4658	2 447 968.5	81.655 439	31(230)	R(22)'
134.0	2 237 296.4	74.631 512	31(230)	P(22)
135.3	2 216 263.5	73.926 593	17(130)	P(24)
158.5	1 891 274.3	63.086 120	15(110)	P(10)'
159.0	1 885 959.3	62.908 831	11(85)	P(20)
166.6	1 799 139.3	60.012 827	28(210)	R(20)
166.7	1 798 647.0	59.996 406	27(200)	R(22)'
184.3	1 626 602.6	54.257 623	13(100)	R(32)
191.8	1 562 655.9	52.124 591	27(200)	P(22)
193.9	1 546 083.4	51.571 792	9(70)	R(22)''
194.4	1 541 764.7	51.427 733	12(90)	R(12)
202.5	1 480 712.9	49.391 266	9(70)	R(6)
214.6	1 397 118.6	46.602 859	9(70)	R(34)
227.7	1 316 860.5	43.925 737	16(120)	P(18)
230.1	1 302 845.8	43.458 258	9(70)	R(42)
235.7	1 272 171.4	42.435 071	13(100)	R(32)
236.59	1 267 131.0	42.266 939	13(100)	R(6)
236.60	1 267 081.5	42.265 288	13(100)	R(6)
256.0	1 170 941.0	39.058 387	21(160)	P(24)
261.7	1 145 430.1	38.207 437	12(90)	P(34)
270.0	1 110 319.9	37.036 287	9(65)	R(22)''
272.3	1 100 806.7	36.718 958	10(75)	P(10)'
287.7	1 042 150.4	34.762 394	12(90)	R(34)
289.5	1 035 552.7	34.542 319	10(75)	P(4)
293.9	1 020 044.0	34.025 006	11(80)	P(20)
298.2	1 005 303.3	33.533 310	13(100)	R(36)'
326.4	918 417.0	30.635 092	11(80)	R(14)
355.1	844 185.9	28.159 009	16(120)	P(8)

TABELA IV: Medidas de frequências das linhas do $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$ efetuadas por F.R. Petersen e outros (7) em

1980

TABELA IV: Medidas de frequências das linhas do $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$ efetuadas por F.R.Petersen e outros (7) em 1980 (cont.)

387.0	784 806.0	26.178 312	13(100)	R(35)"
382.6	783 486.0	26.134 280	13(100)	P(10)"
394.7	759 543.3	25.335 638	10(75)	P(6)
418.3	716 743.3	23.907 982	11(80)	R(12)
435.0	689 255.1	22.991 074	9(65)	R(6)
464.4	645 530.9	21.532 594	9(70)	P(6)
503.1	595 941.7	19.878 475	5(40)	R(6)
511.4	586 167.4	19.552 438	9(70)	R(28)
541.0	554 159.0	18.484 755	9(65)	R(42)
567.5	528 239.2	17.620 164	9(70)	R(28)
588.0	509 827.2	17.006 005	8(60)	R(46)
642.6	466 530.5	15.561 783	7(50)	R(44)
657.2	456 139.1	15.215 162	9(70)	P(10)"
724.9	413 552.3	13.794 620	10(75)	P(4)
1 448.1	207 025.3	6.905 619	7(50)	R(44)

' and " indicate different CO_2 laser frequency offsets.

^aEstimated uncertainty in the reproducibility of the FIR laser frequency.

^bCalculated from the measured frequency with $c = 299\,792\,458$ m/s (7).

^cPressure at which each frequency was measured as determined by a capacitance manometer calibrated in Torr (1 Torr = 133.3 Pa).

TABELA V

Referência	(1) comp. em μm	(4) comp. em μm	(5) comp. em μm	valores cor- rigidos a par- tir da ref. (7)
Linha de bom- beio do laser de CO_2				
9R(34)	-- --	214,7 287,8	214,5 287,7	214,6 287,7
9R(32)	-- --	184,6 235,9	184,3 235,7	184,3 235,7
9R(28)	511,5	--	511,3	511,4
9R(22)	121,7 165,8	121,7 --	122,4 166,6	122,4658 166,7
9R(20)	117,0 165,9	117,6 165,9	117,7 166,6	117,7 166,6
9R(14)	326,1	--	326,5	326,4
9R(12)	95,1 198,5 417,0	-- -- --	95,5 194,5 418,1	95,6 194,4 418,3
9R(6)	201,8 235,5 432,4	-- -- --	202,5 236,5 434,9	202,5 236,59 e 236,60 435,0
9P(10)	-- --	158,5 272,6	158,5 272,2	158,5 272,3
9P(24)	-- -- --	135,6 256,4 109,4	135,3 255,9 109,3	135,3 260,0 109,3
9P(38)	--	261,2	261,7	261,7

Comparação entre os comprimentos de ondas comuns às referências (1), (4) e (5). A última coluna indica os comprimentos de onda calculados a partir das medidas de frequência da ref. (7).

Note-se que as medidas de comprimento de onda foram feitas com maior exatidão em (5).

Em 1982, J.C.Petersen e Duxbury (8), trabalhando com um laser de CO_2 selado, usando oxigênio isotopado como elemento ativo do $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, descobriram 37 linhas no $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$. O laser de bombeio chegou a produzir 10W de potência na região dos $9\mu\text{m}$ quando preenchido com gas novo com a seguinte constituição: 1,7Torr de $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ e 9,8Torr de uma pré-mistura de H_2 (1,9%) e N_2 (16,7%) balanceado com He. A cavidade utilizada foi uma do tipo Fabry-Perot de 1m de comprimento, que também foi usada como interferômetro de varredura para a medida dos comprimentos de onda, o que garantiu uma precisão de 5×10^{-3} . Os resultados estão indicados na tabela VI.

Como o laser de bombeio usa gas carbônico com oxigênio isotopado há um deslocamento das linhas de emissão em relação ao laser de CO_2 comum (9). Nesse caso, o modo de vibração ν_3 tem sua frequência fundamental em $1113,2\text{ cm}^{-1}$, que coincide com o ramo 9R do laser de $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$. O mesmo acontece com a vibração ν_9 , cuja frequência de $1090,1\text{ cm}^{-1}$, corresponde a um estiramento antissimétrico do grupo CF_2 . Nenhuma linha foi obtida com o laser de CO_2 com carbono isotopado $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$, o que não deixa de ser evidente, pois não há coincidência entre as frequências de emissão do laser de bombeio $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ (9) e as frequências de vibração da molécula de $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$.

Os autores fizeram pela primeira vez uma tentativa de designação de nove linhas do $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$, corresponden-

Table I. Observed submillimetre laser lines from CH₂F₂ pumped by the ¹²C¹⁸O₂.

CO ₂ pump line (a)	CH ₂ F ₂ laser line λ (μm)	Relative Polarization	CH ₂ F ₂ laser press. (m Torr)	CO ₂ pump power (watts)
9R(42)	142.9	11	70	3.0
	236.4	⊥	70	3.0
9R(40)	283.2*	⊥	75	5.5
	718.7*	11	75	5.5
9R(38)	261.6	11	70	6.0
9R(36)	298.4*	11	70	6.5
9R(34)	247.3	-	75	7.0
9R(30)	243.1*	11	75	7.0
9R(26)	193.2*	11	75	6.5
	268.0*	⊥	75	6.5
9R(22)	163.4*	11	70	7.5
	309.8*	⊥	70	7.5
9R(18)	284.8	11	75	7.0
	439.4	11	75	7.0
9R(14) ^	358.3*	11	80	8.0
9R(14) ^^	190.3	-	75	7.0
9R(8)	360.1	-	70	5.5
9R(6)	535.2	11	70	2.5
9P(4)	273.4*	⊥	50	5.0
	404.1*	11	50	5.0
9P(6)	237.0*	11	50	9.0
9P(8)	116.0	⊥	100	7.5
	166.8	11	100	7.5
8P(12)	134.9	⊥	70	7.0
	208.4	11	70	7.0
9P(14)	281.6*	11	100	6.5
	677.4	-	100	6.5
9P(16)	586.8*	11	80	6.0
	1090.7	⊥	80	6.0
9P(24)	289.6*	11	100	7.5
	154.6*	⊥	100	7.5
9P(26)	282.9	⊥	100	7.5
9P(28)	280.5	⊥	100	7.0
	153.1	11	100	7.0
9P(30)	126.4*	11	90	7.0
9P(38)	402.2	11	80	6.0
9P(40)	223.6	11	100	6.0

(a) ^ and ^^ indicate different CO₂ laser offsets

TABELA VI: Linhas do ¹²CH₂F₂ obtidas por J.C.Petersen e Duxbury (8) utilizando como meio ativo do laser de bombeio o ¹²C¹⁸O₂

do ao nível de vibração ν_9 . Esse trabalho é difícil, porque a molécula é assimétrica e além disso apresenta um forte acoplamento de Coriolis entre os níveis ν_3 e ν_9 (10).

Portanto, até agora foram descobertas 85 linhas do $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$, cuja distribuição por comprimentos de onda é a seguinte:

comprimentos de onda	número de linhas
entre 50 e 149 μm	12
150 249	28
250 349	19
350 449	11
450 549	5
550 649	4
650 749	4
> 1000 μm	2

Em relação ao composto simetricamente isotopado CD_2F_2 , Vasconcellos e outros (11), trabalhando pela primeira vez com o mesmo, descobriram 38 linhas em 1981. Os resultados estão na tabela VII. A cavidade utilizada é do tipo Fabry-Perot, bombeada por uma laser CO_2 convencional, que forneceu 35W de potência nas linhas mais fortes. A cavidade IVL consiste de um tubo de cobre de 1m de comprimento e 5cm de diâmetro, com dois espelhos côncavos de 2m de raio de curvatura em cada extremidade. O bombeio foi efetuado transversalmente, entrando a radiação sob um ângulo de 15° em relação ao eixo da cavidade. Esse tipo de

TABELA VII: Relação das linhas do CD_2F_2 obtidas por Vasconcellos e outros (11) em 1981

Table I. Summary of CD_2F_2 Laser Lines

CO ₂ Pump Line	CD ₂ F ₂ Laser Line λ(μm)	Relative Polarization	Pressure for Maximum Power Pa(mTorr)	FIR Output Power (mW)	CO ₂ Power (W)
R _{II} (34)	236.1		40(300)	0.07	15
	365.9		27(200)	0.02	15
R _{II} (10)	166.9	⊥	27(200)	0.03	19
	314.6		20(150)	0.02	19
P _{II} (8)'	192.8		33(250)	0.02	19
P _{II} (8)"	286.4		20(150)	0.01	16
P _{II} (10)	233.7		27(200)	0.005	21
P _{II} (18)	267.8	⊥	27(200)	0.03	25
P _{II} (20)	417.2		20(150)	0.05	26
P _{II} (28)'	497.7		27(200)	0.004	24
P _{II} (28)"	203.3 ^C		14(100)	0.03	21
	219.6 ^C	⊥	14(100)	0.1	21
	465.5 ^C		20(150)	0.05	21
P _{II} (30)'	280.5	⊥	16(120)	0.1	24
P _{II} (30)"	593.3		27(200)	0.006	24
	1 714.1		27(200)	0.005	24
P _{II} (34)	331.0		17(130)	0.006	23
P _{II} (40)	317.1		20(150)	0.5	18
	323.2		24(180)	0.4	18
P _{II} (42)	249.8 ^C	⊥	20(150)	0.03	14
	488.3	⊥	20(150)	0.1	14
P _{II} (44)	342.1		27(200)	0.02	11
R _I (48)	303.8 ^C		20(150)	0.07	12
R _I (44)	320.6		27(200)	0.3	4.5
R _I (42)'	192 ^C		27(200)	0.07	12
R _I (42)"	456.2 ^C		27(200)	0.4	12
R _I (38)	207.8		40(300)	1.5	22
	218.3		20(150)	0.3	22
R _I (36)'	120.5		47(350)	0.002	23
R _I (36)"	214.7		33(250)	0.003	26
R _I (34)'	189.8		40(300)	10 ^b	12
R _I (34)"	352.9	⊥	40(300)	0.4	30
R _I (26)'	274.8	⊥	27(200)	0.1	33
R _I (26)"	489.2		27(200)	0.3	33
R _I (24)	500.6		27(200)	1.3	31
R _I (22)	249.4	⊥	13(100)	0.03	31
R _I (20)	139.3		40(300)	0.2	16
	229.1		27(200)	0.02	26
R _I (18)'	150.4		53(400)	0.04	35
R _I (18)"	318.6 ^C	⊥	40(300)	0.03	28
R _I (16)	248.1		40(300)	0.1	30
R _I (14)	187.8	⊥	47(350)	1.0	34
	367.4		27(200)	0.2	34
R _I (8)	393.0 ^C		53(400)	0.001	35
P _I (22)'	378.9	⊥	20(150)	0.3	35
P _I (22)"	643.5		20(150)	0.03	35
P _I (32)	440.9		20(150)	0.007	30

a. ' and " indicate different CO₂ laser frequency offsets.

b. The conversion efficiency $\left(CE = \frac{P_{FIR}}{P_{CO_2}} \times \frac{v_{CO_2}}{v_{FIR}} \right)$ of this line relative to the 184.3 μm line of CH₂F₂ pumped with the R_I(32) line of CO₂ (and using the same FIR laser) is 0.5, and with respect to the 118.8 μm line of CH₃OH pumped with P_{II}(36) is 4.6.

bombeio minimiza as instabilidades do laser de CO_2 provocadas pelo "feedback" da radiação de bombeio a partir da cavidade IVL. A radiação IVL foi retirada da cavidade através de um espelho de cobre, de posição variável, chanfrado em 45° em relação ao eixo da cavidade. Observe-se que a linha de $189,8 \mu\text{m}$, bombeada pela 9R(34), apresentou uma eficiência de conversão que é metade da eficiência da linha $184,3 \mu\text{m}$ do $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$, bombeada pela 9P(32), e 4,9 vezes maior do que a linha de $118,8 \mu\text{m}$ do CH_3OH , bombeada pela 9P(36). Concluem os autores que o CD_2F_2 é um dos elementos ativos mais eficientes para a ação laser contínuo no IVL até aquela data.

Em 1982, Tobin e outros (12) descobriram 10 novas linhas no CD_2F_2 , utilizando como laser de bombeio um CO_2 guia de ondas excitado por radiofrequência, de fabricação comercial (Laakman Electro-Optics modelo RF-4400). O sistema é bem compacto e isso é altamente desejável na medida em que pode permitir aplicações de laser IVL fora do ambiente do laboratório. Quando preenchido por gas novo, pode produzir de 6 a 7 W de potência nas linhas mais fortes. O laser foi selado a uma pressão de 115 Torr, que é aproximadamente 5 vezes maior do que os lasers convencionais, o que garantiu uma largura da banda de emissão calculada em 1700 MHz. A cavidade IVL é também guia de ondas, metálico, de 90cm de comprimento e 2,54cm de diâmetro. A radiação de entrada penetra por um orifício de 1,5mm e a IVL sai por um de 3,5mm. Os resultados estão indicados na tabela VIII. Consideram os autores que o fato de serem

TABELA VIII: Relação das linhas do CD_2F_2 observadas por Tobin e outros (12)

TABLE V
 CD_2F_2 LASER RESULTS FOR WAVEGUIDE PUMP LASER

CO ₂ Pump Line	λ SMMW (Meas.) ± 0.2 percent (μ m)	IR Freq. Offset ^a ± 6 MHz	IR Abs. Strength ^b	Pump Power into SMMW Cavity (W)	Rel. SMMW Strength ^c	Ref.
9P30	1714.	—	—	1.2	4	16
10R14	980.1	+52	M	2.5	1	new
10R16	202.3	-50	S	2.5	7	new
	446.1	-100	S	2.2	3	new
	816.1	same			6	new
10R18	491.8	—	—	1.4	10	new
	414.8	+85	S		10	new
	718.9	same			10	new
10R20	644.5	-60	W	2.5	14	new
10R22	249.4	-68	S	2.2	13	16
	582.8	+97	M	2.1	15	new
10R24	500.6	-17	M	2.5	380	16
10R26	274.8	+18	W	2.5	8	16
10R28	548.7	-103	S	2.1	140	new
10R34	189.8	+16	M	1.5	150	16
10R38	207.8	+9	S	0.8	25	16

^aRelative to CO₂ line center.

^bQualitative strength of IR absorption relative to nearby lines as observed with a particular diode laser mode; S—strong, M—medium, W—weak.

^cCD₂F₂ pressure ≈ 50 mtorr; relative strength of 100 ≈ 0.5 mW Scientech meter reading.

observadas 16 linhas, seis já tinham sido descobertas em (11), com uma potência de bombeio de 2,5W, demonstra a excepcional natureza do gas. Não foi feita uma tentativa de designação das linhas, devido à complicada natureza do espectro na região dos 10 μm .

Portanto, foram descobertas ao todo 48 linhas da molécula de CD_2F_2 assim distribuídas:

comprimentos de onda	número de linhas
entre 50 μm e 149 μm	2
150 249,4	14
250 349	9
350 449	9
450 549	6
550 649	4
650 749	1
750 849	1
850 949	0
950 1049	0
> 1050 μm	1

Se computarmos as linhas do $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$ e do CD_2F_2 encontramos a seguinte distribuição:

comprimento de onda	número de linhas
entre $50 \mu\text{m}$ e $149 \mu\text{m}$	14
150 249,9	42
250 349	28
350 449	20
450 549	11
550 649	8
650 749	5
750 849	1
850 949	0
950 1049	1
$> 1049 \mu\text{m}$	2

b. Laser de $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$

A molécula de $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$ foi estudada pela primeira vez como elemento ativo de laser IVL no presente trabalho. Os resultados estão indicados na tabela IX, onde se verifica que 71 linhas foram observadas. Nessa tabela, a primeira coluna indica a linha do laser de CO_2 que foi utilizada para se bombear o laser no IVL. Na segunda coluna estão designados os correspondentes comprimentos de onda medidos das linhas IVL. Na terceira coluna, estão os valores dos sinais observados no osciloscópio ou calculados por extrapolação, depois da linha ter sido otimizada. Esses valores oferecem uma indicação sobre as intensidades das linhas observadas e os valores relativos de umas em relação a outras. A quarta coluna indica a pressão do gas em mT e entre parêntesis em Pa. A pressão indicada é a que corres-

TABELA IX: RELAÇÃO DAS LINHAS DO $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$ OBSERVADAS NO PRESENTE TRABALHO

linha CO_2 de bombeio	linha IVL medida (μm)	senal IVL no osc. (V)	pressão mT (p_a)	polarização relativa	potência do laser de CO_2 (W)	frequência calculada $\times 10^3$ (MHz)	número de onda espec-troscópico (cm^{-1})
9R(44)	135,0	0,25	80(11)		3,7	2.221	74,07
	641,9*	3,8	--		2,5	467,0	15,58
9R(42)	230,4	2,6	80(11)		6,5	1.301	43,40
9R(40)	306,5	120	90(12)		6,5	978,1	32,63
	478,7	205	90(12)	⊥	6,5	626,3	20,89
	615,1	--	140(19)		5,5	487,4	16,26
9R(38)	300,2	58	120(16)		9,5	998,6	33,31
9R(36)	306,8	40	120(16)		10	977,2	32,60
9R(34)	214,8*	52	170(23)	⊥	9,5	1.396	46,56
	368,9	--	180(24)	⊥	8	812,7	27,11
	497,7	--	110(15)	⊥	8	602,4	20,09
9R(32)	183,8*	5,2	190(25)	⊥	10	1.636	54,41
9R(30)	391,2	110	120(16)		9	766,3	25,56
	902,4	--	110(15)	⊥	9	332,2	11,08
9R(26)	248,4	--	120(16)		10	1.207	40,26
9R(24)	267,0	22	140(19)		11	1.123	37,45
9R(22)	358,9	7	120(16)		12,5	835,3	27,86
	691,2	6,5	150(20)	⊥	11,5	433,7	14,47
9R(20)	194,9	13	130(17)		11,5	1.538	51,31
	357,3	6	80(11)		11,5	839,1	28,00
	570,7	4,5	100(13)		11,5	525,9	17,52
9R(18)	238,2	0,6	190(25)		12	1.259	41,98
9R(16)	894,6	--	60(8)		15	335,1	11,18
	344,1	170	100(13)	⊥	9,5	871,2	29,06
9R(14)	105,9	0,2	150(20)		--	2.831	94,43
9R(12)	317,9	72	140(19)	⊥	13	943,0	31,46
	738,8	18	110(15)		12	405,8	13,54

TABELA IX (cont.)

linha CO ₂ de bombeio	linha IVL medida (μm)	sinal IVL no osc. (V)	pressão mT(p _a)	polarização relativa	potência do laser de CO ₂ (W)	frequência calculada x 10 ³ (MHz)	número de onda espectroscópico (cm ⁻¹)
9R(10)	377,6	1,5	50(7)	⊥	9,5	793,9	26,48
	936,4	10,5	80(11)			9,5	320,2
9R(8)	1082,0	15,5	60(8)	⊥	9,5	277,1	9,242
	312,0	19	100(13)	⊥	--	960,9	32,05
	619,8	14,5	100(13)		--	483,7	16,13
9R(6)	237,0*	150	160(21)		12	1.265	42,19
	550,1	16,5	80(11)		12	545,0	18,18
9R(4)	164,4	8,5	105(14)		10,5	1.824	60,83
	936,0	0,6	50(7)		11	320,3	10,68
9P(4)	254,6	13	180(24)		10	1.176	39,28
	289,4*	59	180(24)		10	1.036	34,55
	415,0	3,6	120(16)		9,5	722,5	24,10
	670,7	6	50(7)		9,5	447,0	14,91
9P(6)	395,6*	82	180(24)		10	757,8	25,28
9P(8)	354,9*	72	80(11)		11,5	844,7	28,18
	532,7	--	110(15)	⊥	11,5	562,8	18,79
9P(10)	158,7*	78	120(16)		18	1.889	63,01
9P(12)	165,0	29	150(20)	⊥	13,5	1.817	60,61
9P(14)	454,7	20	110(15)		14,5	659,3	21,99
	495,9	26,5	90(12)		14,5	604,5	20,17
	1242,2	9	120(16)	⊥	14,5	241,3	8,050
	200,6	25	180(24)	⊥	14,5	1.495	49,85
9P(16)	361,3	30	190(25)		14,5	829,8	27,68
	496,1	110	60(8)		14,5	604,3	20,16
	228,2*	50	120(16)	⊥	14,5	1.314	43,82
9P(18)	227,5	25	100(13)		14,5	1.318	43,96

TABELA IX (cont.)

linha CO ₂ de bombeio	linha IVL medida (μm)	sinhal IVL no osc. (V)	pressão mT (p _a)	polarização relativa	potência do laser de CO ₂ (W)	frequência calculada x10 ³ (MHz)	número de onda espec-troscópico (cm ⁻¹)
9P(20)	197,5	34	120(16)	⊥	--	1.518	50,63
9P(22)	194,9	--	160(21)		--	1.538	51,31
	279,3	130	100(13)	⊥	--	1.073	35,80
9P(24)	317,8	60	100(13)		--	943,3	31,97
9P(26)	279,2	0,7	90(12)		--	1.093	36,45
	637,9	--	90(12)	⊥	--	470,3	15,68
9P(28)	184,5	9,6	130(17)	⊥	--	1.625	54,20
	739,8	--	190(25)		--	405,3	13,52
9P(32)	1223,8	7,4	150(20)		17,5	245,0	8,171
9P(34)	178,8	0,5	220(29)		--	1.677	55,93
9P(36)	333,1	--	180(24)		--	900,0	30,02
9P(38)	185,7	--	120(16)		--	1.614	53,85
9P(44)	111,5	--	210(28)		--	2.689	89,69
10R(38)	299,8	5	120(16)		--	1.000	33,37
10R(20)	182,8	0,5	80(11)	⊥	18	1.640	54,71
10R(18)	206,6	0,3	40(5)		17,5	1.451	48,40
	435,6	1,5	60(8)	⊥	19	688,2	22,96
10R(4)	301,1	5	110(15)	⊥	13,5	995,7	33,21

(*) Em relação a essas linhas, ver discussão no texto.

ponde ao máximo sinal no osciloscópio. A quinta coluna mostra a polarização da linha IVL, em relação à do laser de CO_2 e na sexta, a potência de bombeio do laser de CO_2 . A sétima coluna mostra a frequência calculada a partir do comprimento de onda medido. A fórmula usada foi $\lambda = c/\nu$, adotando-se para valor de $c = 2,9979246 \times 10^8 \text{ m/s}$ (7); os resultados estão em MHz. A oitava coluna mostra o número de onda espectroscópico (13), $k = 1/\lambda$, que indica o número de comprimentos de onda por unidade de comprimento (cm). Os valores foram calculadas a partir dos comprimentos de onda medidos.

Como se pode observar, no ramo 9R conseguimos emissão IVL em todas as linhas de bombeio, desde a 9R(44) até a 9R(4), com exceção da 9R(28). Na verdade oscilou uma linha na 9R(28), mas extremamente fraca e instável, de modo a não se conseguir efetuar a medida de seu comprimento de onda, o que indica a sua provável oscilação no limiar. As linhas 9R(24), 9R(16), 9R(10) e 9R(4), que não geraram linhas no $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$, produziram oito novas linhas no $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$. Em relação ao composto simetricamente isotopado CD_2F_2 , obteve-se emissão com os bombeios da 9R(10), que produziu uma linha e com a 9R(34), que gerou duas linhas. No caso do $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$, obtivemos três linhas novas com o bombeio da 9R(10) e duas linhas novas com a 9R(34). Não conseguimos obter novas linhas com o bombeio da 9R(46), isto é, num dos extremos do ramo, entretanto, no outro extremo obtivemos duas novas linhas com o bombeio da 9R(4). Ao todo, fo

ram obtidas seguramente 32 novas linhas nesse ramo.

Em relação ao ramo 9P, obteve-se emissão desde a linha 9P(4) até a 9P(44), com exceção da 9P(40) e 9P(42). No que se refere à 9P(40), o $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$ emitiu uma linha e o CD_2F_2 produziu duas linhas, tendo gerado também uma linha com o bombeio da 9P(42). Entretanto, não houve emissão do $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$ nas linhas 9P(32), 9P(34) e 9P(36), como também na 9P(42) e 9P(44), enquanto o $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$ emitiu quatro linhas quando bombeado pelas três primeiras linhas citadas. O CD_2F_2 emitiu uma linha quando excitado pela 9P(34), duas linhas quando excitado pela 9P(40) e uma linha quando bombeado pela 9P(44). Ao todo conseguimos obter 25 novas linhas no ramo 9P.

Em relação ao ramo 10R obtivemos cinco linhas, o que vem a demonstrar que seguramente o $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$ em um modo de vibração cuja frequência coincide com o ramo 10R do laser de CO_2 , isto é, entre 28832026 e 29855872 MHz. Note-se que não há nenhum modo fundamental do $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$ cuja frequência de vibração se encontre nesse intervalo e em geral na região dos $10\mu\text{m}$, o que explica o fato de não se obter nenhuma linha laser do $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$ nessa região.

Na tabela IX existem 9 linhas cujos valores são muito próximos de linhas do $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$. São linhas que têm a mesma linha de bombeio e a mesma polarização. Na tabela X efetuamos uma comparação entre os valores medidos do $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$ com os do $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$, sendo estes corrigidos a partir da medida de frequências (7). Na última coluna estão indicadas as diferenças percentuais entre esses valores. O

TABELA X: Comparação entre os valores das 9 linhas do $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$ com os valores próximos das linhas do $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$.
Maiores esclarecimentos estão no texto.

Linha de bombeio	polari- zação	linha obser- vada no $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$ (μm)	linha corres- pondente da ref.(7)	diferen- ça per- centual (%)
9R(44)		641,9	642,6	0,11
9R(34)	⊥	214,8	214,6	-0,09
9R(32)	⊥	183,8	184,3	-0,27
9R(6)		237,0	236,59 ou 236,60	-0,173 -0,169
9P(4)		289,4	289,5	0,03
9P(6)		395,6	394,7	-0,23
9P(8)		354,9	355,1	0,06
9P(10)		158,7	158,5	-0,13
9P(18)	⊥	228,2	227,7	-0,22

problema que se coloca é verificar se essas linhas são realmente novas ou não. Observe-se que existem duas linhas bem próximas bombeadas pela 9R(42): a de $230,4 \mu\text{m}$ emitida pelo $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$ e a de $230,1 \mu\text{m}$ emitida pelo $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$. Entretanto, pode-se afirmar seguramente que são linhas distintas, pois as polarizações relativas são diferentes. O mesmo acontece com as linhas de $227,5 \mu\text{m}$ gerada pelo $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$ e a de $227,7 \mu\text{m}$ emitida pelo $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$, ambas bombeadas pela 9P(18). No que se refere às linhas da tabela X, pode-se tentar procurar uma resposta na estrutura da banda de absorção da radiação infravermelha. Como sabemos, essa estrutura depende em grande parte dos valores relativos dos momentos de inércia. Se compararmos os valores dos momentos de inércia do eixo menor com o do eixo intermediário $\rho = I_a/I_b = B/A$, encontramos para o $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$ o valor 0,216 e para o $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$ o valor 0,222. Como se percebe, esses valores são muito próximos um do outro. Somente para efeito de comparação, pode-se verificar que Herzberg (14) reproduz um trabalho de Dennison em que este calculou os níveis energéticos de uma molécula plana, para dez valores diferentes das razões $\rho = B/A = I_a/I_b = 0,1; 0,2; 0,3; \dots \dots 1,0$. Nesses cálculos supõe-se que $I_a + I_b = I_c$ e além disso que $A' = A''; B' = B''$ e $C' = C''$, ou seja, as constantes rotacionais dos estados inicial e excitado são iguais. Os cálculos foram feitos para $J = 0, 1, 2, 3, 4$ e os resultados estão indicados na fig. 2, para bandas do tipo A, e na fig. 3 para bandas do tipo B. As linhas correspondentes para os 10 casos estão conectadas por curvas

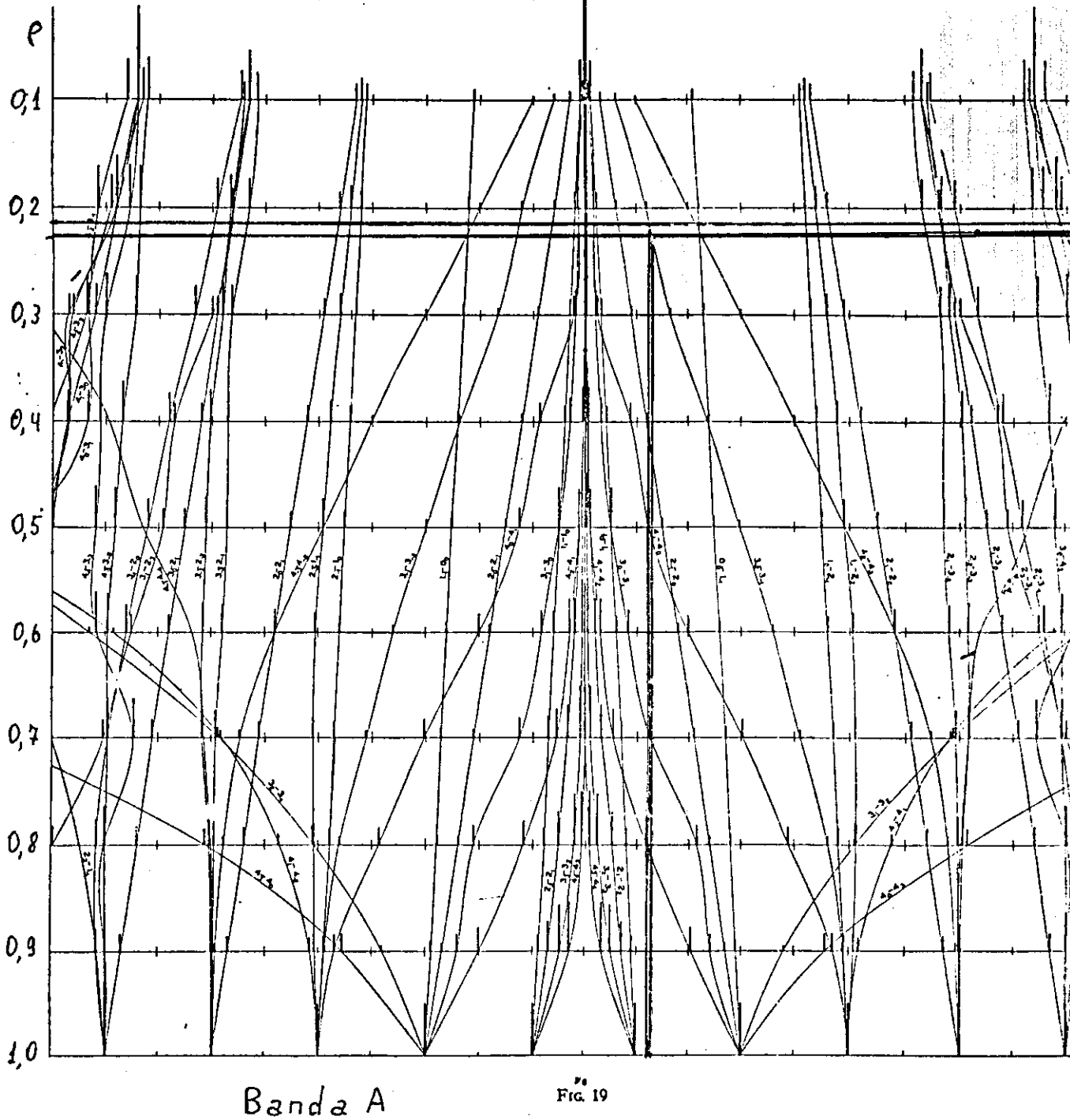


Fig. 2 - Bandas do tipo A para diferentes valores de $\rho = B/A$ de uma molécula plana. As linhas para diferentes valores de ρ estão conectadas por curvas nas quais as transições estão indicadas. A figura é do artigo original de Dennison in Rev. Mod. Phys., 3, 280 (1931)

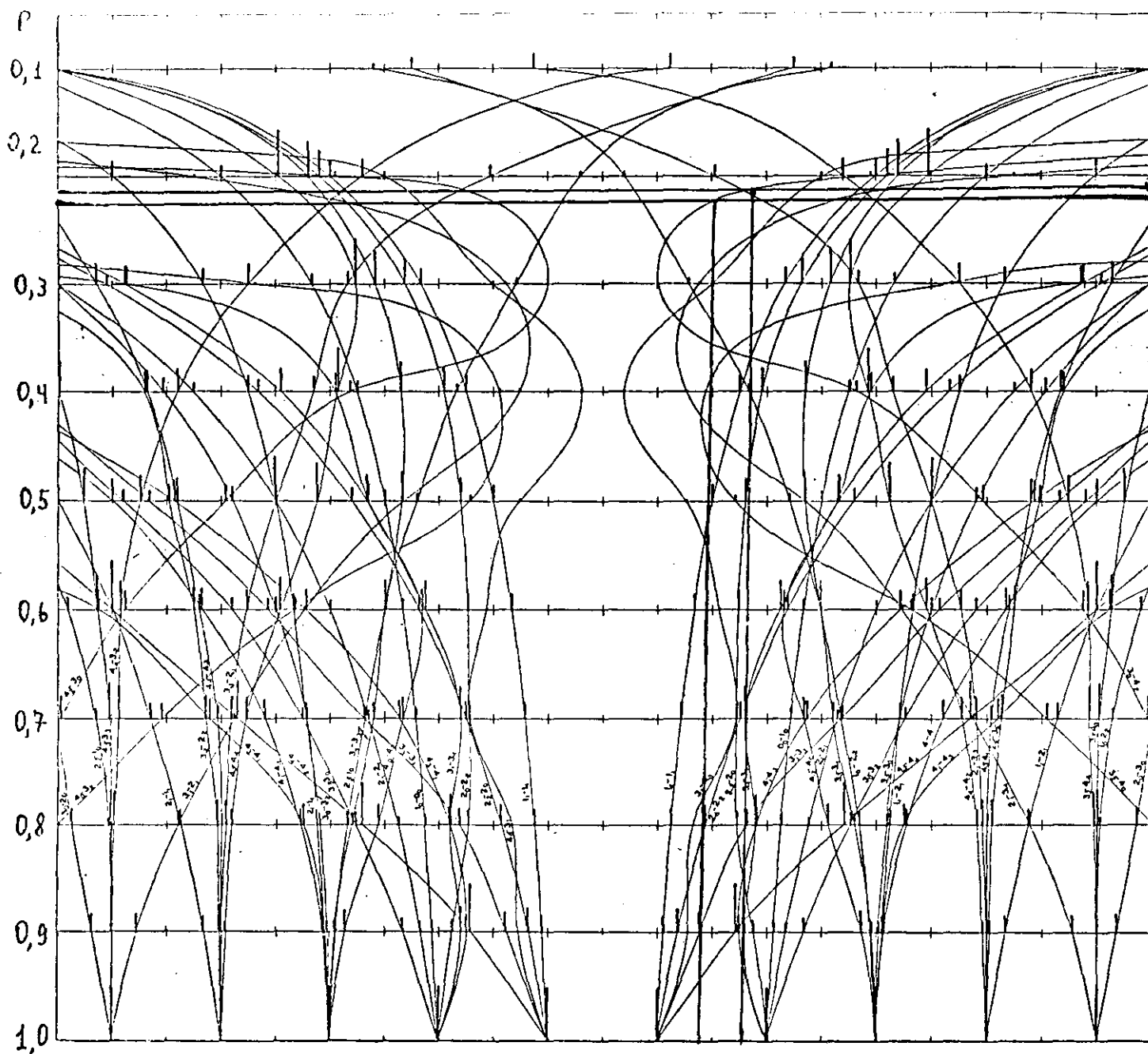


FIG. 20

Fig. 3 - Bandas do tipo B para diferentes valores de ρ de uma molécula plana. A figura é do artigo original de Dennison.

sobre as quais estão indicadas as transições. Acrescentamos duas linhas horizontais entre as ordenadas 0,2 e 0,3, representando duas moléculas que tenham $\rho_1 = 0,222$ e $\rho_2 = 0,216$. Note-se que para as bandas do tipo A, as frequências de absorção, ou de possível emissão, estão muito próximas umas das outras para a mesma transição e, nas bandas de tipo B essas frequências estão mais separadas. O que poderia distinguir uma frequência da outra seria a precisão com que as medidas fossem efetuadas, ou seja, o poder de resolução do sistema de diagnóstico.

Como não se dispõe de nenhum estudo desse tipo para moléculas do grupo pontual C_{2v} com cinco átomos e altos valores de J, o que representaria um trabalho bastante difícil e extremamente complicado, seria prematuro dizer se as linhas da tabela IX são realmente novas ou não. Observe-se também que a existência de contaminação da amostra de $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$ por $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$ não deve ser excluída, apesar de que trabalhamos com um gas contendo 99% de ^{13}C , por indicação do fabricante (Isotope Labeling Corporation, Whippany, N.J. 07981, USA). Uma decisão definitiva somente poderá ser tomada com medidas precisas de frequências, que também podem ser usadas para corrigir pequenas discrepâncias nas medidas dos outros comprimentos de onda. Portanto, não vamos contar as linhas da tabela X como novas, até dispor de dados suficientes que realmente nos permitam distinguí-las das linhas do $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$.

Portanto, são 62 linhas observadas pela primeira vez, assim distribuídas por comprimentos de onda:

comprimentos de onda		número de linhas
entre	$50 \mu\text{m}$ e $149 \mu\text{m}$	3
	150 249	16
	250 349	14
	350 449	7
	450 549	6
	550 649	5
	650 749	4
	750 849	0
	850 949	4
	950 1049	0
	$> 1049 \mu\text{m}$	3

Se computarmos as 85 linhas do $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$ com as 62 linhas descobertas no $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$ obtemos ao todo 147 linhas emitidas pelas duas moléculas. Portanto, há um aumento de 73% das linhas, cuja distribuição é a seguinte:

comprimento de onda	n ^o total de linhas		aumento percentual devido ao descobrimento de novas linhas
	do $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$	e $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$	
entre $50 \mu\text{m}$ e $149 \mu\text{m}$	15	15	25%
150 249	44	44	57%
250 349	33	33	74%
350 449	18	18	64%
450 549	11	11	120%
550 649	9	9	125%
650 749	8	8	100%
850 949	4	4	--
$> 1049 \mu\text{m}$	5	5	150%

Como se pode notar, há um aumento da porcentagem das novas linhas para comprimentos de onda maiores. O gráfico comparativo está na fig. 4

Se computarmos as 48 linhas do CD_2F_2 com as 62 linhas descobertas no $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$, obtemos ao todo 110 linhas emitidas pelas duas moléculas. Portanto, há um aumento de 129% das linhas, cuja distribuição é a seguinte:

Comprimento de onda	n ^o total de linhas do CD_2F_2 e $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$	aumento percentual devido ao descobri- mento de novas li- nhas
entre $50\mu\text{m}$ e $149\mu\text{m}$	5	150%
150	249,9	30
250	349	23
350	449	16
450	549	12
550	649	9
650	749	5
750	849	1
850	949	4
950	1049	1
$>1049\mu\text{m}$	4	300%

O gráfico comparativo das linhas de CD_2F_2 com as do $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$ e os respectivos aumentos percentuais, está na fig. 5.

Se computarmos as 85 linhas do $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$ mais as 48 linhas do CD_2F_2 , obtemos um total de 133 linhas, que com as 62 linhas descobertas do $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$ formam um todo de 195 linhas. Portanto, há um aumento de 47% das linhas, cuja distribuição é a seguinte:

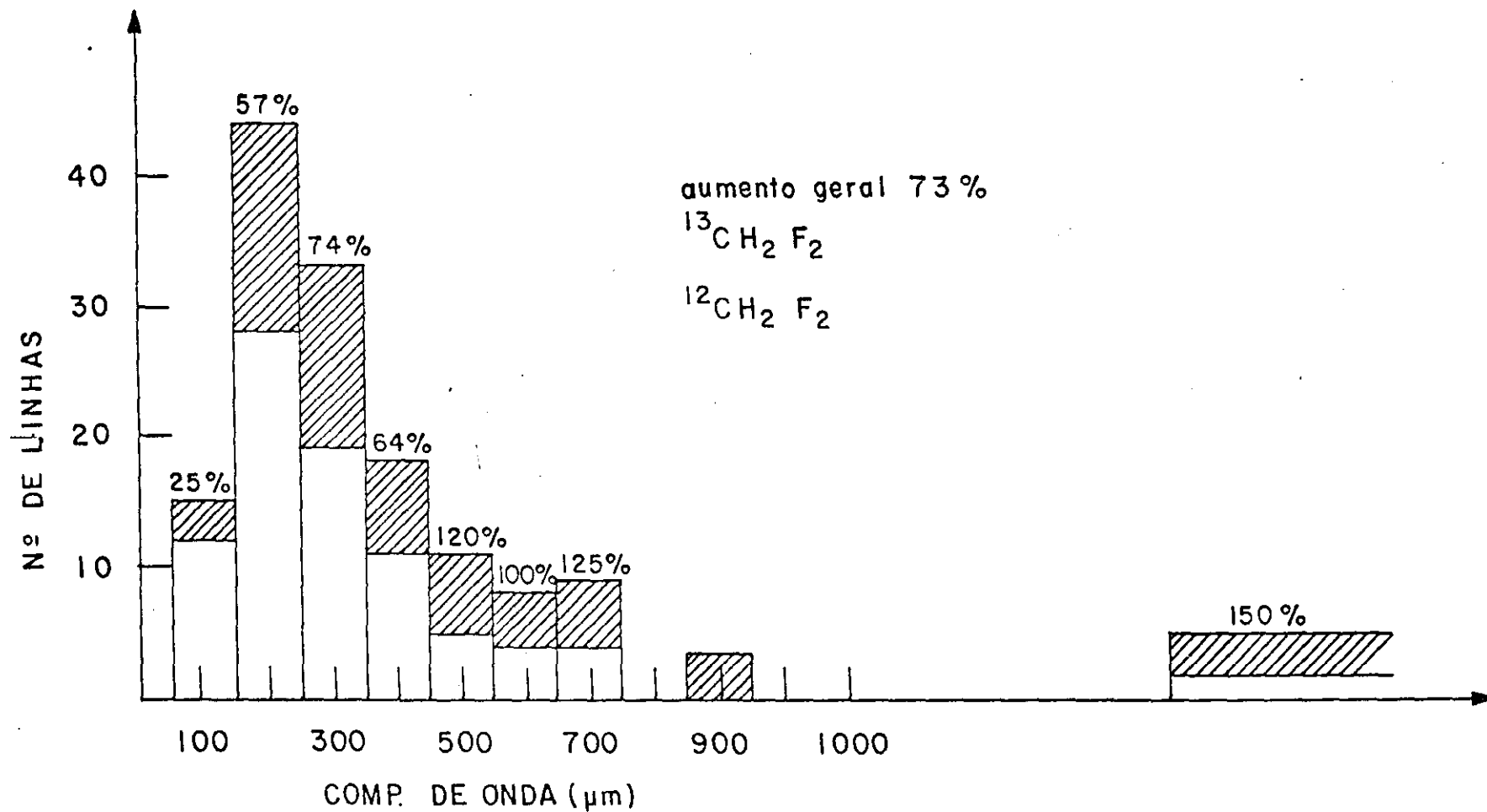


Fig. 4 - Gráfico da distribuição de linhas do $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$ e do $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$. As partes hachuradas correspondem ao número de novas linhas do $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$, com o respectivo aumento percentual para cada intervalo de comprimento de onda.

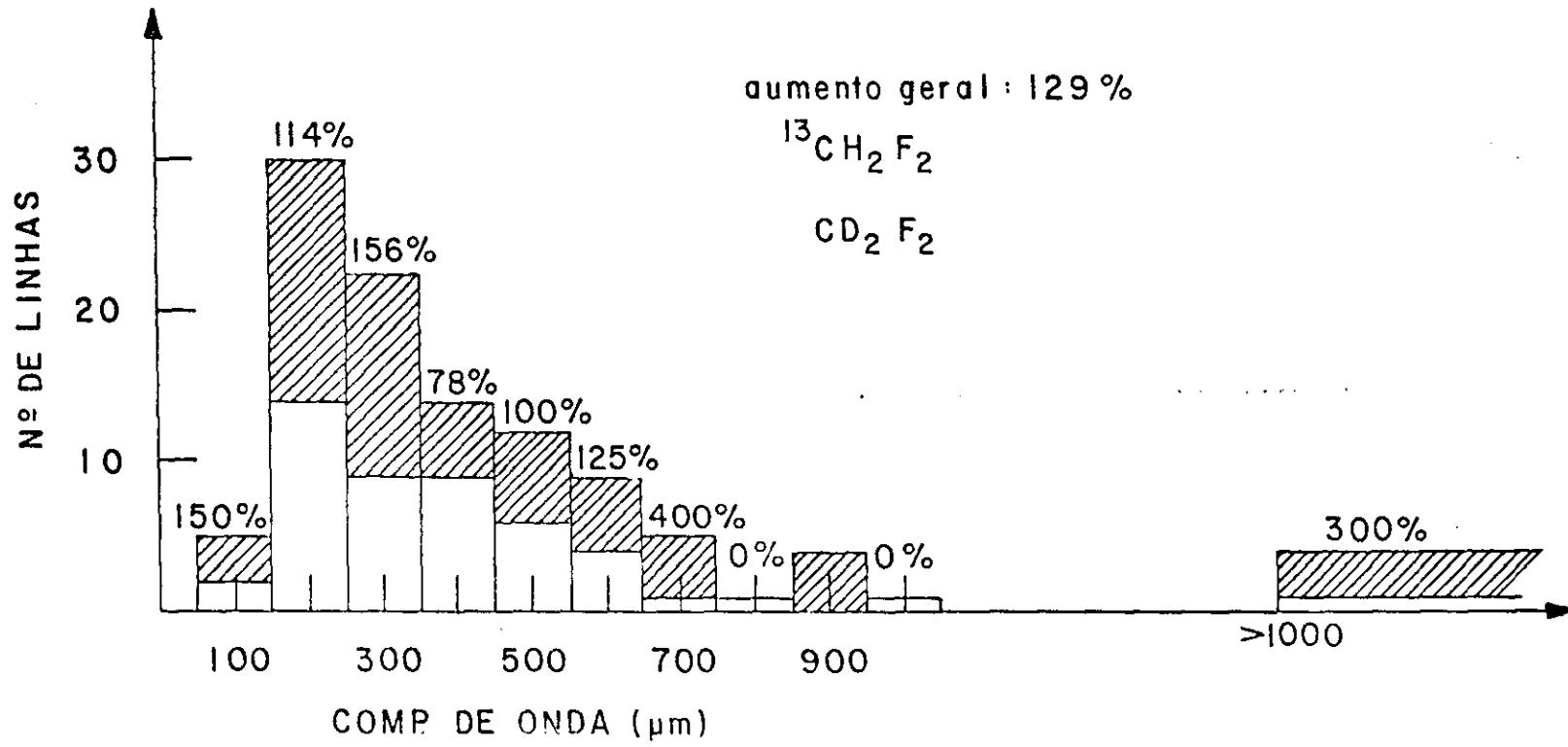


Fig. 5 - Gráfico comparativo da distribuição de linhas do CD_2F_2 e $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$

comprimento de onda	n ^o total de linhas das três moléculas	aumento percentual devido ao descobri- mento de novas li- nhas
entre 50 μm e 149 μm	17	21%
150	249,9	58
250	349	42
350	449	27
450	549	17
550	649	13
650	749	9
750	849	1
850	949	4
950	1049	1
> 1049 μm	5	150% (v. fig.6)

Em relação às intensidades das linhas faremos tam-
bém uma breve comparação entre os trabalhos publicados. Em
duas publicações foram feitas medidas de potência absoluta:
a de Danielewicz e outros (4) (tabela II) e na de Vascon-
cellos e outros (11) (tabela VII). Como se percebe, a di-
ferença entre as potências medidas de um trabalho e de ou-
tro é bem grande, apesar de serem utilizadas moléculas di-
ferentes: em (4) foi o $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$ e em (11) o $^{12}\text{CD}_2\text{F}_2$. No tra-
balho (4), os valores das potências da radiação IVL foi
multiplicado por um fator de 1,8, o que corresponde, se-
gundo os autores, à potência real da oscilação laser obti-
da, desde que 80% da radiação é absorvida pelo detetor ca-
lorimétrico e 70% é transmitida pela janela de quartzo de
saída. Os valores das potências medidas estão indicados
entre parêntesis na tabela II.

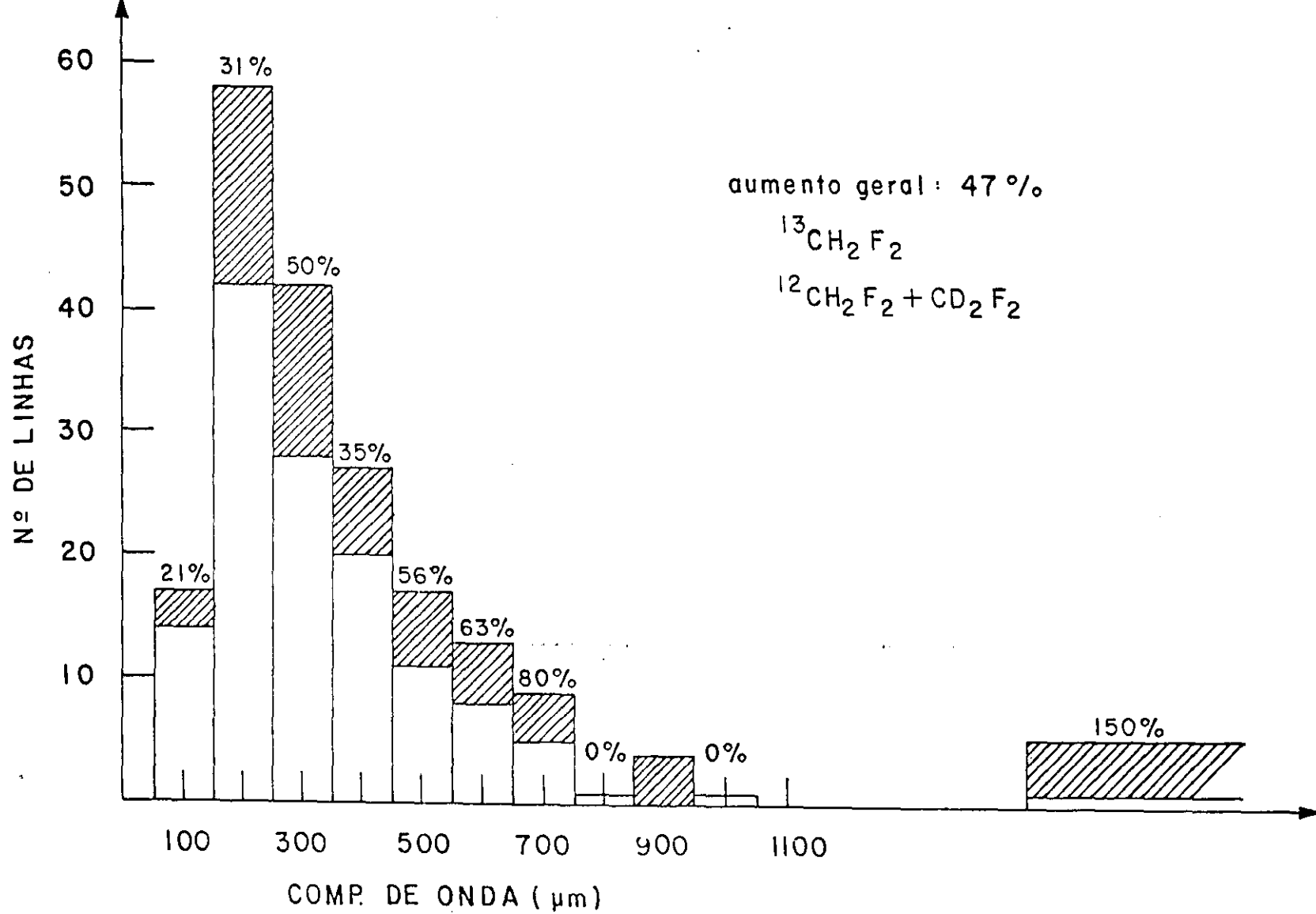


Fig. 6 - Gráfico comparativo da distribuição de linhas das três moléculas

No trabalho de Tobin e outros (12) (tabela VIII) in dica-se os valores relativos das "strength" da radiação submilimétrica do CD_2F_2 . Os autores estabelecem a seguinte relação: "strength" de 100 aproximadamente 0,5mW, a partir da indicação do medidor de potência. Dessa maneira podemos calcular os valores aproximados das potências emi tidas do CD_2F_2 e compará-los com os resultados de Vasconcellos e outros (11) (ver tabela XI). Efetuamos uma compa ração da eficiência quântica dos dois sistemas, desde que dispúnhamos dos dados suficientes para tanto. Os resulta dos estão também na tabela XI. Como se pode verificar, a eficiência quântica em (12) chega a ser uma ordem superior do que em (11). Esse fato se pode atribuir às diferentes cavidades utilizadas, que em (12) é guia de ondas e em (11) Fabry-Perot. Note-se também que existem certas discre pância entre as potências indicadas; enquanto que a linha de 189,8 μm em (11) registrou uma potência de 10mW, em (12)

o detetor Golay. Assim, no trabalho de Petersen e Duxbury (8) (tabela VI), as linhas indicadas com um asterisco fo ram estimadas pelos autores, baseados nas especificações da célula Golay por indicação do fabricante, como tendo potências entre 1 e 10 mW. Das 37 linhas observadas, 17 estão nesse caso, ou seja, 46%.

Danielewicz e Weiss (1) (tabela I) classificaram as linhas obtidas em muito fortes (VS), fortes(S), médias

TABELA XI: Comparação entre as eficiências quânticas dos sistemas utilizados nas referências (11) e (12)

linha de bombeio	linha IVL (μm)	pot. do laser IVL (mW)		pot. do laser de CO_2 (W)		eficiência quant. (%)	
		ref.(11)	ref.(12)	ref.(11)	ref.(12)	ref.(11)	ref.(12)
9R(22)	249,4	0,03	0,07	31	2,2	$4,7 \times 10^{-5}$	$1,6 \times 10^{-4}$
10R(24)	500,6	1,3	1,9	31	2,5	$4,1 \times 10^{-3}$	$7,3 \times 10^{-2}$
10R(26)	274,8	0,1	0,04	33	2,5	$1,6 \times 10^{-4}$	$8,7 \times 10^{-4}$
10R(34)	189,8	10	0,8	30	1,5	$1,3 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-2}$
10R(38)	207,8	1,5	0,1	22	0,8	$2,8 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-3}$
9P(30)	1714,1	0,005	0,02	24	1,2	$7,1 \times 10^{-5}$	$6,1 \times 10^{-3}$

(M) e fracas (W), sem indicar, entretanto, qual o critério adotado para essa classificação. Nesse trabalho verificase que, das 12 linhas obtidas, 5 são consideradas fortes ou muito fortes, ou seja, 42%

No trabalho de Scalabrin e Evenson (5) (tabela III) foram indicadas as intensidades relativas das linhas, a partir das indicações do detetor Golay.

A tabela XII faz uma comparação entre os trabalhos (1), (4) e (5), cada qual com o seu critério de indicação da intensidade da radiação IVL. Como se pode verificar, existem certas discrepâncias em relação às potências medidas. Esse fato, num caso geral, pode-se atribuir a uma série de fatores tais como: tipo de cavidade IVL utilizada, características do laser de bombeio, sistema de acoplamento para introduzir a radiação IV na cavidade IVL, sistema de acoplamento de saída da radiação IVL, estabilidade geral do sistema no momento em que se efetua a medida.

No nosso caso, vamos adotar o seguinte critério para classificar as linhas por sua intensidade: linhas fracas são as que tem intensidade relativa, indicada no osciloscópio a partir da detecção na célula Golay, menores ou iguais a 2; linhas médias, as que tem indicação maiores do que 2 e menores ou iguais a 20; linhas fortes entre 20 e 110 inclusive e linhas muito fortes acima de 110.

Esse critério é baseado no preprint da referência (7), quando comparado com a referência (5). Com esse critério o trabalho de Scalabrin e Evenson (5), que observaram 25 linhas novas no $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$, tem 36% delas classifica-

TABELA XII: Comparação entre as intensidades das linhas comuns às referências (1), (4) e (5)

linha de bombeio	linha IVL (μm)	ref(1)	ref (4) (mW)	ref (5) int.relat.
9R(34)	214,6 287,7	-- ---	24,5 9,0	127 65
9R(32)	184,3 235,7	-- ---	33,0 4,5	170 55
9R(28)	511,4	W	--	4
9R(22)	122,4 166,7	VS S	2,0 --	75 30
9R(20)	117,7 166,6	VS VS	12 2,5	110 80
9R(14)	326,4	W	--	1
9R(12)	95,6 194,4 418,3	W W W	-- -- --	2 1 0,5
9R(6)	202,5 236,5 435,0	M VS M	-- 6,0 --	24 27 27
9P(10)	158,5 272,3	-- --	15 0,5	90 30
9P(24)	109,3 135,3 256,0	-- -- --	2,0 4,5 3,0	30 14 15
9P(38)	261,7	--	0,3	10

das como fortes e muito fortes.

No caso do $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$, em 62 linhas novas, foram medidas ou calculadas por extrapolação as intensidades de 49 delas, das quais 10 com intensidades menores ou iguais a 2, 22 com intensidades entre 2 e 20, inclusive, 13 cuja intensidade variou entre 20 e 110 inclusive e 4 com intensidade maior do que 110. Note-se que a linha de $478,7\mu\text{m}$ bombeada pela 9R(40) apresentou uma intensidade relativa bem alta, correspondendo a um valor de 205. Com esse critério, 35% das 49 linhas em que a intensidade foi medida são consideradas fortes e muito fortes, o que coloca a molécula de $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$ juntamente com o $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$ e CD_2F_2 entre os elementos ativos de laser IVL mais potentes até agora estudados.

Finalmente desejaríamos fazer algumas observações sobre a cavidade IVL construída para o presente trabalho. O número de linhas observadas, 71, foi o maior número de linhas obtidas numa só série de experiências, se considerarmos as experiências de laser com o $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$, CD_2F_2 e $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$. Num período de 12 anos, de 1970 a 1982, foram descobertas 1350 linhas de laser IVL (15), enquanto que num período de seis meses de trabalho com essa cavidade 270 novas linhas foram observadas: 62 do $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$ do presente trabalho, 88 no CD_3OD , 74 no CD_4OH , 34 no $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ e 12 no CH_3OH (16), o que vem a demonstrar o excelente desempenho da cavidade construída para esta tese de metrado.

REFERÊNCIAS DO CAPÍTULO V

1. Danielewicz, E.J.; Weiss, C.O.; IEEE J. Quant. Elect., Qe-14, 705 (1978)
2. Tanaka, A.; Tanimoto, A.; Murata, N.; Yamanaka, M.; Yoshinaga, H.; Opt. Commun., 22, 27 (1974)
3. Hodges, D.T.; Foote, F.B.; Reel, R.D.; Appl. Phys. Lett., 29, 662 (1976)
4. Danielewicz, E.J.; Galantowicz, T.A.; Foote, F.B.; Reel, R.D.; Hodges, D.T.; Opt. Lett., 4, 280 (1979)
5. Scalabrin, A.; Evenson, K.M.; Opt. Lett., 4, 277 (1979)
6. Evenson, K.M.; Jennings, D.A.; Petersen, F.R.; Mucha, J.A.; Jimenez, J.J.; Carlton, R.M.; Howard, C.J.; IEEE J. Quant. Elect., QE-13, 442 (1977)
7. Petersen, F.R.; Scalabrin, A.; Evenson, K.M.; Int. J. IR and Mm Waves, 1, 111 (1980)
8. Petersen, J.C.; Duxbury, G.; Int. J. IR and Mm Waves, 3, 607 (1982)
9. Freed, C.; Ross, A.H.M.; O'Donnell, R.G.; J. Mol. Spect., 49, 439 (1974)
10. Hirota, E.; J. Mol. Spect., 69, 409 (1978)
11. Vasconcellos, E.C.C.; Petersen, F.R.; Evenson, K.M.; Int. J. IR and Mm Waves, 2, 705 (1981)
12. Tobin, M.S.; Sattler, J.P.; Daley, T.W.; IEEE J. Quant. Elect., QE-18, 79, (1982)
13. Born, M.; Wolf, E.; Principles of Optics, Pergamon Press (1975)
14. Herzberg, G.; Infrared and Raman Spectra of Polyatomic

Molecules; Van Nostrand Reinhold Co.; copyright 1945

15. Knight, D.J.E.; NPL Report QU-45; reprinted september 1982
16. As medidas do CD_3OH , CD_3OD , $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ e $^{12}\text{CH}_3\text{OH}$ foram efetuadas pelos colegas D. Pereira e M. Algatti em seus trabalhos de tese ainda não publicados.

CONCLUSÕES

1. Construiu-se uma cavidade IVL que está demonstrando excelente desempenho e colocou-se em funcionamento uma montagem experimental em condições de estudar várias moléculas potencialmente capazes de gerar lasers no infravermelho longínquo.
2. Descobriu-se 62 linhas de radiação coerente geradas no gas molecular $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$, estudado pela primeira vez com essa finalidade.
3. Efetuou-se um estudo clássico das vibrações moleculares do $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$ e seus compostos isotopados $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$ e CD_2F_2 , baseado em teoria de grupos (capítulo III).
4. Efetuou-se um levantamento das pesquisas com lasers no infravermelho longínquo até o ano de 1982 (capítulo II).

APÊNDICE

Os feixes de laser são semelhantes em muitos aspectos a ondas planas; entretanto, ao contrário do que acontece nestas, num feixe de radiação coerente, a distribuição de intensidades não é uniforme e as frentes de fase são ligeiramente curvas. Para se fazer um estudo da propagação de um feixe de laser deve-se, portanto, partir da equação de onda e introduzir na mesma os elementos que caracterizam essa propagação. Um componente de campo ou potencial u da luz coerente satisfaz a equação escalar:

$$\nabla^2 u + k^2 u = 0 \quad (\text{A-1})$$

Para a luz caminhando na direção z , pode-se procurar uma solução do tipo

$$u = \psi(x, y, z) \exp(-ikz) \quad (\text{A-2})$$

onde $\psi(x, y, z)$ é uma função complexa que varia lentamente com z . $\psi(x, y, z)$ caracteriza as diferenças entre um feixe de laser e uma onda plana, como por exemplo, uma distribuição não uniforme da intensidade do feixe, a expansão do feixe com a distância de propagação, a curvatura da frente de fase. Substituindo-se (A-2) em (A-1) obtém-se:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} - 2ik \frac{\partial \psi}{\partial z} = 0 \quad (\text{A-3})$$

onde assumimos que Ψ varia tão lentamente com z , que $\partial^2 \Psi / \partial z^2$ pode ser desprezada.

A equação (A-3) tem forma semelhante à equação de Schrödinger dependente do tempo e portanto pode-se procurar uma solução do tipo:

$$\Psi = \exp\left\{-i\left(P + \frac{k}{2q} r^2\right)\right\} \quad (\text{A-4})$$

$$\text{onde } r^2 = x^2 + y^2.$$

O parâmetro $P(z)$ representa um deslocamento de fase complexo, associado à propagação do feixe. O parâmetro $q(z)$ é também complexo e descreve a variação gaussiana da intensidade com a distância r a partir do eixo óptico, assim como a curvatura da frente de fases que se apresenta esférica próxima ao eixo óptico. Substituindo-se (A-4) em (A-3) e comparando-se as potências em r , obtêm-se as relações:

$$\frac{\partial q}{\partial z} = 1 \quad (\text{A-5}) \quad \frac{\partial P}{\partial z} = -\frac{i}{q} \quad (\text{A-6})$$

A integração de (A-5) conduz a

$$q = q_0 + z \quad (\text{A-7})$$

que relaciona o parâmetro do feixe q num plano (por exemplo, o plano de saída), com um outro plano (por exemplo, o plano de entrada), separados pela distância z .

Substituindo-se (A-7) em (A-6) e efetuando-se a

integração, obtemos:

$$P(z) = -i \ln \left(1 + \frac{z}{q_0} \right) \quad (\text{A-8})$$

onde a constante de integração foi feita igual a zero, desde que a mesma modificará a fase da solução. Isso implica somente na mudança da origem dos tempos, sem maiores implicações físicas.

Substituindo-se (A-7) e (A-8) em (A-4) encontramos para a função ψ a relação:

$$\psi = \exp \left\{ -i \left[-i \ln \left(1 + \frac{z}{q_0} \right) + \frac{k}{2(q_0 + z)} r^2 \right] \right\} \quad (\text{A-9})$$

Agora escolheremos q_0 como uma constante puramente imaginária e a definiremos em função de uma nova constante ω_0 , cujo significado físico veremos mais adiante. Isso nos permitirá definir importantes parâmetros da propagação do feixe.

$$q_0 = i \frac{\pi \omega_0^2 n}{\lambda} \quad (\text{A-10})$$

Agora, utilizando-se da relação $\ln(a + ib) = \ln \sqrt{a^2 + b^2} + i \operatorname{arctg} b/a$ e do valor de q_0 definido em (A-10), vamos transformar matematicamente os dois termos da equação (A-9).

O primeiro termo de (A-9) se transforma em:

$$\exp \left[-\ln \left(1 - i \frac{\lambda z}{\pi \omega_0^2 n} \right) \right] = \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{\lambda z}{\pi \omega_0^2 n} \right)^2}} \exp \left[i \operatorname{arctg} \left(\frac{\lambda z}{\pi \omega_0^2 n} \right) \right] \quad (\text{A-11})$$

e o segundo termo ficará:

$$\exp\left[\frac{-i k r^2}{2(q_0+z)}\right] = \exp\left\{\frac{-r^2}{\omega_0^2\left[1+\left(\frac{\lambda z}{\pi\omega_0^2 n}\right)^2\right]} - \frac{i k r^2}{2z\left[1+\left(\frac{\pi\omega_0^2 n}{\lambda z}\right)^2\right]}\right\} \quad (\text{A-12})$$

A partir das equações (A-11) e (A-12) podemos definir os seguintes parâmetros:

$$\omega^2(z) = \omega_0^2 \left[1 + \left(\frac{\lambda z}{\pi\omega_0^2 n}\right)^2\right] = \omega_0^2 \left(1 + \frac{z^2}{z_0^2}\right) \quad (\text{A-13})$$

$$R(z) = z \left[1 + \left(\frac{\pi\omega_0^2 n}{\lambda z}\right)^2\right] = z \left(1 + \frac{z_0^2}{z^2}\right) \quad (\text{A-14})$$

$$\phi(z) = \arctg\left(\frac{\lambda z}{\pi\omega_0^2 n}\right) = \arctg\left(\frac{z}{z_0}\right) \quad (\text{A-15})$$

$$z_0 = \frac{\pi\omega_0^2 n}{\lambda}$$

e efetuar a sua interpretação física. $R(z)$ é o raio de curvatura da frente de onda que intercepta o eixo z . O parâmetro $\omega(z)$ é chamado raio do feixe ou também "spot-size" e representa o decréscimo de amplitude da grandeza física considerada, no caso o campo elétrico, à medida que nos afastamos do eixo. Esse decréscimo é gaussiano e z_0 é a distância pela qual a amplitude do campo cai $1/e$, contada a partir do eixo (fig. A-1). O feixe se contrai num diâmetro mínimo $2\omega_0$, chamado cintura ("beam waist"), onde a frente de fase é plana e a partir da qual se mede os valores de z . O contorno $\omega(z)$ é uma hipérbole, com assíntotas inclinadas em relação ao eixo no valor de $\theta = \lambda/\pi\omega_0 n$

(fig. A-2).

Voltando-se às equações (A-11) e (A-12), substituindo-as em (A-9) e posteriormente colocando-se o valor de ψ assim obtido em (A-3), encontra-se a solução da equação de onda:

$$u(r, z) = \frac{\omega_0}{\omega} \exp \left\{ -i(kz - \phi) - r^2 \left(\frac{1}{\omega^2} + \frac{ik}{2R} \right) \right\} \quad (\text{A-16})$$

onde $\phi(z)$ dado pela fórmula (A-15) representa a diferença de fase.

Essa solução é gaussiana, apesar de não ser a única solução da equação diferencial (A-3). Entretanto, é a mais importante e o feixe correspondente é conhecido como "modo fundamental". Existem outras soluções da equação de onda com propriedades semelhantes. As soluções são funções que formam um conjunto ortogonal completo, chamados "modos transversais de propagação" e qualquer distribuição arbitrária de luz monocromática pode ser expandida em termos desses modos. Em coordenadas cilíndricas (r, φ, z) , que é o nosso caso, a solução da equação de onda pode ser tentada da seguinte forma:

$$\psi = g\left(\frac{r}{\omega}\right) \exp \left\{ -i \left(P + \frac{k}{2q} r^2 + l \phi \right) \right\} \quad (\text{A-17})$$

Substituindo-se (A-17) na equação (A-3) e efetuando-se as operações necessárias, encontra-se para g o valor:

$$g = \left(\sqrt{2} \frac{r}{\omega} \right)^l L_P^l \left(2 \frac{r^2}{\omega^2} \right) \quad (\text{A-18})$$

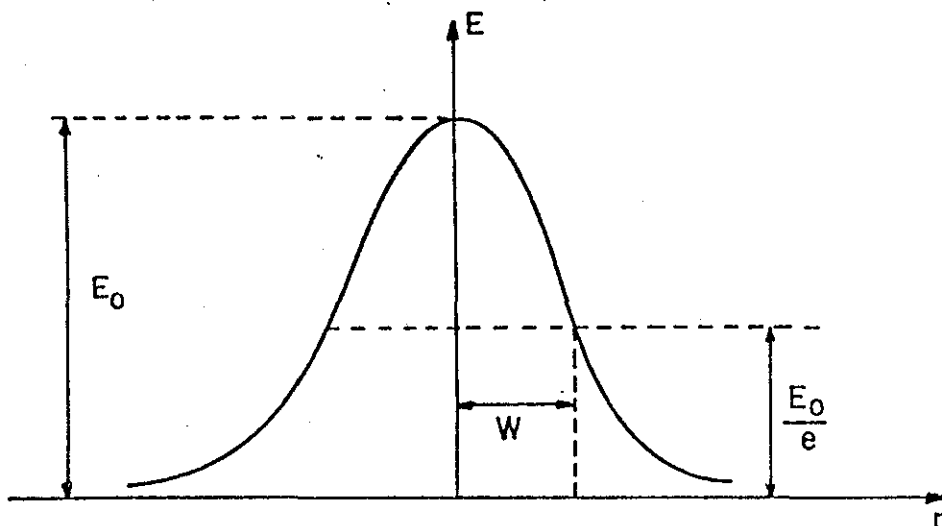


fig. A-1. Distribuição da amplitude do campo elétrico do feixe gaussiano

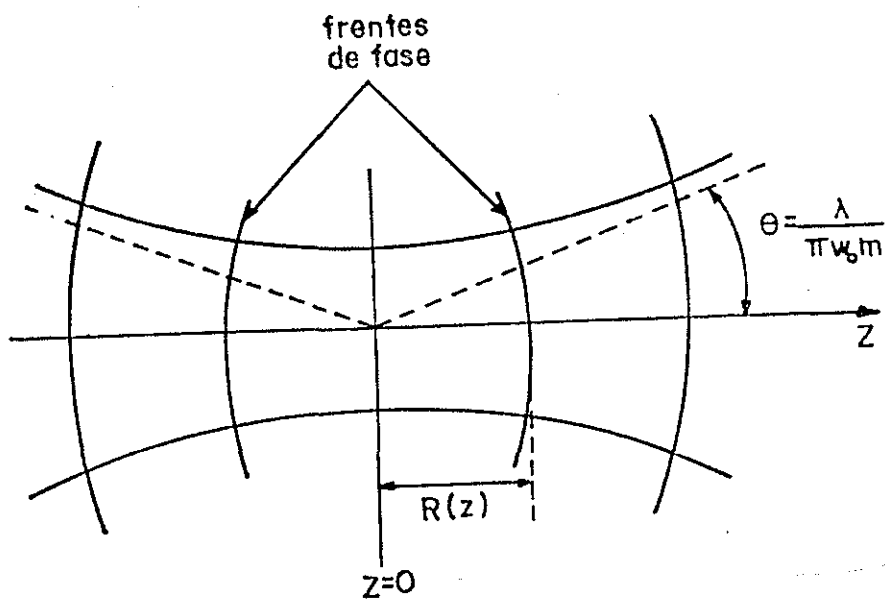


fig. A-2. Propagação do feixe gaussiano.

onde L_p^1 é o polinômio generalizado de Laguerre, ou seja, $L_p^1(x)$ obedece à equação diferencial:

$$x \frac{d^2 L_p^l}{dx^2} + (\ell + 1 - x) \frac{dL_p^l}{dx} + p L_p^l = 0 \quad (\text{A-19})$$

p e ℓ são os números modais radial e angular, respectivamente.

Expressões como (A-18) podem ser usadas como descrições dos feixes de ordem superior se inserirmos o seu valor como fator do segundo membro da equação (A-16) e, nesse caso, a solução da equação de onda adquire a forma:

$$u(p, \ell, z) = \left(\sqrt{2} \frac{r}{w} \right)^\ell L_p^\ell \left(2 \frac{r^2}{w^2} \right) \frac{w_0}{w} \exp \left\{ -i(kz - \phi) - r^2 \left(\frac{1}{w^2} + \frac{ik}{2R} \right) \right\} \quad (\text{A-20})$$

O padrão de intensidade numa seção reta de feixes de ordem superior é então descrito como o produto de uma gaussiana pelos polinômios de Laguerre. A fig. (A-3) mostra a configuração dos campos dentro de uma cavidade estável para valores diferentes de p e ℓ .

Os parâmetros $R(z)$ e $w(z)$ definidos em (A-14) e (A-13) permanecem os mesmos para todos os modos, isto é, são regidos pelas mesmas leis de propagação do feixe gaussiano. A diferença de fase, entretanto, é função dos números modais, obtendo-se para tanto:

$$\phi(p, \ell, z) = (2p + \ell + 1) \arctg \left(\frac{\lambda z}{\pi w_0^2 n} \right) \quad (\text{A-21})$$

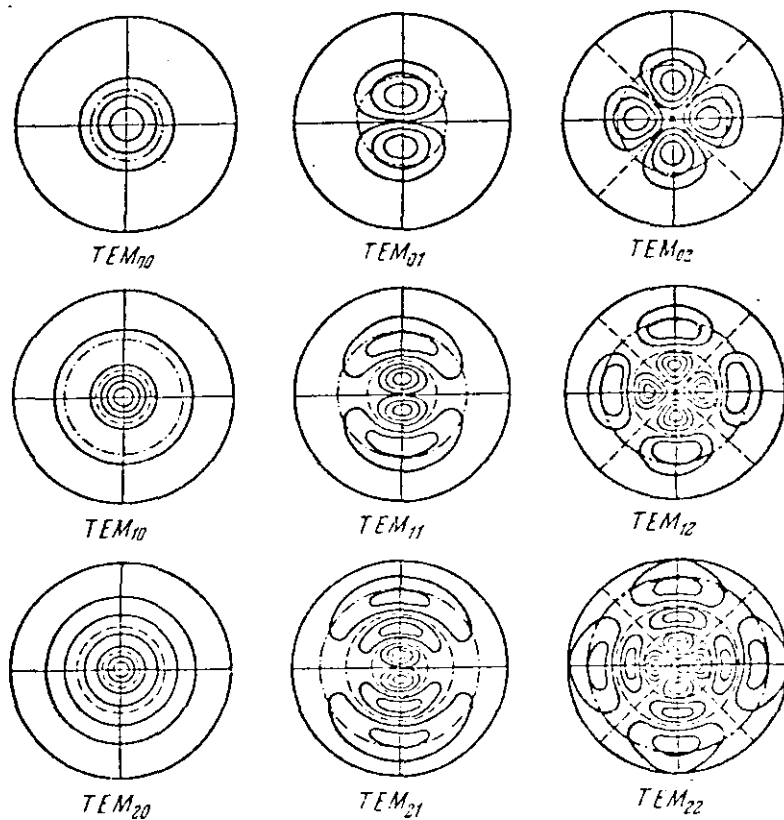


Fig. A-3. Configuração dos campos das oscilações próprias de uma cavidade estável, descritas pela fórmula (A-20). As linhas contínuas fechadas indicam valores da amplitude que correspondem a 0,2; 0,5 e 0,8 do seu valor máximo (de fora para dentro); a linha mista delimita o domínio que contém 86,5% do fluxo do feixe e as linhas tracejadas indicam amplitude nula.

Isso significa que a velocidade de fase cresce com o incremento dos números modais. Em cavidades ressonantes, esse fato conduz a diferenças nas frequências de ressonância dos vários modos de oscilação.

REFERÊNCIAS

1. Kogelnik, H.; Li, T.; Proc. IEEE, 54. 1312 (1966)
2. Yariv, A.; Introduction to Optical Electronics; Holt, Rinehart and Winston, Inc. (1971)
3. Ananiev, Y.; Résonateurs optiques et problème de divergence du rayonnement laser; Editions Mir (1982)