

LASERS MOLECULARES NO IVL

Daniel Pereira* e Artemio Scalabrin
DEQ-IFGW, UNICAMP-13.100-Campinas,
São Paulo, Brasil

Neste trabalho, descrevemos um sistema laser IVL construído e utilizado em experiências para descoberta de novas linhas laser IVL em moléculas polares bombeadas opticamente. A fonte de bombeio é um laser de CO₂ CW, e a cavidade IVL é do tipo Fabry-Perot. Moléculas do tipo CH₃OH, ¹³CH₃OH, CD₃OH e CD₃OD bem como ¹³CH₂F₂ são utilizados como meio ativo, possibilitando a descoberta de 259 novas linhas IVL, compreendidas entre 50 e 3030µm.

Lasers Moleculares, Infravermelho longínquo.

INTRODUÇÃO

Transições rotacionais em moléculas estão associadas com o momento de dipolo elétrico permanente, e geralmente ocorrem na região do Infravermelho Longínquo (IVL), de 30 a 3000µm, e na região de microondas. Espectros moleculares na região de microondas tem sido muito estudado desde o desenvolvimento dos Klystrons e das técnicas de guias de ondas. No entanto, os estudos experimentais eram geralmente limitados a níveis moleculares baixos pela carência de fontes disponíveis na região do IVL. A situação mudou dramaticamente, desde que Chang e Bridges em 1970 (1), descobriram ação laser no IVL pelo bombeio óptico em moléculas de CH₃F. A partir daí, a técnica de bombeio óptico em moléculas polares têm-se caracterizado como a mais eficiente e versátil para a geração de radiação laser no IVL, sendo responsável por - 1700 linhas. Potências de saída

de miliwatts são facilmente obtidas em regime de operação cw. Flutuações de potência de $\sim 1\%$ com estabilidade em frequência de 1 parte em 10^9 para sistemas cuidadosamente desenhados, são conseguidos, fazendo com que a técnica apresente satisfeitas, muitas das necessidades para ser uma potente ferramenta para investigações espectroscópicas.

O método fundamental de espectroscopia, é observar a resposta molecular, como uma função da frequência da radiação de bombeio, ou seja a ação laser IVL.

O princípio básico desse tipo de laser esta ilustrado na figura 1, que mostra um diagrama parcial dos níveis de energia de uma molécula poliatômica típica.

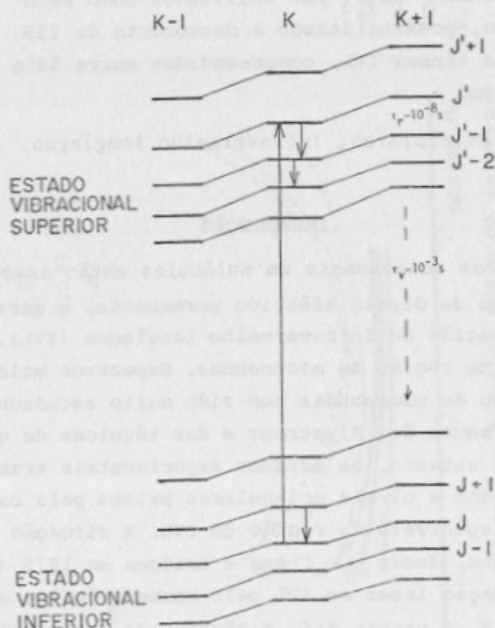


Figura 1 - Diagrama parcial dos níveis de energia que participam na ação laser IVL, numa molécula poliatômica típica.

Dos dois estados vibracionais mostrados, o menor é usualmente o estado fundamental, e uma fonte de bombeio óptico (quase sempre um laser de CO_2 (2)) excita as moléculas de um nível rotacional (J,K) desse estado, para um nível rotacional (J',K) do estado vibracional superior. Desde que os dois estados vibracionais estão separados por um valor da ordem de $5KT$, a população térmica do estado vibracional superior é desprezível, e então uma inversão de população entre níveis rotacionais desse estado pode ser estabelecida.

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

Para um dado gás exibir ação laser IVL via os processos descritos acima, três condições básicas devem ser satisfeitas (3): Primeiro, ele deve ter uma forte linha ou banda de absorção vibro-rotacional que possa ser bombeada pela fonte óptica (Laser de CO_2). Segundo, ele deve ter transições puramente rotacionais permitidas pelas regras de seleção e começando pelo nível superior da transição de bombeio. Terceiro ele deve possuir um grande momento de dipolo elétrico permanente ($\mu_0 = 1$ Debye), desde que a transição IVL é proporcional a μ_0^2 .

A primeira condição traz uma limitação natural a essa técnica, que é a necessidade da linha de absorção do gás estar em coincidência com a linha de emissão da fonte de bombeio (ou seja, cair dentro da curva de ganho da linha do laser).

Outro obstáculo para operação C.W. eficiente de um laser IVL bombeado opticamente, são as colisões rotacionais ocorrendo a uma taxa de $P \cdot \tau^{-1} \approx 10^{-8} \text{Torr/s}$ (4), que tendem a termalizar a população entre níveis rotacionais. Além disso, a baixa taxa de população vibracional em relação à rotacional ($\tau_v \approx 10^{-3} \text{sTorr}$) (5) contribui para que se faça a necessária inversão de população entre os níveis ro

tacionais do estado vibracional superior. As maneiras mais efetivas de se minimizarem esses problemas são: primeiro, o uso de cavidades ressonantes do tipo guia de onda (3) e segundo, que as pressões ótimas de operação estejam entre 10 e 300mTorr (3).

ARRANJO EXPERIMENTAL

Passaremos agora, a descrever o sistema laser IVL construído em nossos laboratórios e utilizado na busca de novas linhas laser em moléculas polares. Esse sistema é mostrado esquematicamente na figura 2, sendo composto por um laser de CO₂ CW de bombeio, e uma cavidade tipo Fabry-Perot como laser IVL.

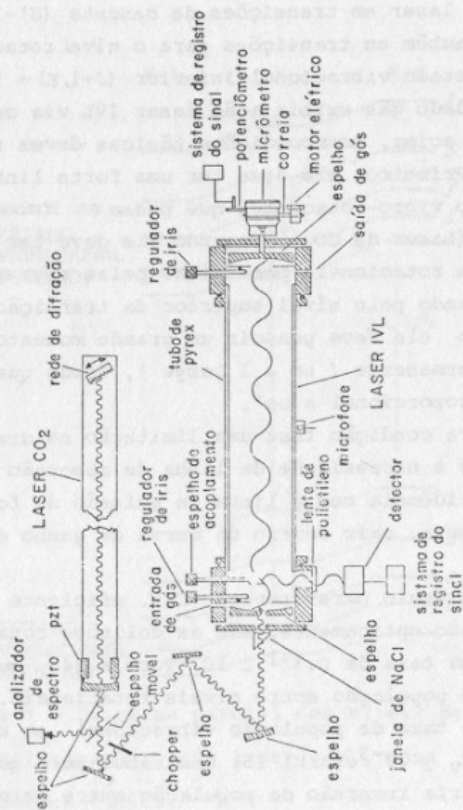


Figura 2 - Arranjo experimental do sistema laser I VL.

O laser de CO_2 constitui-se num tubo de 2m de comprimento por onde flui uma mistura de $\text{CO}_2:\text{N}_2:\text{He}$ (1:1:8), a uma pressão total de ~ 20Torr. Uma descarga elétrica de ~ 15KV e 50mA gera a inversão de população com consequente emissão laser, ocorrendo em ~90 linhas entre 9.2 e 10.8 μm , com uma potência de ~30W e 90MHz de largura de linha. Esse tubo é estabilizado mecanicamente por 3 barras de Invar. A óptica é constituída por uma rede de difração de 150 linhas/mm para o selecionamento de uma particular linha laser de CO_2 , e por um espelho de SeZn com um coeficiente de transmissão de 15%. Esse espelho é montado sobre um tubo de cerâmica piezoelétrica (pzt) permitindo uma sintonia fina dentro da curva de ganho da linha de emissão. A radiação desse laser passa através de um chopper mecânico operando em 30Hz e então é focalizada, por um espelho de 32 cm de foco, num orifício de 1.5mm no espelho de entrada do laser IVL.

O laser IVL constitui-se por um ressoador tipo Fabry-Perot formado por dois espelhos de vidro com deposição de ouro, raio de curvatura de 1.4m, 7.5cm de diâmetro e separados por um metro de distância por um tubo de pyrex. Um dos espelhos tem um orifício de 1.5 mm de diâmetro em seu centro para a entrada da radiação de bombeio, sendo essa extremidade da cavidade fechada por uma janela de NaCl em ângulo de Brewster. O outro espelho, está acoplado a um micrômetro que é movido por um motor elétrico para fazer a varredura da cavidade em ~35mm, permitindo a ressonância de linhas de emissão para transições rotacionais do meio ativo. O comprimento de onda é determinado pela contagem dos modos de oscilação longitudinais nesse intervalo, com uma precisão de $\Delta\lambda/\lambda \approx 10^{-3}$. Um acoplador variável é usado para extrair a radiação IVL da cavidade. Ele se constitui de um espelho formado por um cilindro de cobre de 6mm de diâmetro cortado a 45°, polido e submetido a uma deposição de ouro. Esse espelho pode ser posicionado a várias distâncias do eixo da cavidade para variar o acoplamento das linhas oscilando com diferentes comprimentos de onda. Diafragmas situados na frente dos espelhos da cavidade permitem excelente discriminação contra modos de longos com-

primentos de onda.

A radiação IVL sai da cavidade através de uma janela de quartzo e uma lente de polietileno e é detetada por uma cela Golay para medida de intensidade. Um polarizador de mexa metálica é utilizado para se determinar a polarização, e uma válvula Pirani-Gauge é utilizada para a determinação da pressão ótima de funcionamento.

Tanto no laser de bombeio, quanto no laser IVL, pressões de base de 10^{-3} são conseguidas com bombas mecânicas da Edwards.

RESULTADOS

Ao longo do tempo, a molécula de CH_3OH tem se mostrado a mais eficiente para a geração de radiação laser IVL, com ~ 350 linhas laser (~ 1/4 do total) compreendidas entre 30 e $1300\mu\text{m}$ (6). Motivos para isso são: seu grande momento de dipolo elétrico permanente, a excelente superposição de seu espectro de absorção, associado ao modo de estiramento C-O, com o espectro de emissão do laser de CO_2 , e o fato de seu momento de dipolo ter componentes tanto ao longo de eixo de quase simetria de molécula bem como perpendicular a este (fazendo com que as regras de seleção sejam menos restritivas). A associação desses fatos ao de que o deslocamento isotópico provocado pela troca de H por D ou ^{12}C por ^{13}C na molécula é pequeno, de tal modo que todas as variedades isotópicas do metanol tenham a energia correspondente ao modo de estiramento C-O caindo dentro do espectro de emissão do laser de CO_2 , nos tem motivado fortemente a trabalhar com moléculas do tipo metanol, tais como $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$, CD_3OH e CD_3OD , para a busca de novas linhas laser IVL.

CH_2F_2 , é outra molécula muito importante pela alta eficiência quântica apresentada por suas linhas laser IVL (7), com potências relativas muito altas, e portanto fundamental para aplicações em experimentos usando-as como feixe de prova. Também pelo deslocamento isotópico associado às suas outras formas, não ser grande e também cair dentro do espectro de emissão do laser de CO_2 , temos trabalhado com a molécula de $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$ como meio ativo.

Os resultados obtidos, são mostrados na Tabela I, que

dã a molécula meio ativo, o número de linhas laser obtidas previamente, e o número de novas linhas laser observadas por nós.

TABELA I**

| Molécula | Nº de linhas previamente observadas | Nº de novas linhas laser observadas |
|------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$ | - | 65 |
| CH_3OH | 290 | 12 |
| $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ | 76 | 33 |
| CD_3OH | 142 | 69 |
| CD_3OD | 59 | 80 |

** Só se consideram as bombeadas opticamente com laser de CO_2 CW.

Para a molécula de CH_3OH , o intervalo coberto por essas linhas de 136.0 μm a 882.0 μm . Para o $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ temos as linhas compreendidas entre 80.0 e 785.0 μm , enquanto para o CD_3OH o intervalo de 54 a 3030 μm foi coberta pelas 69 novas linhas. CD_3OD , que foi a molécula com maior número de novas linhas observadas, cobriu o intervalo de 79.0 a 2923.0 μm . As linhas laser IVL do $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$, por sua vez, cobrem o intervalo de 106.0 a 1222.0 μm .

Em termos espectroscópicos temos realizado, um trabalho de identificação de níveis de energia envolvidos nas transições de absorção e emissão na ação laser IVL, nas moléculas do tipo metanol, com a consequente indexação dos números quânticos associados.

TABELA II

| Molécula | Nº de linhas previamente identificadas | Nº de novas linhas laser identificadas |
|-----------------------------|--|--|
| CH_3OH | 129 | 02 |
| $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ | 20 | 10 |
| CD_3OH | 06 | 52 |

Esse trabalho é realizado baseado no modelo teórico de Vibração-Rotação-Rotação Interna, existente para essas moléculas, e os resultados são sumarizados na Tabela II. Detalhes desses trabalhos são encontrados nas referências 8 e 9.

CONCLUSÃO

Temos descrito um sistema laser IVL construído por nós e composto por um laser de bombeio de CO_2 e uma cavidade Fabry-Perot utilizado como oscilador laser IVL. Esse sistema é utilizado para a busca de novas linhas laser IVL em moléculas tais como CH_3OH , $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$, CD_3OH , CD_3OD e $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$, mostrando-se muito eficaz, como os dados da Tabela I demonstram. Essas linhas são muito importantes pela carência de fontes coerentes na região IVL do espectro e pela possibilidade de aplicações em experimentos tais como Espectroscopia Atômica e Molecular, Astrofísica, Física da Atmosfera e da Matéria Condensada, Diagnóstico de Plasmas de interesse termonuclear, etc., abertas por suas descobertas.

*Bolsista de Pós-Doutoramento da FAPESP

Este trabalho foi realizado com a ajuda financeira da FAPESP, CNPq e FINEP.

REFERÊNCIAS

1. T.Y. Chang and T.J. Bridges - Opt. Comm. 1, 423 (1970).
2. D.J. Knight - Nat. Phys. Lab. Rep. 45, Middlesex (1982).
3. J.O. Henningsen - Infrared and Mill. Waves, V5 - Academic Press (1982)
4. G. Birnbaum - J. Chem. Phys. 46, 2455 (1967).
5. E. Weitz, G. Flynn and A.M. Ronn - J. Chem. Phys. 56, 6060 (1972).
6. K.J. Button, M. Inguscio and F. Strumio (edit.) - Reviews of Infrared and Millimeter Waves - Plenum Press (1984).
7. F.R. Petersen, A. Scalabrin and K.M. Evenson - Int. J. of Infrared and Millimeter Waves 1, 1, 111 (1980).
8. Daniel Pereira - Tese de Doutorado - Unicamp (03/85)
9. A. Scalabrin, J. Tomaselli, D. Pereira, E.C.C. Vasconcellos, K.M. Evenson, F.R. Petersen and D.A. Jennings - Submitted to "Int. J. of Infrared and Millimeter Waves".