

Figura 2. Diagrama esquemático de um laser de diodo.

elétron extra do cristal (semicondutores tipo p) quanto por átomos que podem doar um elétron para o cristal (semicondutores tipo n). Quando se aplica corrente através da junção de um diodo tipo p-n, os elétrons do material do tipo n e os "buracos" do material do tipo p são injetados na região da junção, e sua recombinação gera fótons. Cada um dos fótons gerados pode induzir outras recombinações, produzindo fótons adicionais. A ação laser ocorre se a região ativa está dentro de um ressoador óptico, que pode ser obtido clivando-se, de modo adequado, as faces opostas do cristal semiconductor (ver figura 2). Existe uma temperatura máxima para que o laser opere (geralmente um valor abaixo de 100 K) e um limite mínimo para a corrente (tipicamente, de algumas centenas de mA) acima da qual a ação laser predomina sobre as perdas devido à emissão espontânea, absorção e perda de radiação para fora da região ativa. Os lasers de diodo de sais de chumbo do tipo $Pb_{1-x}Sn_xTe$ possuem lacunas de energia que são funções lineares do fator x , ou seja:

$$v_s = v_0 + \delta x, \quad (2.1)$$

onde v_s é a região de emissão do laser, v_0 é a lacuna de energia para $x = 0$ e $\delta = dv/dx$. Assim, é possível variar a região de emissão do laser por ajuste do fator x . Maiores detalhes e bibliografia específica sobre estes lasers podem ser encontradas na referência¹¹.

A largura à meia altura (LMA) do ganho espontâneo destes lasers de diodo, Γ_s , é de 5 a 50 cm^{-1} e, para os mesmos:

$$\Gamma_s > \Gamma_c \quad (2.2)$$

onde Γ_c é a LMA dos modos da cavidade do laser, como mostrado na figura 3. Como v_0 depende fortemente da temperatura, a sintonia de v_s é convenientemente obtida com a variação deste parâmetro. Dentro da largura do perfil de ganho espontâneo, vários modos da cavidade podem oscilar, com uma diferença

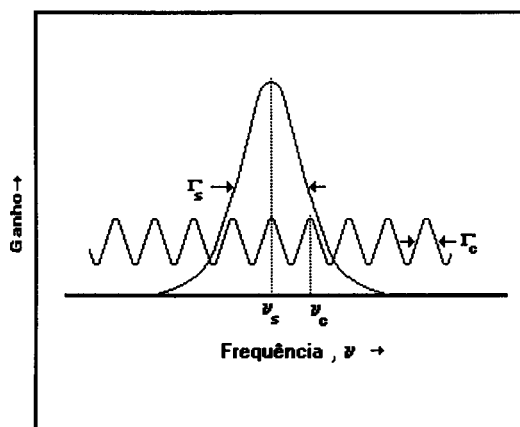


Figura 3. Ganho espontâneo e frequências da cavidade para um laser sintonizável hipotético.

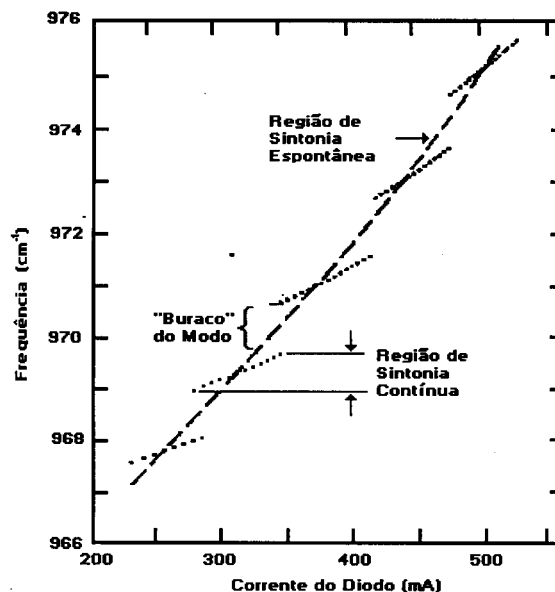


Figura 4. Características da sintonia de um laser de diodo de $Pb_{1-x}Sn_xTe$.

de frequência de aproximadamente $1 cm^{-1}$. Como v_s e v_c sintonizam em diferentes taxas com a temperatura (v_c varia porque o índice de refração da cavidade varia), ocorrem as chamadas "quebras de modos" (figura 4), ou seja, regiões dentro da faixa possível de emissão do laser de diodo em que não há emissão laser. Deste modo, para se obter um espectro contínuo de uma molécula, quando os lasers são utilizados para espectroscopia, são necessários de 2 a 3 diferentes diodos emitindo na mesma região. A frequência de saída do laser, v , é um valor intermediário entre v_s e v_c , dado por:

$$v = \frac{(v_c \Gamma_s + v_s \Gamma_c)}{\Gamma_s + \Gamma_c} \quad (2.3)$$

Em geral, a variação de v_s com a temperatura é de 0,5 a 1,0 $cm^{-1} K^{-1}$. Na prática, não é conveniente a variação da temperatura no laser de diodo como um todo para a sintonia fina. Em muitos arranjos experimentais, a temperatura é eficientemente alterada por sintonia de corrente: os semicondutores têm baixa condutividade térmica e, devido à impedância térmica entre a junção p-n e o trocador de calor (um suporte de cobre com temperatura altamente estável, como explicado abaixo), a dissipação IR^2 (I sendo a corrente e R , a resistência) aumenta a temperatura na região de junção, aumentando a lacuna de energia (e, portanto, a frequência emitida) e também o comprimento efetivo da cavidade através da variação do índice de refração. A taxa de sintonia do laser é de, aproximadamente, 1 a 30 $cm^{-1} A^{-1}$, contínua numa faixa de 1 a 3 cm^{-1} em um modo do laser. Nos equipamentos utilizados em espectroscopia, utiliza-se normalmente a variação da temperatura do laser de diodo como um todo para uma sintonia não refinada da frequência. Estas temperaturas, da ordem de 15 a 100 K, obtidas com o uso de refrigeradores com o ciclo de hélio fechado, são mantidas altamente estáveis com circuitos de aquecimento apropriados, que não permitem uma variação de temperatura maior do que frações de mK, assegurando uma largura espectral da ordem de $10^{-4} cm^{-1}$. Em resumo, fixa-se a temperatura do laser de diodo como um todo, sendo esta temperatura altamente estável, e faz-se a sintonia fina através da variação da corrente aplicada. Um único laser de diodo é capaz de uma sintonia quase contínua em faixas de 100 cm^{-1} , opera entre 15 e 100 K, com correntes máximas de 500 a 2000 mA e com uma tensão aplicada da ordem de frações de Volts.

3. ESPECTRÔMETRO A LASER DE DIODO

Um espectrômetro a laser de diodo da Spectra Physics, modelo SP5000, esquematizado na figura 5, é descrito, resumidamente, abaixo. O equipamento é constituído por:

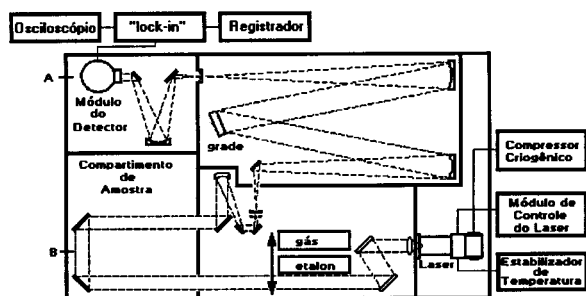


Figura 5. Diagrama esquemático do espectrômetro a laser de diodo da Spectra Physics, modelo SP5000.

- um refrigerador de ciclo fechado de hélio, estabilizado com respeito à vibração e temperatura. O refrigerador consiste de uma cabeça fria ("cold head"), onde podem ser colocados até quatro lasers de diodo, uma unidade compressora, um par de cabos flexíveis de aço inox, que ligam a cabeça fria ao compressor de hélio, e um estabilizador de temperatura. A cabeça fria é desenhada de modo a isolar os lasers das vibrações geradas pelo refrigerador e permitir uma estabilidade de temperatura melhor do que 0,0003 K (os lasers são montados em um suporte de cobre e são mantidos a vácuo durante a operação);
- um módulo de controle dos lasers, que incorpora uma série de funções de modulação e rampas de corrente, permitindo o registro de espectros de absorção convencionais e de primeira e segunda derivadas;
- um módulo óptico, que inclui:
 - um monocromador de rede de difração, com fenda variável, cujo objetivo é separar os modos de emissão do laser;
 - uma montagem de calibração, que consiste de uma célula para colocar um gás com linhas de absorção bem conhecidas (calibração absoluta do espectro), e de um "etalon", que nada mais é do que um interferômetro de Fabry-Perot, para calibração relativa do espectro (a variação de frequência do laser de diodo não é linear com a variação de corrente aplicada ao mesmo);
 - lente de KBr, colocada logo na saída do feixe emitido pelo laser de diodo, a fim de colimar o feixe de radiação (o feixe do laser possui divergência elevada);
 - um modulador mecânico ("chopper"), utilizado para referência de analisadores de sinal;
 - um compartimento para colocar a célula com a amostra. Neste local, pode-se adaptar um sistema óptico de transferência, para uso de células de múltiplas passagens de grandes caminhos ópticos.
 - um compartimento para receber o detector;
 - um compartimento para se adaptar a cabeça fria com os lasers de diodo.
- um detector apropriado para cada região de trabalho. No caso do equipamento do IEAv, os lasers disponíveis emitem na região de 10 a 16 μm , e utiliza-se um detector de diodo de HgCdTe, refrigerado a nitrogênio líquido.
- um analisador de sinal (emprega-se um amplificador "lock-in");
- um osciloscópio, utilizado para localizar modos do laser e visualizar o espectro antes do registro;
- um registrador x-y.

4. EMPREGO NA ÁREA DE ESPECTROSCOPIA

Os lasers de diodo têm sido empregados em cinco classes de espectroscopia: espectroscopia de absorção, espectroscopia por modulação, espectroscopia heteródina, espectroscopia optoacústica e espectroscopia de dupla ressonância, descritas, resumidamente, a seguir.

4.1. Espectroscopia de Absorção

Devido à alta resolução associada aos lasers de diodo, é possível a obtenção de larguras de linha com grande precisão, além de parâmetros como forma de linha, coeficientes de alargamento de linhas e deslocamentos por pressão. A figura 6 mostra o espectro de CD_3OH obtido com laser de diodo, comparando-o com o espectro obtido com um espectrofotômetro de rede (resolução de $0,5 \text{ cm}^{-1}$).

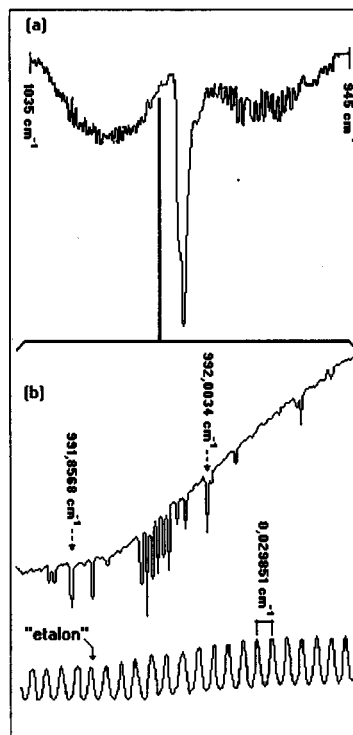


Figura 6. (a) Espectro de CD_3OH registrado em um espectrofotômetro de rede (resolução de $0,5 \text{ cm}^{-1}$) (b) espectro da mesma molécula registrado no espectrômetro a laser de diodo (resolução da ordem de $3 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$).

Embora a resolução espectral dos lasers de diodo seja alta, as estruturas fina e hiperfina dos espectros no infravermelho das moléculas podem não ser resolvidas devido à largura Doppler das linhas de absorção (espectroscopia limitada pelo efeito Doppler). Os métodos mais eficientes para se obter espectros com resolução sub-Doppler e que podem ser utilizados com a espectroscopia são os seguintes⁴:

- expansão supersônica de moléculas no estado gasoso (ou vapor) através de uma tubeira, cruzando-se o feixe laser perpendicularmente ao feixe de moléculas produzido. Esta técnica permite o resfriamento das moléculas a temperaturas da ordem de unidades ou dezenas de K, diminuindo a largura Doppler das linhas, além de tornar possível a obtenção de espectros de alta resolução de moléculas de alto peso molecular, cujos espectros são bastante complexos a temperaturas próximas à ambiente, devido à presença de muitas bandas quentes;
- uso da técnica do item anterior, associada a colimadores;
- absorção saturada ou método de Lamb Dip invertido.

Um exemplo da necessidade do emprego da alta resolução e do resfriamento dinâmico é dado pelo espectro do UF₆. Em razão do alto valor da função de partição vibracional, mesmo a baixas temperaturas, a maior parte da população das moléculas do UF₆ ocupa estados vibracionalmente excitados, como mostrado na tabela 1, de modo que seu espectro consiste de uma sobreposição de centenas de bandas quentes, cada uma com uma estrutura rotacional bastante larga. A combinação das técnicas de feixes moleculares supersônicos e espectroscopia de absorção a laser de diodo permite superar estas dificuldades, possibilitando uma adequada resolução e identificação da estrutura rovibracional fina. A figura 7 mostra espectros do UF₆ resfriado a 215 e 160 K¹² e a tabela 2 apresenta a atribuição de algumas destas linhas¹²⁻¹⁴.

Tabela 1. População relativa do estado vibracional fundamental e estados rotacionais de maior população (J_{\max}) a várias temperaturas.

T (K)	População no Estado Fundamental (%)	J_{\max}
80	65	32
160	11	45
215	3	52
300	0,04	62

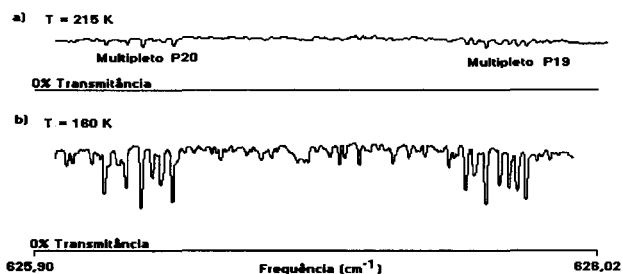


Figura 7. Espectros de alta resolução de 50 Torr de UF₆ expandidos através de uma tubeira supersônica com nitrogênio¹².

Tabela 2. Frequências vibracionais experimentais e teóricas do modo ν_3 (cm⁻¹) correspondentes aos multipletos P20 e P19 do UF₆.

$\nu_{\text{exp.}}$ (cm ⁻¹)	Multipletto P(20)		$\nu_{\text{exp.}}$ (cm ⁻¹)	Multipletto P(19)	
	$\nu_{\text{teór.}}$ (cm ⁻¹)	Atribuição		$\nu_{\text{teór.}}$ (cm ⁻¹)	Atribuição
625,8918	625,8917	A ₁ (1) + E (3) + F ₁ (4)	625,9835	625,9835	F ₁ (0) + F ₂ (0)
625,8968	625,8967	F ₂ (4) + F ₁ (3)	625,9885	625,9882	A ₂ (0) + F ₂ (1) + E (0)
625,9006	625,9005	E (2) + F ₂ (2)	625,9921	625,9917	F ₁ (1)
	625,9007	A ₂ (0)		625,9918	F ₂ (2)
625,9034	625,9031	F ₂ (2)	625,9944	625,9940	E (1)
	625,9034	F ₁ (2)		625,9942	F ₁ (2)
625,9047	625,9045	A ₁ (0)	625,9950 ^a	625,9949	A ₁ (0)
625,9059	625,9053	F ₁ (1)	625,9964	625,9958	F ₁ (3)
	625,9056	E (1)		625,9961	F ₂ (3)
625,9062	625,9061	F ₂ (1)	625,9965	A ₂ (1)	
			625,9987	F ₂ (4)	
			625,9987	E (2)	
			625,9988	F ₁ (4)	
625,9088	625,9085	F ₁ (0)			
	625,9086	E (0)			
	625,9087	F ₂ (0)			

a ombro

4.2. Espectroscopia por Modulação

Na espectroscopia por modulação, também denominada espectroscopia derivativa, o que se obtém é a primeira ou segunda derivadas da curva de distribuição de intensidade, ou seja, dl/dv ou d^2l/dv^2 . Este tipo de espectroscopia é aplicável em situações onde se pode ganhar informações a partir do conhecimento das características da distribuição espectral de intensidade¹⁵ (estudos de forma e largura de linhas), na detecção de traços de gás¹⁶ (o sinal de derivada é diretamente proporcional à concentração da molécula) e na obtenção da posição de linhas com melhor precisão.

A técnica para se obter a derivada do sinal óptico, dl/dv , consiste em modular a frequência de radiação, ν , senoidalmente com uma frequência de modulação, f , menor do que 10 kHz, no caso do espectrômetro a laser de diodo. A figura 8 mostra esquematicamente como a primeira derivada é obtida. Modulando-se a frequência da radiação, ν , com frequência de modulação f , induz-se uma modulação em intensidade de sinal medido com a mesma frequência f . Quanto mais íngreme a distribuição de intensidade, maior a amplitude da modulação de intensidade. A medida da amplitude do sinal modulado de intensidade obtido no detector é proporcional à primeira derivada da intensidade em relação à frequência de radiação. Se for medida a amplitude de modulação da intensidade em relação a uma frequência duas vezes maior do que a frequência de modulação, o que se obtém é um

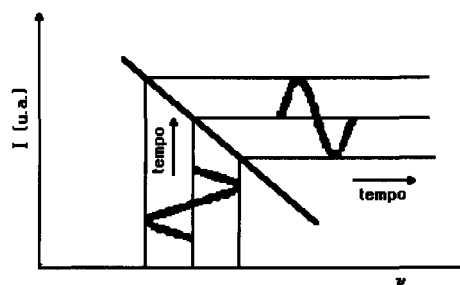


Figura 8. Obtenção da primeira derivada na espectroscopia de modulação.

sinal proporcional à curvatura da função distribuição de intensidade, que é a segunda derivada da intensidade em relação à frequência de radiação¹⁵.

4.3. Espectroscopia Heteródina

Esta técnica é empregada especialmente na determinação precisa da posição de linhas de absorção por comparação com linhas de emissão laser de comprimento de onda conhecidos com precisão (desvio de $\pm 0,0002 \text{ cm}^{-1}$)^{17,18}. Na técnica de espectroscopia heteródina no infravermelho, misturam-se duas frequências, ν_1 e ν_2 (uma das quais com valor conhecido com precisão, cuja fonte é denominada de oscilador local - OL), em um fotodiodo de resposta rápida (geralmente, HgCdTe), medindo-se a frequência de batimento entre as duas ($\nu_1 - \nu_2$), com a utilização de um analisador de espectro na região de radiofrequência. Osciladores locais bastante utilizados são os lasers de CO₂ e CO, podendo-se, também, empregar lasers de diodo em uma frequência fixa. A título de ilustração do uso da técnica na prática, considere-se um experimento em que um laser de CO₂ é utilizado como OL, na frequência ν_o , e o laser de diodo como fonte, sintonizável em $\nu_d = \nu_o \pm \Delta f$, Δf limitado pela largura de banda do fotodiodo de HgCdTe (ao redor de 5 Ghz). Primeiramente, faz-se parte da radiação do laser de diodo passar por uma célula com o gás de interesse, variando-se sua frequência lentamente até que esta coincida com o centro de uma linha de absorção ($\nu_d = \nu_a$). Neste ponto, procede-se à mistura de ondas, obtendo-se o valor de $\nu_o - \nu_a$, e, conseqüentemente, ν_a .

4.4 Espectroscopia Opto-Acústica

Na espectroscopia opto-acústica de gases, radiação laser ou de uma fonte convencional com intensidade modulada, incide sobre uma célula contendo a amostra. Se a radiação é absorvida pelas moléculas, o resultado é a produção de distúrbios de pressão, resultando em ondas sonoras que são detectadas por um microfone¹⁹. Por ser muito sensível, a técnica é utilizada na detecção de traços de gás ou de gases com baixo coeficiente de absorção. Uma das limitações da técnica com lasers de diodo é sua baixa potência, em torno de 1 mW; porém, com a utilização de espectroscopios mais sensíveis, é possível chegar-se à determinação de coeficientes de absorção da ordem de 10^{-9} cm^{-1} . O primeiro trabalho utilizando a técnica foi realizado na molécula de CH₄ em 1972²⁰.

4.5 Espectroscopia de Dupla Ressonância

Na espectroscopia de dupla ressonância, duas frequências diferentes são utilizadas para excitar e analisar simultaneamente um conjunto de níveis energéticos da molécula. Os níveis excitados têm suas populações alteradas pela radiação de excitação e a radiação de prova monitora o efeito na absorção. Experimentos de espectroscopia de dupla ressonância são utilizados na análise de espectros complexos, para estudos de relaxação de níveis energéticos específicos e para seguir a evolução dos estados energéticos da molécula durante processos de absorção multifotônica⁵. Esta técnica é poderosa, também, para a atribuição de espectros rovibracionais complicados, como o do NH₃, na espectroscopia de microondas de moléculas vibracionalmente excitadas e para a observação de transições proibidas nos estados vibracionais fundamental e excitado^{4,21}. Outros estudos incluem a absorção de bandas quentes, onde se utiliza um laser de CO₂ para popular estados vibracionais excitados e o laser de diodo como radiação de prova²².

5. CONCLUSÃO

A espectroscopia com lasers de diodo, devido à sua resolução, sensibilidade e precisão, encontra ampla aplicação em diversas áreas, podendo ser empregada com diversas técnicas experimentais. Isso torna possível a sua utilização para se obter constantes espectroscópicas de moléculas com espectro complicado, na obtenção de espectros de traços de gás, estudos de moléculas na atmosfera, espectroscopia de íons moleculares e de moléculas de Van der Waals, além de estudos de transferência de energia entre modos da molécula. Com o desenvolvimento de lasers de diodo, que levarão à melhora de sua sintonia e ampliação da região de emissão, novas áreas de pesquisa certamente serão abertas.

REFERÊNCIAS

1. Connes, J.; *J. Rev. Opt.* **1961**, *40*: 45, 116, 171, 231.
2. Connes, J.; Connes, P.; *J. Opt. Soc. Am.* **1966**, *56*, 896.
3. Connes, J.; Delouis, H.; Connes, P.; Guelachvili, G.; Maillard, J. P.; Michel, G.; *Nouv. Rev. Opt. Appl.* **1970**, *1*, 3.
4. Eng, R. S.; Butler, J. F.; Linden, K. J.; *Opt. Eng.* **1980**, *19*, 945.
5. McDowell, R. S.; *Vibrational Spectra and Structure* **1980**, *10*, 1.
6. Mantz, A. W.; *Microchem. J.* **1994**, *50*, 351.
7. Webster, C. R.; May, R. D.; Toohey, D.; Avallone, L. M.; Anderson, J. G.; Newman, P. A.; Lait, L. R.; Schoebl, M. R.; Elkins, J.; Chan, K. R.; *Science* **1993**, *261*, 1130.
8. Yoshinari, T.; Wahlen, M.; *Nature* **1985**, *317*, 349.
9. Willey, D. R.; Ross, K. A.; Dunjko, V.; Mantz, A. W.; *The 49th Ohio State University International Symposium on Molecular Spectroscopy 1994, RH02*, Columbus, Ohio, June 13-17.
10. Lin, Y. M.; Beaudet, R. A.; *J. Chem. Phys.* **1994**, *98*, 8310.
11. Butler, J. F.; Calawa, A. R.; Phelan Jr., R. J.; Harman, T. C.; Strauss, A. J.; Rediker, R. H.; *Appl. Phys. Lett.* **1964**, *5*, 75.
12. Sbampato, M. E.; *Caracterização da Expansão de UF₆ em Feixe Molecular Supersônico por Espectroscopia no Infravermelho*; Tese de Doutorado, Instituto de Química da USP, 1994.
13. Roberto Nt., O.; *Atribuição do Espectro Infravermelho de Ultra-Resolução de Moléculas Poliátômicas. Espectroscopia Rovibracional Fina do UF₆*, **1994**, NT IEAv 011/93.
14. Aldridge, J. P.; Brock, E. G.; Filip, H.; Flicker, H.; Fox, K.; Galbraith, H. W.; Holland, R. F.; Kim, K. C.; Krohn, B. J.; Magnuson, D. W.; Maier II, W. B.; McDowell, R. S.; Patterson, C. W.; Smith, D. F.; Werner, G. K.; *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 34.
15. Hager Jr., R. N.; *Anal. Chem.* **1973**, *45*, 1131 A.
16. Inman, R. S.; McAndrew, J. J. F.; *Analytical Chem.* **1994**, *66*, 2471.
17. Sattler, J. P.; Worchesky, T. L.; Ritter, K. J.; Lafferty, W. J.; *Opt. Lett.* **1980**, *5*, 21.
18. Schieder, R.; *Inf. Phys. Technol.* **1994**, *35*, 477.
19. Rosencwaig, A.; *Photoacoustic and Photoacoustic Spectroscopy*, John Wiley & Sons: New York 1980.
20. Pike, A.; Hinkley, E. D.; Calawa, A. R.; *Opt. Res.* **1972**, *1*, M. I. I. Lincoln Laboratory: Lexington, MA.
21. Takami, M.; *Appl. Phys. Lett.* **1979**, *34*, 682.
22. Moulton, P. F.; Larsen, D. M.; Walpole, J. N.; Mooradian, A.; *Opt. Lett.* **1977**, *1*, 51.