

ESPECTROSCOPIA ATÔMICA E MOLECULAR COM LASERS; APLICAÇÕES A METROLOGIA DAS FREQUÊNCIAS.

Artemio Scalabrin, Daniel Pereira IFGW/UNICAMP

e

Armando Mirage IPEN/CNEN

Nesta apresentação descrevemos os objetivos e os resultados preliminares alcançados no primeiro ano de desenvolvimento do Projeto Temático da FAPESP sobre espectroscopia atômica e molecular com lasers, com aplicações à metrologia de frequências. Os principais objetivos deste projeto são a realização de pesquisa em espectroscopia de alta resolução com lasers, a introdução no Brasil da tecnologia de medida de frequência de laser e dar uma contribuição para o desenvolvimento de novos padrões primários de frequência e tempo baseados no Mg e no Ca.

I. INTRODUÇÃO

O avanço da ciência e da tecnologia está intimamente ligado a evolução dos métodos de medida das grandezas físicas. Dentre elas a frequência se destaca por ser aquela que pode ser medida com a melhor precisão. Isso decorre do fato de o padrão primário para medida de frequência (e tempo) ser um oscilador atômico de Césio que pode ser mantido em funcionamento durante longo intervalo de tempo com uma altíssima estabilidade (aproximadamente 1 parte em 10^{13}). Por essa razão existe uma tendência para transformar medidas de outras grandezas físicas em medidas de frequência e portanto se beneficiar dessa alta precisão. É o caso por exemplo de medidas de comprimento e de voltagem que podem atualmente transformadas em medidas de frequência. Avanços recentes em novos métodos de espectroscopia atômica e molecular de alta resolução, tais como absorção e emissão saturada, confinamento de átomos e ions em armadilhas óticas e magnéticas e resfriamento de átomos com lasers, tornam possíveis novos avanços em padrões de frequência, existindo uma grande expectativa nos principais centros de pesquisa sobre a possibilidade de desenvolvimento de novos padrões mais precisos que o atual padrão de Césio.

O objetivo deste projeto é a realização de pesquisa em espectroscopia molecular e atômica de alta resolução com lasers, visando sua aplicação na Metrologia de Frequências e no desenvolvimento de novos Relógios Atômicos. O projeto está dividido em duas partes: A primeira consiste no estudo de lasers moleculares no infravermelho longínquo (IVL) bombeados por laser de CO₂ envolvendo a descoberta de novas linhas laser, a espectroscopia do meio ativo e a realização pela primeira vez no Brasil de medidas diretas de frequência de laser na faixa de THz (10^{12} Hz). A segunda parte consiste em realizar estudos de espectroscopia atômica de alta resolução em celas de gases, lâmpadas de catodo ôco e feixes atômicos. Uma parte essencial do projeto é a realização de estudos de espectroscopia, bombeamento ótico e "laser cooling" com feixes atômicos de Ca e Mg visando sua utilização como relógios atômicos. Essa pesquisa sobre feixes atômicos

está sendo desenvolvida em cooperação com a U.de Pisa da Itália, e em princípio espera-se que um relógio de Mg otimizado possa atingir uma estabilidade para longos intervalos de tempo melhor que uma parte em 10^{15} , portanto pelo menos 2 ordens de grandeza melhor que o atual padrão de Cs.

Este Projeto Temático da FAPESP teve início em agosto de 1991 e os resultados parciais alcançados até o presente momento serão apresentados, resumidamente, neste trabalho e alguns dos tópicos serão abordados com maiores detalhes em outras comunicações

II. LASERS NO INFRAVERMELHO LONGÍNQUO (IVL)

A figura 1 mostra o esquema de níveis de energia de um laser molecular IVL bombeado por um laser de CO₂. É um sistema de 3 níveis sendo o um nível rotacional pertencente ao nível vibracional fundamental e 1 e 2 níveis rotacionais do primeiro estado vibracional excitado. O bombeamento ótico do nível laser superior é feito por uma linha do laser de CO₂ em coincidência com a transição 0-2, produzindo um ganho na transição rotacional 2-1. O laser de CO₂ é o mais utilizado para bombeamento por ser muito eficiente (10-30%), ter alta potência de saída (10-30W/m) e ser sintonizável em aproximadamente 100 linhas que cobrem a faixa espectral de 9-11 μ m, onde existem muitas moléculas infravermelho-ativas.

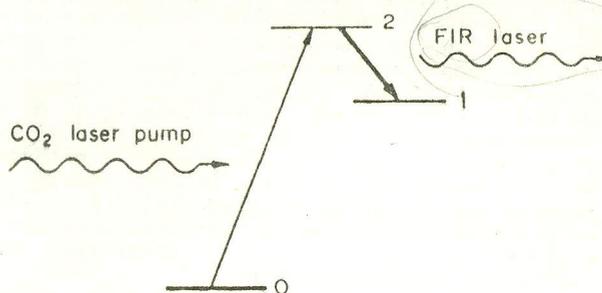


Figure 1: Energy levels diagram of an optically pumped FIR laser.

A seguir damos uma lista não exaustiva das moléculas que podem ser utilizadas na obtenção de lasers IVL: CH_3F , CH_3OH , CH_3I , O_3 , CH_3Br , CH_3CN , CH_2F_2 , CH_2CHCl , CH_2CHBr , CH_2CF_2 , CH_2CHCN , CF_2HCl , ClO_2 , N_2H_4 , HCOOH . Dessas, 2 são as mais importantes: CH_3OH (metanol) e CH_2F_2 (difluormetano). Ambas apresentam as características necessárias para um bom laser IVL: 1) forte absorção em coincidência com linhas do laser de CO_2 e 2) grande dipolo elétrico permanente. Os isótopos do CH_3OH e do CH_2F_2 obtidos pelas substituições H-D, ^{12}C - ^{13}C , ^{16}O - ^{18}O também são bons candidatos a laser pois o deslocamento isotópico da frequência de absorção é pequeno havendo ainda boa coincidência com o espectro do laser de CO_2 . O Grupo de Lasers e Aplicações do DEQ-IFGW tem realizado um estudo sistemático da ação laser dessas moléculas tendo já estudado 10 isótopos do metanol e 3 isótopos do difluormetano que resultou na descoberta de mais de 1000 linhas laser IVL.

II.1 NOVAS LINHAS LASER DE GRANDE "OFFSET"

Um dos tópicos propostos para o presente projeto é o estudo de novas linhas laser IVL de grande "offset", isto é, linhas para as quais o deslocamento de frequência da linha de absorção da molécula ativa em relação ao centro da linha do laser de CO_2 é maior do que ± 40 MHz que é a faixa de sintonia usual para um laser de CO_2 . Isso pode ser obtido usando um laser de CO_2 com cavidade do tipo guia de onda, que por permitir pressões mais elevadas tem uma curva de ganho com largura espectral maior do que a do laser convencional (80 MHz). Construímos um laser guia de onda com faixa de sintonia de 290 MHz [1]. Com esse sistema foram estudadas as moléculas CD_3OD [2,3], CD_3OH [4] e $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ [5,6,7]. Outro método que vamos utilizar em breve em nosso laboratório para estender a faixa de sintonia do laser de CO_2 é empregar um modulador acusto-ótico para deslocar a frequência da linha de CO_2 de até ± 100 MHz.

Outra possibilidade que existe para aumentar o número de linhas laser IVL de uma dada molécula é usar um laser de CO_2 isotopado. As moléculas de $^{12}\text{CD}_3\text{OH}$ e $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ foram bombeadas por um laser de $^{13}\text{CO}_2$ em um experimento realizado no NIST [8].

II.2 ESPECTROSCOPIA DO METANOL

A relevância do metanol como eficiente fonte laser no IVL renovou o interesse pela espectroscopia dessa molécula. Melhores parâmetros moleculares nos permitem um melhor "assignment" das transições laser. Por sua vez medidas das frequências das transições laser significam melhor precisão na determinação das energias dos níveis vibracionais-rotacionais da molécula. Os níveis de energia são representados pelos números quânticos (v , n , τ , K , J , M), onde v caracteriza o estado vibracional, n é o número quântico da torção do OH em relação ao grupo metílico, $\tau=1,2,3$ identifica os estados de tunelamento da rotação interna, J é o momento angular total da molécula, K e M são as projeções de J sobre o eixo a da molécula e sobre um eixo fixo no referencial do laboratório, respectivamente.

A espectroscopia infravermelha de média resolução pode ser usada para o estudo dos modos de vibração da molécula. Nesse sentido medimos o espectro de absorção IV do $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$, $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ e $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ que, junto com os dados sobre os isótopos do metanol ^{12}C existentes na literatura, permitiram, através de uma

análise de coordenadas normais, determinar novas constantes de força para a molécula do metanol [9,10].

Para realizar o "assignment" das transições laser a primeira tarefa a resolver é caracterizar com precisão a transição de bombeamento. Isso é feito em primeira aproximação por meio da espectroscopia de transformada de Fourier de alta resolução [11,12,13], que permite determinar a posição da linha do laser CO_2 de bombeio em relação ao espectro de absorção da molécula. A seguir, fazendo-se a varredura da cavidade sobre o perfil de ganho da linha laser de CO_2 e utilizando-se espectroscopia optoacústica, pode-se determinar a posição aproximada de cada absorção em relação ao centro da linha de CO_2 , bem como agrupar todas as linhas de emissão associadas a uma dada absorção [3,12,14]. Finalmente, usando-se espectroscopia sub-Doppler, pode-se determinar com grande precisão, pela observação do "Lamb dip" direto ou transferido o "offset" do centro da linha de absorção em relação ao centro da linha de bombeamento [15]. A Fig. 2 mostra as diversas fases desse procedimento para a molécula $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ bombeada pela linha 10R(26) [5] do laser de CO_2 . Nesse caso temos três absorções distintas para uma só linha de bombeio.

Uma vez caracterizada a transição de absorção podemos determinar os números quânticos das linhas de emissão provenientes de uma mesma absorção usando as regras de seleção. Para tal é necessário determinar com boa precisão as frequências das linhas IVL e suas polarizações em relativas a linha de bombeio [3,4,5,6,7,12].

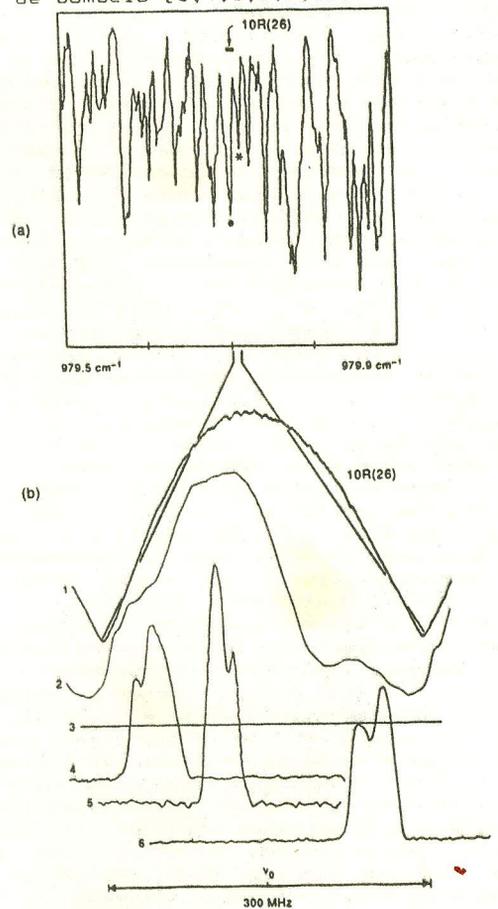


Fig. 2. (a) Continuous FT absorption spectrum of $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ around the CO_2 10R(26) laser line. (b) OA spectrum and FIR laser lines corresponding to the CO_2 10R(26) pump line: trace 1— CO_2 output power curve, frequency tuning 300 MHz; traces 2 and 3—OA absorption spectrum and its zero, respectively; traces 4 to 7—FIR laser emission and TLD observed.

Um teste importante para verificar se o "assignment" está correto pode ser feito pela observação do efeito Stark na linha laser em estudo já que ele depende da simetria dos estados envolvidos e das regras de seleção. Foi construída em nosso laboratório uma cavidade laser IVL que permite a observação do efeito Stark e os resultados preliminares são apresentados em [16].

II.4 MEDIDAS DE FREQUÊNCIAS DE LINHAS LASER

Para a aplicação do laser IVL em espectroscopia molecular de espécies estáveis e radicais, em astrofísica, e em metrologia é indispensável determinar com boa precisão a frequência da linha laser. Nos estudos realizados em nosso grupo até hoje as medidas de frequência foram feitas na Divisão de Frequência e Tempo do NIST, em Boulder, CO, EUA e no Depto de Física da Universidade de Pisa na Itália, em projetos de colaboração científica com aqueles laboratórios. Como parte do projeto temático estamos montando o aparato experimental para realizar essas medidas em nosso laboratório. A montagem experimental está apresentada na Fig.3. As frequências, ν_R , do laser de referência e, ν_L ,

do laser que se quer medir são misturadas em um diodo detector de ponta do tipo metal-isolante-metal MIM [17], e a frequência de batimento é determinada pelo analisador de espectro. Caso o batimento esteja fora da faixa espectral do analisador pode-se ainda adicionar uma frequência de micro-onda ao detector (ν_{MO}) e detectar o batimento ν_B :

$$\nu_B = \nu_L - \nu_R + \nu_{MO} \text{ donde se determina } \nu_L.$$

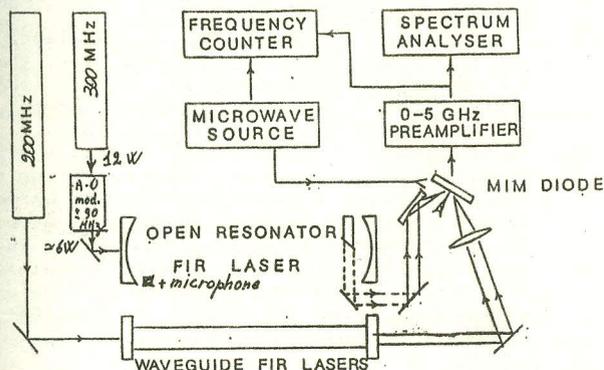


Fig.3. Sistema para medida de frequência de laser IVL por heterodinagem.

III. ESPECTROSCOPIA ATÔMICA COM LASERS

Iniciamos no laboratório, há alguns anos, estudos de espectroscopia atômica com lasers de corante. Neste projeto o objetivo é realizar espectroscopia de alta resolução em lâmpadas de catodo ôco e em feixes de Ca e Mg

III.1 ESPECTROSCOPIA OPTOGALVÂNICA

A Fig.4 mostra o diagrama da montagem experimental para medida do efeito optogalvânico em lâmpadas de catodo ôco. O dye laser mono-modo com resolução de 1MHz, adquirido com verba da FAPESP, se mostra altamente conveniente para realização de espectroscopia de alta resolução. Como amostra usamos lâmpadas de catodo de baixo ruído construídas no IPEN [18]. Essas lâmpadas possuem furos passantes que permitem a passagem de feixes contrapropagantes pela

descarga utilizados em espectroscopia de saturação. Foram realizados vários trabalhos com o átomo de urânio, tais como medida do parâmetro de saturação, EOG intermodulada, medida de desvio isotópico e determinação de forma de linha [18,19,20,21]. Outra técnica bastante interessante de espectroscopia consiste na aplicação de pequenos campos magnéticos na amostra dando origem ao efeito Hanle não linear. Realizamos um experimento desse tipo com o Titânio [22] e temos resultados preliminares com o ion ArII. Esse experimento se tornou viável pois demonstramos anteriormente que se pode detectar facilmente o ion ArII por EOG em uma lâmpada de catodo ôco de baixa corrente [23].

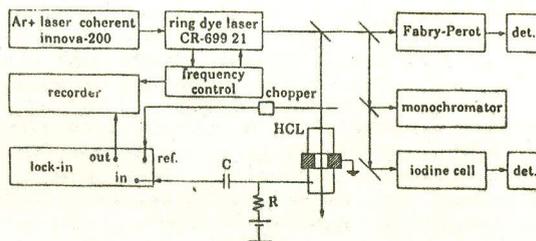


Figura 4: Montagem experimental utilizada para as medidas de EOG.

III.2 EXPERIMENTOS COM FEIXES ATÔMICOS

Nesse primeiro ano do projeto montamos um sistema para produção de feixes atômicos que é mostrado na Fig.5 e que deverá estar operacional nos próximos meses. O interesse é estudar feixes de Ca e Mg tendo em vista contribuir para o desenvolvimento de novos padrões de frequência e tempo baseados em transições atômicas nesses átomos. Inicialmente faremos um experimento para determinar a eficiência da descarga elétrica para popular o tripleto ³P. A seguir faremos o estudo do bombeamento ótico deste tripleto para o nível ³Si, utilizando um laser de corante de alta resolução. Maiores detalhes sobre esse experimento bem como outros sobre laser cooling e espectroscopi são descritos em maiores detalhes nesses anais [24,25].

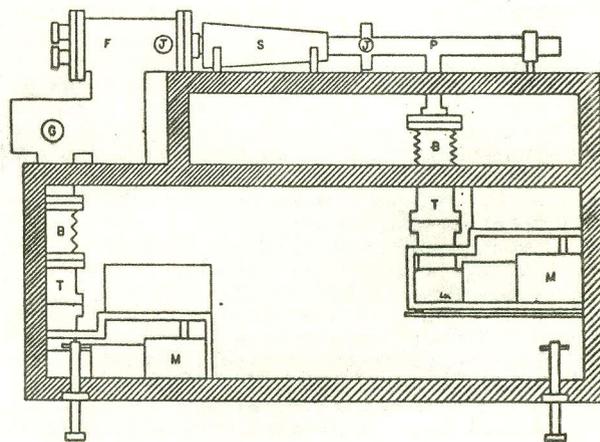


Figura 5: Sistema para produção do feixe atômico resfriado e para medidas espectroscópicas. F:forno; S:solenóide; P:tubo de pirex; J:janela ótica; G:medidor de vácuo; B:bellow; T:bomba turbomolecular; M:bomba mecânica; bancada de ferro.

IV. REFERÊNCIAS

1. D.Pereira, F. Madeira, E.M.Telles, J.C.S.Moraes, H. Onisto, A. Scalabrin "Laser Guia de Onda com operação contínua e pulsada" *Rev.Fis.Aplicada e Instrumentação* 5, 242-258 (1990).
2. E.M.Telles, J.C.S.Moraes, A.Scalabrin, D.Pereira, A.Moretti, F.Strumia "New FIR Laser Lines from CD₃OD Optically Pumped by a Waveguide CO₂ Laser" *Appl. Phys. B* 52, 36-41 (1991).
3. G.Carelli, N.Ioli, A.Moretti, F.Strumia, E.M.Telles, J.C.S.Moraes, A.Scalabrin, D.Pereira "CD₃OD Optically pumped by a Waveguide CO₂ Laser: New FIR Laser Lines and Frequency Measurements" *Infrared Phys.* 31, 323-326 (1991).
4. G.Carelli, N.Ioli, A.Moretti, D.Pereira, F.Strumia, "Measurements and Assignments of New Large Offset CD₃OH FIR Laser Lines", *Int. J. Infrared and Millimeter Waves*, 12, 557-571 (1991).
5. J.C.S.Moraes, E.M.Telles, F.C.Cruz, A.Scalabrin, D.Pereira, G.Carelli, N.Ioli, A.Moretti, F.Strumia, "New FIR Laser Lines and Frequency Measurements from Optically Pumped ¹³CD₃OH", *Int. J. Infrared and Millimeter Waves* 12, 1475-1486, (1991).
6. J.C.S.Moraes, A.Scalabrin, D.Pereira, G.Carelli, N.Ioli, A.Moretti, F.Strumia, "Spectroscopy of the Excited C-O Stretching Q Branch from ¹³CD₃OH: Measurements and Assignments of New FIR Laser Lines", *Infrared Phys.* 33, 133-139 (1992).
7. E.M.Telles, J.C.S.Moraes, A.Scalabrin, D.Pereira, "Observação de Novas Linhas Laser em ¹³CD₃OH", *Anais V Simp. Est. Lasers e Aplicações*, 1992, Paineis 16.
8. D.Pereira, A.Scalabrin, G.P.Galvao, K.M.Evenson, "¹²CD₃OH and ¹³CD₃OH Optically Pumped by a ¹³CO₂ Laser: New FIR Laser Lines and Assignments", *Int. J. Infrared and Millimeter Waves*, 13, 497-506 (1992).
9. F.C.Cruz, A.Scalabrin, D.Pereira, P.A.M.Vazquez, Y.Hase, F.Strumia, "The Infrared Absorption Spectra and Normal Coordinate Analysis of ¹³CH₃OH, ¹³CD₃OH, and ¹³CD₃OD", *J. Mol. Spectrosc.*, 155, (1992).
10. F.Catalani, F.C.Cruz, A.Scalabrin, D.Pereira, "A Regra do Produto Aplicada a Isótopos de Metanol", *V Simp. Est. Lasers e Aplicações*, 1992, Paineis 19.
11. J.C.S.Moraes, A.Scalabrin, D.Pereira, G.DiLionardo, L.Fusina "Infrared Fourier Transform Spectroscopy of ¹³CD₃OH in the 10 μ m Region" *Infrared Phys.* 31, 365-372 (1991).
12. J.C.S.Moraes, A.Scalabrin, D.Pereira, Moretti, F.Strumia "IR and FIR Spectroscopy of ¹³CD₃OH Around the 10P(22) and 10P(24) CO₂ Laser Lines", *Appl. Phys. B* 54, 24-28, (1992).
13. G.S.Luis, A.Scalabrin, D.Pereira, S.C.Zilio, "Espectros a Transformada de Fourier do Ácido Fórmico", *V Simp. Est. Lasers e Aplicações*, 1992, Paineis 18.
14. J.C.S.Moraes, E.M.Telles, F.C.Cruz, A.Scalabrin, D.Pereira, G.Carelli, N.Ioli, A.Moretti, F.Strumia, "Experimental Investigation of ¹³CD₃OH Infrared Transitions by Means of Optoacoustic Spectroscopy", *Int. J. Infrared and Millimeter Waves*, 12, (1992).
15. E.M.Telles, J.C.S.Moraes, A.Scalabrin, D.Pereira, A.Moretti, F.Strumia "Doppler-Free Optoacoustic Measurements in FIR Laser Active Molecules" *Infrared Phys.* 31, 415-423 (1991).
16. E.M.Telles, J.C.S.Moraes, A.Scalabrin, D.Pereira, "Espectroscopia Stark em Transições Laser do ¹³CD₃OH", *V Simp. Est. Lasers e Aplicações*, 1992, Comun. 23.
17. M.C.Hellmeister, D.Pereira, C.A.Ferrari, E.C.C.Vasconcellos, A.Scalabrin, "Construção e caracterização de diodos de contato de ponta do tipo Metal-Isolante-Metal, *Rev. Fis. Aplic. e Instrumentação* 4, 133-156 (1989).
18. Mirage, D.Pereira, F.Cruz, and A.Scalabrin, "Determination of the Saturation Parameter of Electronic Transitions in a Discharge by Optogalvanic Spectroscopy", *Nuovo Cimento D* 14, 605-611, (1992).
19. F.C.Cruz, M.G.Destro, A.Mirage, D.Pereira, A.Scalabrin, C.Schwab, "Espectroscopia Optogalvânica Intermodulada em vapores de Urânio" *V Simp. Est. Lasers e Aplicações*, 1992, Comun. 17.
20. F.C.Cruz, M.G.Destro, A.Mirage, D.Pereira, A.Scalabrin, C.Schwab, "Medida de Desvio Isotópico e Estrutura Hiperfina do Urânio utilizando IMOGS" *Simp. Est. Lasers e Aplicações*, 1992, Paineis 04.
21. F.C.Cruz, M.G.Destro, A.Mirage, D.Pereira, A.Scalabrin, C.Schwab, "Análise de Formas de Linha em Espectroscopia Optogalvânica de Intermodulação no Urânio" *Simp. Est. Lasers e Aplicações*, 1992, Paineis 06.
22. F.C.Cruz, J.V.B.Gomide, A.Scalabrin, A.Mirage, D.Pereira, "O Efeito Hanle Não Linear no Titânio por Espectroscopia Optogalvânica, *V Simp. Est. Lasers e Aplicações*, 1992, Comun. 21.
23. C.G.S.Costa, J.V.B.Gomide, A.Scalabrin and A.Mirage, "A simple method for the Optogalvanic Detection of Argon Ion Transitions in Hollow Cathode Lamps", *Nuovo Cimento D* 14, 613-616 (1992).
24. J.V.B.Gomide, N.Beverini, W.G.Cai, S.del Tredici, E.Maccioni, A.M.Messina, F.Strumia "Bombeio Ótico e Resfriamento com Laser de um Feixe Metaestável de Mg", *V Simp. Est. Lasers e Aplicações*, 1992, Comun. 18.
25. J.V.B.Gomide, F.C.Cruz, A.J.Polaquini, D.Pereira, A.Scalabrin, "Construção de um sistema de feixe atômico", *V Simp. Est. Lasers e Aplicações*, 1992, Paineis 10.

ABSTRACT

In this communication we give a progress report of the Thematic FAPESP Project "Atomic and Molecular Spectroscopy with Lasers: Applications to Frequency Metrology" which is being developed at the Quantum Electronics Department of the Physics Institute, UNICAMP.