

Andreia de Faria Nogueira

Estudo Espectroscópico da Molécula  
RbCs: Um novo paradigma para as  
curvas de potencial



**INSTITUTO DE FÍSICA**  

---

**Universidade Federal Fluminense**

*Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do título de  
Doutor em Física*

**Universidade Federal Fluminense**

**Instituto de Física**

**Orientador: Dr. Carlos Eduardo Fellows**

Niterói - Rio de Janeiro

2008

*Para meus pais com todo meu amor*

# Agradecimentos

- Ao Fellows, pela sua amizade, sua dedicação, por sua orientação ímpar e principalmente pela sua paciência. Agradeço também, pelo apoio que me deu num momento muito delicado de minha vida e certamente sem este apoio não teria ânimo para concluir minha tese;

- Aos meus pais, por todos os sacrifícios que fizeram para nos educar, por todo apoio emocional e financeiro, pelo amor e dedicação infindáveis. À minha mãe, que tem sempre palavras carinhosas e sábias para me dizer;

- Ao Belvedere, pelo incentivo dado para retornar meus estudos, pelo seu carinho, apoio e compreensão;

- À Drica, pelo nosso companheirismo, amizade, por me entender tão bem e por sempre tornar nossas reuniões em família em momentos divertidos;

- Ao Cesinha, pelo carinho, pela preocupação e pelo empenho em me ajudar profissionalmente;

- À Pilinha, amiga de verdade, companheira, obrigada pela solidariedade e carinho;

- Aos amigos do laboratório, Marquito, Regui, Lulu e BárbaraK por transformarem nosso ambiente de trabalho num ambiente alegre e fraterno. Agradeço em especial ao Lulu e a Bárbarak pelo carinho, amizade, pela disposição em aturar minhas crises de ansiedade. Agradeço ainda ao Lulu pelas figuras feitas com tanto preciosismo e a BárbaraK pela disposição em me ajudar na edição do texto;

- Ao Fábio, pela nossa amizade de muitos anos;

- Aos meus colegas e amigos do Departamento de Matemática Aplicada, Edson, Hamilton e Wanderlei, pela amizade, pela acolhida e pela confiança depositada no meu trabalho;

- Ao Dr. Valter Müller, pessoa que serei eternamente grata, que com sua competência e com uma dedicação sem limites, fez o impossível para me recuperar;

- Ao prof. Paulo Gomes, pela paciência e pela orientação dada no meu exame de qualificação;

- Aos funcionários da pós graduação, em especial ao João e à Luana pela competência e pela amizade;
- Aos funcionários da biblioteca;
- Ao CNPq por financiar meus estudos.

# Resumo

Neste trabalho analisamos o espectro de emissão da molécula RbCs, obtido no Laboratório Aimé Cotton, Orsay, França, cujas transições foram excitadas a partir do estado eletrônico fundamental  $X^1\Sigma^+$  para o estado  $4^1\Sigma^+$  e para o estado  $A^1\Sigma^+$  através de lasers monomodo sintonizáveis.

Apresentamos neste trabalho as curvas potencial dos estados eletrônicos  $4^1\Sigma^+$ ,  $A^1\Sigma^+$  e  $b^3\Pi$  da molécula RbCs. Descreveremos o potencial com base na análise espectroscópica da molécula e utilizamos para os estados  $A^1\Sigma^+$  e  $b^3\Pi$  método RVD e o potencial de Hannover, visto que o método RKR não é o modelo mais adequado para estados fortemente perturbados. Já para o estado  $4^1\Sigma^+$  utilizamos, além do método RVD (Representação de Variável Discreta) e o potencial de Hannover, o modelo RKR (Rydberg, Klein e Rees) e o potencial de Dunham e fazemos uma comparação entre eles. Ainda em relação a curva de potencial para o estado  $4^1\Sigma^+$ , mostramos que os resultados obtidos no presente trabalho correspondem satisfatoriamente aos resultados teóricos mais recentes.

# Abstract

This study analyzes the spectrum of some electronic states of the RbCs molecule, where the spectra were obtained at the the Laboratoire Aimé Cotton, Orsay, France, whose transitions were excited from the electronic ground state  $X^1\Sigma^+$  to the state  $4^1\Sigma^+$  and the state  $A^1\Sigma^+$  through tunable single mode dye lasers.

We present in this work the potential energy curves of electronic states  $4^1\Sigma^+$ ,  $A^1\Sigma^+$  and  $b^3\Pi$  of the molecule of RbCs. The potential energy curves will be described based on spectroscopic analysis of the molecule and for the electronic states  $A^1\Sigma^+$  and  $b^3\Pi$  the DVR method and the Hannover potential will be used, since the RKR method is not the most appropriate model for strongly perturbed states. For the electronic state  $4^1\Sigma^+$ , besides the method DVR and the Hannover potential, the Dunham model and the RKR potential will be used in order to compare the results between them. Even regarding the potential of the electronic state  $4^1\Sigma^+$ , the results obtained in this work satisfactorily meet the latest theoretical results.

# Conteúdo

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Aspectos Teóricos</b>	<b>5</b>
2.1	Introdução . . . . .	5
2.1.1	Aproximação de Born-Oppenheimer . . . . .	5
2.1.2	Movimento Nuclear na Aproximação de Born-Oppenheimer	10
2.2	O Spin Eletrônico . . . . .	19
2.3	Casos de Acoplamentos de Hund . . . . .	20
2.4	Simetrias dos Níveis de Energia de Moléculas Diatômicas: Paridade	26
2.4.1	Regras de Seleção das Transições Moleculares . . . . .	32
2.4.2	Regras de Seleção para os casos (a) e (b) de Hund . . . . .	34
2.4.3	Regras de Seleção aplicáveis somente ao caso (a) de Hund	35
2.4.4	Regras de Seleção aplicáveis somente ao caso (b) de Hund	35
2.4.5	Regras de Seleção aplicáveis somente ao caso (c) de Hund .	35
2.4.6	Regras de Seleção aplicáveis somente ao caso (d) de Hund	36
2.4.7	Violação de Regras de Seleção Aproximadas . . . . .	36
2.5	O Método R.K.R . . . . .	36
2.6	Teoria de Perturbação . . . . .	40
2.6.1	Teoria de Perturbação Independente do Tempo . . . . .	40
2.6.2	Perturbação entre dois estados discretos . . . . .	46
<b>3</b>	<b>Técnicas Experimentais</b>	<b>53</b>
3.1	Introdução . . . . .	53
3.2	Espectroscopia por Transformada de Fourier . . . . .	53
3.2.1	Princípios da Espectroscopia de Fourier . . . . .	54
3.2.2	Função do Aparelho . . . . .	56
3.2.3	Amostragem do Interferograma . . . . .	59
3.2.4	Vantagens da Espectroscopia por Transformada de Fourier	62
3.3	Fluorescência Induzida por Laser . . . . .	64
3.4	A Fonte de RbCS . . . . .	66
3.4.1	O "Heat-Pipe" como fonte espectroscópica . . . . .	66
3.4.2	A Montagem Experimental . . . . .	67

<b>4</b>	<b>Estudo Espectroscópico da Molécula RbCs</b>	<b>69</b>
4.1	Introdução . . . . .	69
4.2	Tratamento dos Espectros . . . . .	70
4.2.1	Sistemática de Registro dos Espectros . . . . .	71
4.2.2	Atribuição dos Números Quânticos . . . . .	74
4.3	A Transição $A^1\Sigma^+/b^3\Pi - X^1\Sigma^+$ . . . . .	76
4.4	A Transição $4^1\Sigma^+ - A^1\Sigma^+/b^3\Pi$ . . . . .	79
4.5	Tratamento Numérico . . . . .	85
4.6	Aplicação aos dímeros alcalinos . . . . .	89
4.6.1	Resultados para a transição $A^1\Sigma^+/b^3\Pi - X^1\Sigma^+$ . . . . .	90
4.6.2	Resultados para a transição $4^1\Sigma^+ - A^1\Sigma^+/b^3\Pi$ . . . . .	93
<b>5</b>	<b>Conclusão</b>	<b>103</b>
<b>A</b>	<b>A Quadratura Gaussiana</b>	<b>107</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>113</b>

# Lista de Figuras

2.1	Sistema no Referencial do Centro de Massa . . . . .	8
2.2	Simetria axial sobre o eixo internuclear de uma molécula diatômica	9
2.3	Potencial de Morse e Potencial do Oscilador Harmônico . . . . .	15
2.4	Caso (a) de Hund . . . . .	21
2.5	Níveis de energia rotacional do estado $^3\Pi$ no caso (a) de Hund. . .	22
2.6	Caso (b) de Hund . . . . .	23
2.7	Níveis de energia rotacional dos estados $^2\Sigma$ $^2\Pi$ no caso (b) de Hund.	24
2.8	Caso (c) de Hund . . . . .	25
2.9	Caso (d) de Hund . . . . .	25
2.10	Paridade dos níveis de energia rotacionais de $^1\Sigma$ . . . . .	32
2.11	Curva de energia potencial . . . . .	37
2.12	As linhas sólidas representam as energias perturbadas; as linhas tracejadas representam as energias para os casos hipotéticos de não interação entre os dois estados; a linha tracejada e pontilhada representa a média aritmética, não influenciada pela perturbação das curvas sólidas. . . . .	47
2.13	Diferença entre os termos de energia perturbados e não perturbados em função do número quântico rotacional . . . . .	48
2.14	Distribuição de intensidades na vizinhança do ponto de perturbação.	51
3.1	Esquema do Interferômetro de Michelson . . . . .	54
3.2	Função Degrau Unitário . . . . .	57
3.3	Função de Aparelho com e sem apodização . . . . .	58
3.4	Distribuição de Funções de Dirac . . . . .	60
3.5	Distribuição de Funções de Dirac no Espaço Recíproco . . . . .	60
3.6	Função do Aparelho . . . . .	61
3.7	Intervalo Espectral Livre . . . . .	62
3.8	Esquema da técnica de Fluorescência Induzida por Laser . . . . .	64

3.9	Montagem Experimental: 1. Fonte Laser (corante), 2. $\lambda$ -meter, 3. Analisador de Modo Fabry-Perrot, 4. Osciloscópio, 5. Heat-Pipe, 6. Espelhos Coletores de Fluorescência, 7. Espectrômetro de Transformada de Fourier de 2 metros de caminho óptico, 8. Fotomultímetro que controla a estabilidade da fluorescência do RBCS . . . . .	67
4.1	Esquema das transições analisadas no nosso trabalho. . . . .	71
4.2	Espectro relativo à transição $A^1\Sigma^+/b^3\Pi - X^1\Sigma^+$ . . . . .	72
4.3	Espectro relativo à transição $4^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ . . . . .	73
4.4	Espectro relativo à transição $4^1\Sigma^+ - A^1\Sigma^+/b^3\Pi$ . . . . .	73
4.5	Espectro da molécula RbCs referente à transição $A^1\Sigma^+/b^3\Pi - X^1\Sigma^+$ . . . . .	75
4.6	Ilustração de uma série vibracional . . . . .	76
4.7	Energia em função de $J(J+1)$ , do sistema $A^1\Sigma^+ - b^3\Pi$ , usados neste trabalho. . . . .	78
4.8	Representação esquemática das transições . . . . .	82
4.9	Diagrama de Gerö para três séries vibracionais. . . . .	83
4.10	Termos de energia calculados e observados na região de cruzamento. . . . .	91
4.11	Função spin-órbita diagonal para o estado $b(= V(^3\Pi_1) - V(^3\Pi_0))$ para vários ajustes (linhas sólidas), para cálculos <i>ab initio</i> [41] (linha tracejada clara) e a função final (linha tracejada escura). . . . .	92
4.12	Potenciais para os estados $A$ e $b^3\Pi_0$ gerados pelo nosso ajuste. . . . .	93
4.13	Curvas de Potencial para a molécula RbCs. A curva sólida indica o potencial com simetria $0^+$ obtido por [12]. A curva tracejada é o ajuste do potencial calculado no presente trabalho [42]. Ambas curvas são relativas ao estado eletrônico $4^1\Sigma^+$ . Os índices no estado tripleto representam as componentes predominantes no caso (a) de Hund, para R pequeno. . . . .	97
4.14	Curvas de Potencial obtidas através do método RVD e do método RKR. . . . .	98
A.1	Demonstração do método de Gauss com dois pontos, a partir do método trapezoidal . . . . .	108
A.2	Dedução do método de Gauss . . . . .	110

# Lista de Tabelas

2.1	Momentos Angulares de uma Molécula. . . . .	20
4.1	Níveis Rotacionais do estado eletrônico $4^1\Sigma^+$ do RbCs. Os termos de energia, $T(\nu, J)$ e os resíduos do ajuste (Resid.) estão em $cm^{-1}$ . . . . .	81
4.2	Ajuste das constantes espectroscópicas do estado eletrônico $4^1\Sigma^+$ do RbCs através do modelo de Dunham. $T_e, \omega_e$ e $B_e$ estão em $cm^{-1}$ . . . . .	83
4.3	Ajuste dos termos de energia do estado eletrônico $4^1\Sigma^+$ do RbCs através do modelo de Dunham. <i>Obs</i> são os valores observados experimentalmente, <i>Calc</i> são os valores calculados através do ajuste. O erro é igual a 0.23844. Os termos de energia e o erro estão em $cm^{-1}$ . . . . .	85
4.4	Resultado do programa RKR1 de Leroy para o estado $4^1\Sigma^+$ do RbCs. estão em $cm^{-1}$ . . . . .	99
4.5	Parâmetros ajustados para os estados $A^1\Sigma^+$ e $b^3\Pi_0$ do RbCs. $P \equiv$ parâmetro, $R_e$ é dado em $\text{Å}$ , $b$ é adimensional e todos os outros parâmetros estão em $cm^{-1}$ . . . . .	100
4.6	Comparação com resultados obtidos anteriormente. $T_e, \omega_e$ e $B_e$ estão em $cm^{-1}$ , $R_e$ em $\text{Å}$ . O valor de $B_e$ da referência [8] foi calculado somente para $\nu' = 15$ . Os valores entre parênteses correspondem aos algarismos duvidosos e * é um valor estimado. . . . .	100
4.7	Ajuste dos parâmetros para o potencial $V(R)$ de Hannover. $T_e, a_i$ e $c_j$ estão em $cm^{-1}$ , $R_e$ em $\text{Å}$ e $b$ é adimensional. . . . .	101



# Capítulo 1

## Introdução

A molécula diatômica mista alcalina mais pesada, o RbCs, tem sido objeto de poucos estudos espectroscópicos. Walter e Barrat [1], em 1920 foram os primeiros a observar um espectro de banda em  $17730\text{ cm}^{-1}$ , referente a esta molécula. Posteriormente, Loomis e Kush [2] observaram outro espectro do RbCs proveniente de um estado excitado em  $13747\text{ cm}^{-1}$ . A primeira observação experimental de um espectro com maior resolução, onde níveis rotacionais foram observados, foi realizado por Kato et al. [3], 47 anos depois, utilizando a técnica de Fluorescência Induzida por Laser (FIL). Com o objetivo de obter um conjunto de constantes moleculares mais precisas para o estado eletrônico fundamental  $X^1\Sigma^+$ , Gustavsson et al. [4] combinaram a técnica de FIL com a Espectroscopia por Transformada de Fourier (ETF). Num segundo estudo, Gustavsson et al. [5], ainda utilizando as técnicas de FIL associada a ETF, realizaram estudos referentes a alguns estados excitados desta molécula. Neste estudo foram analisados os estados eletrônicos  $2^1\Pi$ ,  $4^1\Pi$ ,  $5^1\Pi$ ,  $3^1\Sigma^+$  e  $7^1\Sigma^+$ . Fellows et al. [6], baseados nos dados de Gustavsson [5] desenvolveram um tratamento para a parte de longo alcance da curva de energia potencial, considerando o termo de energia de troca e calculando os coeficientes de Van der Waals  $C_n$  do estado eletrônico fundamental. Outros estudos experimentais foram realizados por Kim e Yoshihara [7] [8], usando feixes moleculares

e duas técnicas de fotoionização.

Com o intuito de descrever melhor os níveis de energia da molécula de RbCs, é essencial fazer uma caracterização adequada dos seus vários estados excitados, a começar pelo primeiro estado  $^1\Sigma^+$  excitado, o estado  $A^1\Sigma^+$ . Mas já no estudo deste estado uma dificuldade relevante é encontrada, o forte acoplamento spin-órbita entre este estado eletrônico,  $^1\Sigma^+$  (estado  $A$ ) e o estado eletrônico  $^3\Pi$  (estado  $b$ ). A análise dos termos de energia referentes ao estado eletrônico  $A^1\Sigma^+$  nas transições entre este e o estado eletrônico fundamental  $X^1\Sigma^+$  são muito dificultadas pela presença desta perturbação que é extremamente forte e impossibilita o tradicional método de análise de dados. Com o objetivo de contornar este problema, métodos alternativos para simular espectros diatômicos e termos de energia têm sido desenvolvidos e aplicados de forma esclarecedora, tanto nos cálculos relacionados as moléculas de  $Rb_2$  e  $Cs_2$ , quanto nos cálculos feitos por nós para a interpretação do espectro da molécula de RbCs. Graças a técnica de FIL combinada com a ETF obteve-se medidas mais precisas para estas transições.

Neste trabalho analisamos o espectro de emissão da molécula de RbCs, obtido por C.E.Fellows no Laboratório Aimé Cotton, Orsay, França, cujas transições foram excitadas a partir do estado eletrônico fundamental  $X^1\Sigma^+$  para o estado  $4^1\Sigma^+$  e para o estado  $A^1\Sigma^+$  através de lasers monomodo sintonizáveis. Através da excitação com raias do laser de Ti:Sa, oscilando na região do infravermelho próximo ( $\approx 10.000cm^{-1}$ ), novas séries rotacionais-vibracionais da transição  $A^1\Sigma^+/b^3\Pi - X^1\Sigma^+$ , puderam ser obtidas. Estas novas transições foram atribuídas sem ambigüidade, pelo fato de possuímos dados extremamente confiáveis do estado  $X^1\Sigma^+$  [9]. As diferenças entre raias P-P, R-R consecutivas de uma mesma série nos fornece a quantidade  $\Delta G''(\nu, \nu + 1)$  e a diferença entre um par P-R nos fornece a diferença de energia entre níveis rotacionais  $\Delta^2 F''$ , como veremos no capítulo 2. A partir destas informações, obtivemos nu-

mericamente o valor dos termos de energia  $T_{A/b}$  da mistura de estados  $A/b$ , para a referida transição.

Com o laser monomodo operando com os corantes DCM e Rh6G, duas séries de espectros foram registradas. A primeira na região entre 16000 e 10000  $cm^{-1}$ , visando observar as transições entre o estado  $4^1\Sigma^+$  e o estado eletrônico fundamental  $X^1\Sigma^+$ . A segunda série de espectros, excitada pelas mesmas raias laser, foi registrada na região do infravermelho próximo (6000 - 7000  $cm^{-1}$ ) que corresponde a transição entre os estados eletrônicos  $4^1\Sigma^+$  e  $A^1\Sigma^+/b^3\Pi$ , com objetivo de obtermos mais informações sobre a mistura de estados  $A/b$  e sobre o estado  $4^1\Sigma^+$ .

Bergeman et al [10], utilizando a Representação de Variáveis Discretas (RVD) combinada com potenciais RKR e coeficientes de Dunham, obtiveram constantes moleculares para os estados eletrônicos excitados  $A^1\Sigma^+$  e  $b^3\Pi$ , usando valores de termos de energia  $T_{A/b}$  dos referidos estados, obtendo assim a primeira classificação destes termos. Desta forma, usando os cálculos realizados por Bergeman et al. [10], pudemos, através do principio de Ritz-Rydberg, associar a cada linha espectral com um numero de onda  $\sigma$ , a diferença entre os termos de energia (term-value)  $T_4(\nu', J')$  do estado superior e  $T_{A/b}(\nu'', J'')$  da mistura de estados inferiores, ou seja,  $\sigma = T_4(\nu', J') - T_{A/b}(\nu'', J'')$ . Desta maneira, obtivemos pela primeira vez termos de energia para o estado eletrônico  $4^1\Sigma^+$  com valores de números quânticos rotacionais diferentes de zero.

Uma vez calculados os valores dos termos de energia  $T_4$  para o estado eletrônico  $4^1\Sigma^+$ , partimos da atribuição inicial para os números quânticos vibracionais, sugeridos por Yoshihara et al. [8] e com estes valores determinados, ajustamos os níveis de energia pela expressão de Dunham:

$$T_4 = \sum Y_{ij} \rho \left( \nu' + \frac{1}{2} \right)^i [\rho^2 J'(J' + 1)]^j,$$

com  $\rho = 1.0$  para o isótopo  $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$ ,  $\rho = 0.9929636$  para  $^{87}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$  e  $Y_{ij}$  os coeficientes de Dunham para o estado eletrônico  $4^1\Sigma^+$ .

Identificamos no nosso espectro diversos números rotacionais, onde em cada  $J'$  incluímos diversos números quânticos vibracionais. Obtivemos neste trabalho constantes moleculares para o estado  $4^1\Sigma^+$  mais precisas, no sentido em que mais constantes rotacionais e vibracionais foram consideradas e seus respectivos erros diminuídos. Estas constantes moleculares foram obtidas utilizando um ajuste de mínimos quadrados feito para valores de  $T_4$  obtidos anteriormente.

As curvas de energia potencial dos estados moleculares  $^{2S+1}\Lambda^+$  do dímero alcalino heteronuclear RbCs mostram formas complexas como foi demonstrado no trabalho teórico de Pavolini et al [11]. Eles foram os primeiros a descrever a estrutura eletrônica desta molécula usando a aproximação *ab initio*. Poucos dados relativos a este dímero alcalino foram catalogados, pois os espectros em alta resolução são difíceis de serem obtidos. Em relação ao estado  $4^1\Sigma^+$ , Fahs et al [12], determinaram a curva de potencial utilizando um tratamento puramente teórico. Apresentaremos neste trabalho, as curvas de potencial para os estados  $A^1\Sigma^+$ ,  $b^3\Pi$  e  $4^1\Sigma^+$ . Descreveremos o potencial com base na análise espectroscópica da molécula e utilizaremos para os estados  $A^1\Sigma^+$  e  $b^3\Pi$  método RVD e o potencial de Hannover, visto que o método RKR não é o modelo mais adequado para estados fortemente perturbados. Já para o estado  $4^1\Sigma^+$  utilizaremos, além do método RVD e o potencial de Hannover, o modelo RKR e o potencial de Dunham e faremos uma comparação entre eles.

# Capítulo 2

## Aspectos Teóricos

### 2.1 Introdução

Abordaremos nesta seção os aspectos teóricos relevantes para a descrição do nosso trabalho. Começaremos apresentando a aproximação de Born-Oppenheimer e o hamiltoniano do sistema. Em seguida, falaremos sobre Teoria de Perturbação.

#### 2.1.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Consideremos uma molécula diatômica, cujos núcleos possuem massas  $M_A$  e  $M_B$ , e cargas  $Z_A$  e  $Z_B$ , respectivamente, e de  $Z$  elétrons ( $1, \dots, i; j, \dots, Z$ ) de massa  $m$ . O hamiltoniano total do sistema pode ser escrito como:

$$H = H_0 + H_I, \quad (2.1)$$

onde,

$$H_0 = \frac{P_A^2}{2M_A} + \frac{P_B^2}{2M_B} + \sum_{\alpha=1}^Z \frac{P_{\alpha}^2}{2m} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} - \sum_i \left[ \frac{Z_A}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_i|} + \frac{Z_B}{|\mathbf{R}_B - \mathbf{R}_i|} \right] \right\}. \quad (2.2)$$

Os dois primeiros termos de  $H_0$  representam a energia cinética dos núcleos, que denotaremos por  $T_N$ , e o terceiro termo representa a energia cinética dos elétrons, que denotaremos por  $T_e$ . Os termos seguintes de  $H_0$  representam o

potencial de interação eletrostática entre todas as partículas carregadas e será denotado por  $V$ . Portanto, podemos reescrever  $H_0$  como:

$$H_0 = T_N + T_e + V. \quad (2.3)$$

Todas as outras interações do sistema, tais como spin-órbita, spin-rotação, estão incluídas no termo  $H_I$  do hamiltoniano total.

Para resolver a equação de Schrodinger  $H\psi = E\psi$ , com este hamiltoniano proposto, usaremos uma aproximação que desempenha um papel fundamental na espectroscopia molecular, conhecida como **aproximação de Born-Oppenheimer**. Esta aproximação consiste basicamente na separação dos movimentos eletrônico e nuclear, ou ainda, em podermos escrever a função de onda como produto das funções de onda nuclear e eletrônica. Podemos fazer isto utilizando um referencial mais conveniente, como o referencial do centro de massa(RCM).

Consideremos, neste novo sistema de coordenadas,  $\mathbf{R}_C$  a distância do centro de massa da molécula até a origem do sistema e  $\mathbf{R}_\alpha$  (com  $\alpha = 1, \dots, Z - 1$ ) a distância dos elétrons a origem. No RCM escreveremos as funções de onda como  $\Phi(\mathbf{R}_C, \mathbf{R}_\alpha) = \Psi(\mathbf{R}_\alpha)\Xi(\mathbf{R}_C)$  e a energia cinética  $T$  como  $T = T_N + T_e = \frac{P_C^2}{2M} + T_0$ , onde  $P_C$  é o momento linear do centro de massa e  $\frac{P_C^2}{2M}$  é a energia cinética do centro de massa.

Escolhemos um referencial, tal que  $P_C = 0$ , logo  $T = T_0$  e a equação de Schrödinger independente do tempo toma a seguinte forma:

$$(\mathbf{T}_0 + \mathbf{V} + \mathbf{H}_I)\Psi = E\Psi. \quad (2.4)$$

Para a determinação da função de onda  $\Psi$  e da energia  $E$  é necessário fazer algumas aproximações. A primeira delas será considerar o centro de massa do sistema sendo o centro de massa dos núcleos, visto que  $M_A$  e  $M_B$  são muito maiores que  $m$  e desprezaremos também o termo  $H_I$  do hamiltoniano. Temos

então,

$$(\mathbf{T}_0 + \mathbf{V})\Psi = E\Psi, \quad (2.5)$$

onde a energia cinética total se escreve como:

$$T_0 = T_N + T_e = \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} + \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}, \quad (2.6)$$

onde  $\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$  é a massa reduzida dos núcleos. Escrevendo a energia cinética dos núcleos e dos elétrons em coordenadas esféricas, temos:

$$\begin{aligned} \mathbf{T}_N(R, \Theta, \phi) &= -\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \left[ \frac{\partial}{\partial R} \left( R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{1}{\sin\Theta} \frac{\partial}{\partial \Theta} \left( \sin\Theta \frac{\partial}{\partial \Theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\Theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \\ \mathbf{T}_e(r) &= -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i,j} \nabla_i \nabla_j \end{aligned}$$

O termo cruzado  $-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i,j} \nabla_i \nabla_j$  terá uma contribuição pequena e será desprezado aqui.

De acordo com esta mudança de coordenadas, a expressão para o potencial eletrostático fica da seguinte forma:

$$V(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{\mathbf{Z}_A \mathbf{Z}_B}{\mathbf{R}} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_i \left[ \frac{\mathbf{Z}_A}{|\mathbf{r}_i - \frac{\mathbf{M}_B}{\mathbf{M}} \mathbf{R}|} + \frac{\mathbf{Z}_B}{|\mathbf{r}_i + \frac{\mathbf{M}_A}{\mathbf{M}} \mathbf{R}|} \right] \right\}. \quad (2.7)$$

Esta expressão evidencia o fato de que o movimento dos elétrons está ligado ao movimento dos núcleos. Na aproximação de Born-Oppenheimer, considera-se o fato de que a massa dos núcleos é muito maior que a massa total dos elétrons e conseqüentemente a velocidade dos núcleos muito menor que a dos elétrons. Isto significa dizer que os núcleos podem ser considerados estacionários e que os elétrons adaptam suas posições instantaneamente aos núcleos. Portanto, dentro desta aproximação assumimos que as coordenadas nucleares  $\mathbf{R}$  são fixas para os elétrons, como está ilustrado na figura (2.1).

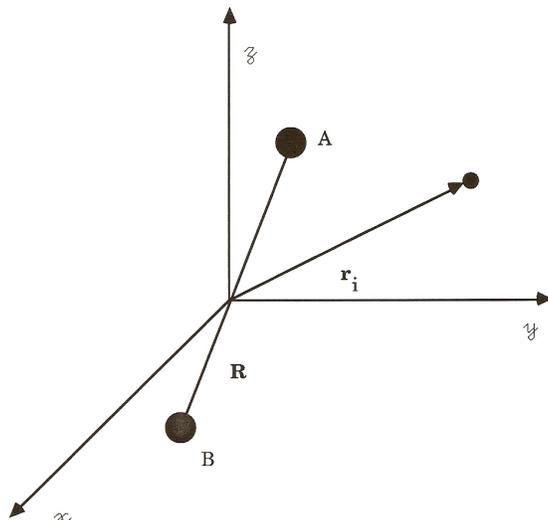


Figura 2.1: Sistema no Referencial do Centro de Massa

Esta consideração nos permite tratar  $\mathbf{R}$  como um parâmetro e não como uma variável. Neste ponto, podemos considerar que não existe interação entre as diferentes partículas, elétrons e núcleos. Desta forma, podemos escrever a energia total como a soma das energias em separado, a saber, energia eletrônica, energia vibracional e energia rotacional ( $E_{ap}^T = E^{el} + G(\nu) + F(J)$ ). Mediante estas condições, a função de onda pode ser decomposta em dois termos:

$$\Psi = \Psi_e(\mathbf{r}_i, \mathbf{R})\Psi_N(\mathbf{R}) \quad (2.8)$$

onde  $\Psi_e(\mathbf{r}_i, \mathbf{R})$  é a função de onda eletrônica, as coordenadas  $\mathbf{r}_i$  referem-se a um referencial onde  $\mathbf{R}$  é fixo e  $\Psi_N(\mathbf{R})$  é a função de onda nuclear. Podemos dizer então que a função de onda  $\Psi_e(\mathbf{r}_i, \mathbf{R})$  tem  $\mathbf{R}$  como parâmetro.

Levando em conta que  $T_N$  é menor que  $T_e$  por um fator  $\frac{m}{\mu}$ , podemos desprezá-lo inicialmente. Desta forma devemos solucionar a equação atada ao parâmetro  $\mathbf{R}$ , cuja forma será:

$$[\mathbf{T}_e(\mathbf{r}) + V(r; R)]\Psi_e((r_i), R) = E_{el}(R)\Psi_e(r_i, R), \quad (2.9)$$

ou ainda,

$$\mathbf{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e, \quad (2.10)$$

É conveniente, neste momento, estudar mais detalhadamente o **hamiltoniano eletrônico**  $H_e$  na aproximação de Born-Oppenheimer.

Em uma molécula diatômica, a simetria do campo sob o qual ocorre o movimento dos elétrons é reduzida a simetria axial sobre o eixo internuclear, conforme ilustra a figura (2.2).

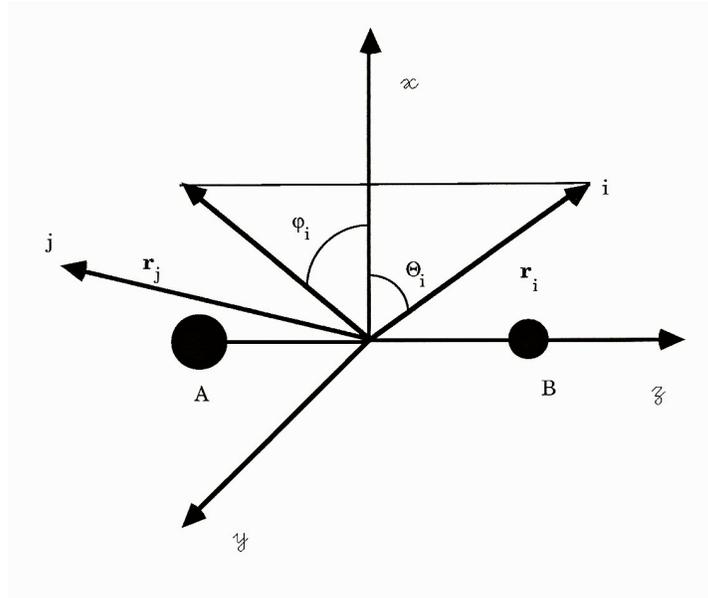


Figura 2.2: Simetria axial sobre o eixo internuclear de uma molécula diatômica

Como consequência, somente a projeção do momento angular orbital eletrônico sobre o eixo internuclear,  $L_Z$ , é uma constante de movimento, o que implica em  $[H_e, L_Z] = 0$ . Consideremos os kets  $|k, \Lambda\rangle$ , onde  $\Lambda$  é o autovalor da projeção do momento angular  $L$  sobre o eixo internuclear, tal que,

$$L_Z |k, \Lambda\rangle = \Lambda |k, \Lambda\rangle, \quad (2.11)$$

$$H_e |k, \Lambda\rangle = E_{e(k, \Lambda)} |k, \Lambda\rangle. \quad (2.12)$$

Sendo  $H_e$  invariante segundo uma rotação ao longo do plano internuclear, temos que:

$$[H_e, \sigma] = 0, \quad (2.13)$$

onde  $\sigma$  é o operador de reflexão em relação a um plano que contenha o eixo internuclear (no nosso caso escolheremos o plano  $XOZ$ ). De acordo com a equação (2.13) temos:

$$H_e \sigma |\Lambda\rangle = \sigma H_e |\Lambda\rangle = \sigma E_e |\Lambda\rangle = E_e \sigma |\Lambda\rangle = E_e |-\Lambda\rangle \quad (2.14)$$

e portanto,

$$H_e |-\Lambda\rangle = E_e |-\Lambda\rangle \quad (2.15)$$

$$H_e |\Lambda\rangle = E_e |\Lambda\rangle \quad (2.16)$$

são degenerados em energia.

Os estados eletrônicos com o mesmo módulo do número quântico  $\Lambda$  possuem a mesma energia sendo portanto duplamente degenerados. As funções de onda moleculares são classificadas de acordo com o valor de  $|\Lambda|$  presentes em  $\psi_e$ . Temos, de forma análoga a designação de estados atômicos (s,p,d,...), os estados eletrônicos:

$$|\Lambda| : \Lambda = 0 \quad \text{estado } \Sigma$$

$$\Lambda = \pm 1 \quad \text{estado } \Pi$$

$$\Lambda = \pm 2 \quad \text{estado } \Delta$$

### 2.1.2 Movimento Nuclear na Aproximação de Born-Oppenheimer

Na seção anterior estudamos o problema eletrônico. Consideraremos agora o termo  $\mathbf{T}_N$  na expressão do hamiltoniano  $H_0 = \mathbf{T}_N + \mathbf{T}_e + V$  e aplicando este hamiltoniano na função de onda aproximada (2.8), temos:

$$[\mathbf{T}_N + \mathbf{T}_e + V] \Psi_e(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}) \Psi_N(\mathbf{R}) = E \Psi_e(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}) \Psi_N(\mathbf{R}) \quad (2.17)$$

Multiplicando ambos os lados por  $\Psi_e^*(\mathbf{r}_i, \mathbf{R})$  e integrando sobre todas as coordenadas eletrônicas  $\mathbf{r}$ , temos:

$$\langle \Psi_e^i | \mathbf{T}_N + \mathbf{T}_e + V | \Psi_e^j \rangle_r = E \langle \Psi_e^i | \Psi_e^j \rangle_r \quad (2.18)$$

Como vimos anteriormente, o operador de energia cinética nuclear,  $\mathbf{T}_N$ , pode ser escrito como:

$$\mathbf{T}_N(R, \Theta, \phi) = -\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \left[ \frac{\partial}{\partial R} \left( R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{1}{\sin\Theta} \frac{\partial}{\partial \Theta} \left( \sin\Theta \frac{\partial}{\partial \Theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\Theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]$$

Desta forma,  $\mathbf{T}_N$  pode ser dividido em duas partes, correspondendo à parte vibracional e rotacional:

$$\mathbf{T}_N(R, \Theta, \phi) = \mathbf{T}_N(R) + \mathbf{H}_{rot}(\Theta, \phi)$$

O primeiro termo desta equação atua diretamente sobre a distância inter-nuclear  $R$  e o termo posterior sobre a direção de  $\mathbf{R}$ , em outras palavras sobre as coordenadas  $\Theta$  e  $\phi$ . Desta forma, podemos escrever a função de onda nuclear como:

$$\Psi_N(\mathbf{R}) = \Psi_N(R, \Theta, \phi) = \Psi_{vib}(R) \Psi_{rot}(\Theta, \phi), \quad (2.19)$$

onde  $\Psi_{vib}$  representa a função de onda vibracional e  $\Psi_{rot}$  representa a função de onda rotacional.

Segue então que a equação de Schrödinger nuclear pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} & [\mathbf{T}_N(R) + \mathbf{H}_{rot}(\Theta, \phi) + E_{el}(R)] \Psi_{vib}(R) \Psi_{rot}(\Theta, \phi) = \\ & [(\mathbf{T}_N(R) + E_{el}(R)) + \mathbf{H}_{rot}(\Theta, \phi)] \Psi_{vib}(R) \Psi_{rot}(\Theta, \phi) = E \Psi_{vib}(R) \Psi_{rot}(\Theta, \phi) \end{aligned} \quad (2.20)$$

Após uma separação de variáveis a equação (2.20), transforma-se em duas equações a saber:

$$\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \langle k\Lambda | \mathbf{L}^2 | k\Lambda \rangle \Psi_{rot}(\theta, \varphi) = \mathbf{C} \Psi_{rot}(\theta, \varphi), \quad (2.21)$$

para um dado  $R$  e

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \frac{\partial}{\partial R} R^2 \frac{\partial}{\partial R} + C + E'_{e(k,\Lambda)} \right] \Psi_{vib}(R) = -E \Psi_{vib}(R), \quad (2.22)$$

onde  $C$  é uma constante de acoplamento e

$$E'_{e(k,\Lambda)} = \left[ \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} (\langle k\Lambda | L^2 | k\Lambda \rangle - \Lambda^2) + E_{e(k,\Lambda)} \right]. \quad (2.23)$$

### a ) Energia de rotação da molécula

#### a.1) Rotor Rígido

A solução da equação (2.21) fornece o valor da constante de acoplamento, que representa a energia de rotação para um dado valor de  $N$ :

$$C = \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} N(N+1) = E_{rot}, \quad (2.24)$$

onde  $N$  é um número inteiro superior ou igual ao módulo de  $\Lambda$ . O termo espectral de energia de rotação é dado em  $cm^{-1}$ , ou seja:

$$F(N) = \frac{E_{rot}}{hc} = \frac{\hbar^2}{hc2\mu R^2} N(N+1) = BN(N+1), \quad (2.25)$$

onde  $B$  é chamada de constante rotacional. Considerando agora que o potencial se anula quando  $\mathbf{R} = \mathbf{R}_e$ , isto é,  $V(\mathbf{R}_e)$ , obtemos então a constante rotacional no equilíbrio  $B_e = \frac{h}{8\pi^2 c \mu R_e^2}$ .

Podemos verificar, através da equação (2.25) que a separação entre os níveis de energia cresce conforme o número quântico rotacional aumenta.

Esta solução é obtida a partir da aproximação de rotor rígido onde todos os movimentos de oscilação da molécula são desprezados.

#### a.2) Rotor Elástico; distorção centrífuga

Neste caso, conforme a molécula rotaciona, a distância internuclear  $R$  varia, e maior se torna a distância internuclear devido a ação de uma força centrífuga  $\vec{F}_c$ . Esse efeito é conhecido como *distorção centrífuga*. Quando a distância entre os núcleos da molécula diatômica aumenta, os núcleos se aproximam de uma

nova distância de equilíbrio  $R'_e$ . Isto ocorre quando a força centrífuga  $\vec{F}_c$  se aproxima do valor da força elástica.

A força centrífuga e a força elástica são dadas por:

$$F_c = \mu\omega^2 R'_e \cong \frac{N^2}{\mu R_e^3}$$

e

$$F_e = k(R'_e - R_e),$$

respectivamente.

Nesta nova distância de equilíbrio  $F_c = F_e$ , considerando que  $R_e \approx R'_e$ , obtemos

$$R'_e - R_e = \frac{N^2}{\mu k R_e^3}$$

A energia rotacional, incluindo o termo de energia centrífuga é dado por

$$F(N) = \frac{N^2}{2\mu R_e^2} + \frac{1}{2}k(R'_e - R_e)^2,$$

ou seja, temos um novo valor para constante de acoplamento  $C$ .

Substituindo o valor de  $R'_e$  obtidos nas equações acima e expandindo o primeiro termo da expressão da energia, podemos reescrevê-la da seguinte forma

$$E = \frac{N^2}{2\mu R_e^2} \left(1 + \frac{N^2}{\mu k R_e^4}\right)^{-2} + \frac{1}{2} \frac{N^4}{\mu^2 k R_e^6} \cong \frac{N^2}{2\mu R_e^2} - \frac{N^4}{2\mu^2 k R_e^6} + \dots$$

Temos então a seguinte expressão para o termo espectral de energia de rotação:

$$E_N = B_e N(N+1) - D_e N^2(N+1)^2 + \dots$$

onde  $D_e$  é a constante de distorção centrífuga dada por

$$D_e = \frac{4B_e^3}{\omega_e^2}$$

### **b ) Energia de vibração pura da molécula: Oscilador Anarmônico**

Podemos substituir a equação (2.24), obtida para a constante da acoplamento  $C$  no caso do rotor rígido, na equação (2.22) que será escrita como:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \frac{\partial}{\partial R} R^2 \frac{\partial}{\partial R} + \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} N(N+1) + E'_{e(k,\Lambda)}(R) \right] \Psi_{vib}(R) = E \Psi_{vib}(R), \quad (2.26)$$

Substituindo  $\Psi_{vib}(R)$  por  $\frac{1}{R} \Phi_{vib}(R)$ , ficamos com a seguinte equação:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} \Phi_{vib}(R) + \left[ \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} N(N+1) + E'_{e(k,\Lambda)}(R) \right] \Phi_{vib}(R) = E \Phi_{vib}(R), \quad (2.27)$$

Com o objetivo de estudarmos somente as vibrações puras, sem acoplamentos, vamos negligenciar a rotação da molécula fazendo  $N = 0$  e a equação (2.27) pode ser escrita como:

$$\frac{d^2}{dR^2} \Phi_{vib}(R) + \frac{2\mu}{\hbar^2} (E - E'_{e(k,\Lambda)}(R)) \Phi_{vib}(R) = 0 \quad (2.28)$$

Seja  $R_e$  a distância internuclear de equilíbrio. Na aproximação de pequenas oscilações, podemos inicialmente expandir  $E'_{e(k,\Lambda)}(R)$  em termos de  $R_e$ :

$$E'_{e(k,\Lambda)}(R) \approx U_0(R) \approx U_0(R_e) + \frac{1}{2} U_0''(R_e) (R - R_e)^2 \quad (2.29)$$

Como  $E'_{e(k,\Lambda)}(R)$  está definida a menos de uma constante, podemos escrever a equação (2.28) como:

$$\frac{d^2}{dR^2} \Phi_{vib}(R) + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left( E - \frac{1}{2} U_0''(R_e) (R - R_e)^2 \right) \Phi_{vib}(R) = 0 \quad (2.30)$$

que é a equação do oscilador harmônico. Os autovalores de energia são dados por:

$$E = \hbar \omega_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \quad (2.31)$$

onde  $\nu$  é o número quântico vibracional e  $\omega_e = \sqrt{\frac{U_0''(R_e)}{\mu}}$ .

Podemos observar da figura (2.3), que os níveis de energia vibracionais da molécula na aproximação de oscilador harmônico são equidistantes e o estado

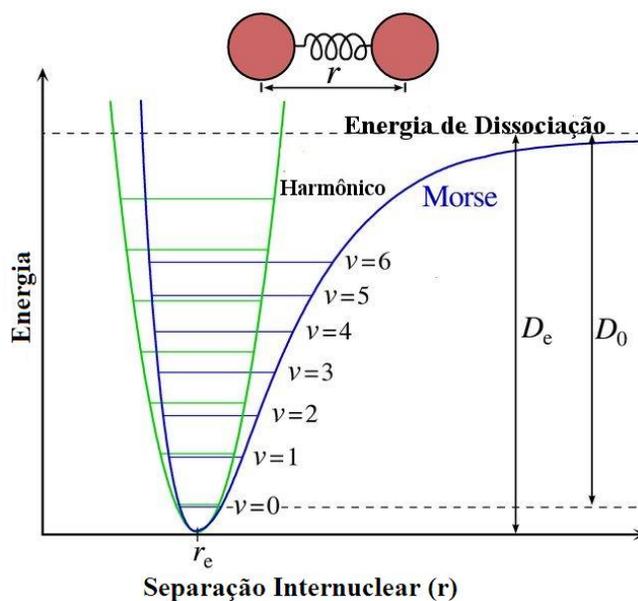


Figura 2.3: Potencial de Morse e Potencial do Oscilador Harmônico

fundamental do sistema ( $\nu = 0$ ) possui uma energia não nula, chamada energia de ponto zero.

Tudo isto é válido no domínio de  $R$  pequeno. A medida que  $R$  aumenta, ou seja, os átomos estão muito distantes entre si, a aproximação de pequenas oscilações deixa de ser válida, fazendo-se necessário o acréscimo de termos de ordens mais altas no potencial:

$$U_0(R) \approx U_0(R_e) + \frac{1}{2}U_0''(R_e)(R - R_e)^2 + \frac{1}{6}U_0'''(R_e)(R - R_e)^3 + \dots \quad (2.32)$$

Substituindo a equação (2.32) do potencial anarmônico na equação (2.28), podemos obter os autovalores de energia:

$$E = U_0(R_e) + \hbar\omega_e\left(\nu + \frac{1}{2}\right) - \hbar\omega_e X_e\left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 + \hbar\omega_e Y_e\left(\nu + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots \quad (2.33)$$

e os termos espectrais de vibração pura em,  $cm^{-1}$ , são dados por:

$$G(\nu) = \omega_e\left(\nu + \frac{1}{2}\right) - \omega_e X_e\left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e Y_e\left(\nu + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots, \quad (2.34)$$

onde  $\omega_e$ ,  $\omega_e X_e$ ,  $\omega_e Y_e$ , ... são consideradas constantes espectroscópicas que podem ser determinadas experimentalmente.

A diferença entre os níveis de energia não é mais constante, como no caso do oscilador harmônico.

**c ) Acoplamento vibração-rotação. Rotor não-rígido, caso onde  $N \neq 0$**

Até o momento, fizemos uma descrição da molécula, na qual os movimentos de rotação e vibração eram independentes. Na verdade, estes movimentos são fortemente acoplados e a molécula se comporta como um rotor não rígido, ou seja, a distância internuclear  $R$  cresce à medida que a energia rotacional aumenta.

De acordo com a aproximação de Born-Oppenheimer e considerando alguns resultados obtidos anteriormente, temos:

$$E = U_e + BN(N + 1) + \hbar\omega_e\left(\nu + \frac{1}{2}\right), \quad (2.35)$$

onde,  $U_e = E_e$  é a energia eletrônica incluindo a energia de interação de Coulomb do núcleo para  $R = R_e$  e  $B = \frac{h}{8\pi^2 c \mu R^2}$ .

Podemos escrever a expressão para o potencial efetivo [13] como:

$$U(R) = U_0(R) + B_e N(N + 1), \quad (2.36)$$

onde  $U_0(R)$  é dado pela equação (2.32). Portanto substituindo (2.32) em (2.36), temos

$$U(R) = U_e + \frac{1}{2}\mu\omega_e^2\eta^2 + B_e N(N + 1), \quad (2.37)$$

onde  $U_e = U_0(R_e)$ ,  $\eta = (R - R_e)$  e  $\mu\omega_e^2 = U_0''(R_e)$ .

Podemos calcular uma aproximação para os autovalores de energia, desenvolvendo a série de potências para o potencial  $U(R)$ , equação (2.37), em função de  $\eta$  até a quarta ordem. De maneira análoga, os termos de rotação serão desenvolvidos até segunda ordem em  $\eta$ .

$$\begin{aligned}
U(R) = U_e + \frac{1}{2}\mu\omega_e^2\eta^2 + \left(\frac{\hbar^2}{2\mu R_e^2}\right)N(N+1) - a\eta^3 + b\eta^4 - \left(\frac{\hbar^2}{2\mu R_e^2}\right)N(N+1)\eta + \\
+ \left(\frac{3\hbar^2}{2\mu R_e^2}\right)N(N+1)\eta^2
\end{aligned} \tag{2.38}$$

Para calcular as correções dos autovalores dados pela equação (2.35), consideraremos os últimos quatro termos da equação do potencial (2.38) como os operadores de perturbação. É suficiente para os termos em  $\eta^2$  e  $\eta^4$  utilizarmos teoria de perturbação em 1ª ordem, mas para os termos em  $\eta$  e  $\eta^3$  utilizaremos teoria de perturbação em 2ª ordem [13]. Temos então:

$$E = E_{el} + \hbar\omega_e\left(\nu + \frac{1}{2}\right) - \hbar\omega_e x_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 + \left[B_e - \alpha_e\left(\nu + \frac{1}{2}\right)\right]N(N+1) - \left(\frac{4B_e^3}{\hbar^2\omega_e^2}\right)[N(N+1)]^2, \tag{2.39}$$

onde

$$\alpha_e = \frac{6B_e^3}{\hbar\omega_e} \left( \frac{a\hbar}{\mu\omega_e^2} \sqrt{\frac{2}{\mu B_e}} - 1 \right) \tag{2.40}$$

$$x_e = \frac{3}{2\hbar\omega_e} \left( \frac{\hbar}{\mu\omega_e} \right)^2 \left[ \frac{5}{2} \frac{a^2}{\mu\omega_e^2} - b \right] \tag{2.41}$$

Desenvolvendo a equação (2.37) em potências mais elevadas de  $\eta$  e calculando as correções dos autovalores de energia para ordens superiores, obtemos a seguinte expressão para os autovalores:

$$\begin{aligned}
E = E_{el} + \hbar\omega_e\left(\nu + \frac{1}{2}\right) - \hbar\omega_e x_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 + \hbar\omega_e y_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots \\
+ \left\{ B_e - \alpha_e \left[ \left(\nu + \frac{1}{2}\right) - \gamma_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 + \delta_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots \right] \right\} [N(N+1)]
\end{aligned}$$

$$-\left\{ D_e - \beta_e \left[ \left( \nu + \frac{1}{2} \right) - \xi_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^2 + \zeta_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \right] \right\} [N(N+1)]^2. \quad (2.42)$$

Podemos então definir o termo espectral de vibração-rotação de uma molécula diatômica como:

$$T(\nu, N) = \frac{E - E_{el}}{\hbar c}, \quad (2.43)$$

que corresponde à soma do termo vibracional mais o termo rotacional corrigido em relação a interação vibração-rotação.

Esta expressão também pode ser escrita segundo a notação de Dunham [49]. Para determinar a equação para os níveis de energia do rotor vibrante, Dunham et al.[49] utilizaram uma função potencial baseada no potencial de Morse, que apesar de apresentar alguns problemas em relação a dificuldade de incluir o termo de rotação é uma boa aproximação.

$$T = \sum_{ij} Y_{ij} \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^i [N(N+1)]^j \quad (2.44)$$

onde  $i$  está associado com a potência do número quântico vibracional e  $j$  com a potência do número quântico rotacional. Nesse procedimento, os parâmetros  $Y_{ij}$ , que são chamados de coeficientes de Dunham, são obtidos pelo ajuste com as energias obtidas experimentalmente. Uma relação pode ser estabelecida entre  $Y_{ij}$  e as constantes espectroscópicas  $B_e$ ,  $D_e$ , etc. Essa relação pode ser verificada abaixo

$$Y_{10} \approx \omega_e,$$

$$Y_{20} \approx -\omega_e X_e,$$

$$Y_{30} \approx \omega_e Y_e,$$

$$Y_{01} \approx B_e,$$

$$Y_{02} \approx -D_e,$$

$$Y_{11} \approx -\alpha_e, \dots$$

Os coeficientes de Dunham não são exatamente iguais aos coeficientes determinados pela Teoria de Bohr. Esta correção surge do fato da inclusão do termo de rotação no potencial efetivo escolhido para descrever o sistema.

## 2.2 O Spin Eletrônico

Nas seções anteriores, o spin eletrônico foi negligenciado em todas as considerações feitas. De forma análoga ao caso atômico, os spins individuais de cada elétron se combinam para formar uma resultante  $S$  que será inteira ou semi-inteira, dependendo se o número total de elétrons da molécula é par ou ímpar. A projeção de  $S$  sobre o eixo internuclear é representada por  $\Sigma$  (que não é mesmo  $\Sigma$  que caracteriza o estado quando  $\Lambda = 0$ ). Os  $2S+1$  valores permitidos para  $\Sigma$  são:

$$\Sigma = S, S - 1, S - 2, \dots, -S \quad (2.45)$$

sendo que o valor de  $\Sigma$  não é definido quando  $\Lambda = 0$ .

Podemos definir o momento angular total  $\Omega$  de uma molécula, como:

$$\Omega = |\Lambda + \Sigma| \quad (2.46)$$

Para os estados com  $\Lambda \neq 0$ , obtêm-se  $2S + 1$  valores de  $\Lambda + \Sigma$  para cada valor de  $\Lambda$ . Como resultado da interação de  $S$  com o campo magnético produzido por  $\Lambda$ , os diferentes valores de  $\Lambda + \Sigma$  correspondem as diferentes energias dos estados moleculares. Portanto, um estado molecular com  $\Lambda \neq 0$  se separa numa estrutura multiplete com  $2S + 1$  componentes. Para os estados eletrônicos com  $\Lambda = 0$ , não existe campo magnético na direção do eixo internuclear ( $\Sigma$  não está definido e esta degenerescência não é levantada). Denominamos  $2S + 1$  de multiplicidade do estado.

### O Hamiltoniano Molecular

Vamos descrever o nosso sistema através do hamiltoniano:

$$H = H_0 + H_I, \quad (2.47)$$

onde

$$H_I = H_{SO} + H_{SR} \quad (2.48)$$

Os termos  $H_{SO}$  e  $H_{SR}$  são respectivamente, o hamiltoniano de interação spin-órbita e o hamiltoniano de interação spin-rotação. As interações spin-spin e spin-nuclear são desprezíveis e por esse motivo não são consideradas no hamiltoniano do nosso sistema.

## 2.3 Casos de Acoplamentos de Hund

A base de autofunções construídas dentro da aproximação de Born-Oppenheimer não é uma base adequada quando o spin eletrônico é considerado no modelo. Devemos portanto redefinir a base de auto funções de acordo com os diferentes tipos de acoplamento entre os diferentes momentos angulares da molécula. Como são vários os momentos angulares de uma molécula, é mais conveniente esquematizá-los, juntamente com seus auto-valores e suas respectivas projeções sobre o eixo internuclear, na tabela a seguir:

Momento Angular	Operador	Auto-valor	Projeção
orbital eletrônico	$\mathbf{L}$	$L$	$\Lambda$
spin eletrônico	$\mathbf{S}$	$S$	$\Sigma$
nuclear de rotação	$\mathbf{R}$	$R$	zero
total sem spin	$\mathbf{N} = \mathbf{R} + \mathbf{L}$	$N$	$\Lambda$
total	$\mathbf{J} = \mathbf{R} + \mathbf{L} + \mathbf{S}$	$J$	$\Omega = \Lambda + \Sigma$

Tabela 2.1: Momentos Angulares de uma Molécula.

Seja  $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{R} + \mathbf{S}$ , o momento angular total da molécula. As diferentes formas de acoplar as componentes de  $\mathbf{J}$  resultam nas bases de autofunções e dos autovalores que irão descrever o sistema. Os casos de Hund são casos limites de acoplamento entre os distintos momentos angulares da molécula.

Vamos examinar alguns casos clássicos que descrevem as situações limites e escolher dentro de cada caso uma base de autofunções apropriada.

### i) Caso (a) de Hund

Neste caso de Hund o movimento eletrônico e o movimento nuclear podem ser tratados de maneira independente. O momento angular orbital eletrônico  $\mathbf{L}$  e o momento angular de spin  $\mathbf{S}$  estão fracamente acoplados entre si, mas fortemente acoplados ao eixo internuclear. A projeção do momento angular total sobre o eixo internuclear, definida por  $\Omega = \Lambda + \Sigma$ , está acoplada com o momento nuclear de rotação  $\mathbf{R}$ , formando o momento angular total  $\mathbf{J}$ , como ilustra a figura (2.4). A aproximação de Born-Oppenheimer corresponde ao caso (a) de Hund.

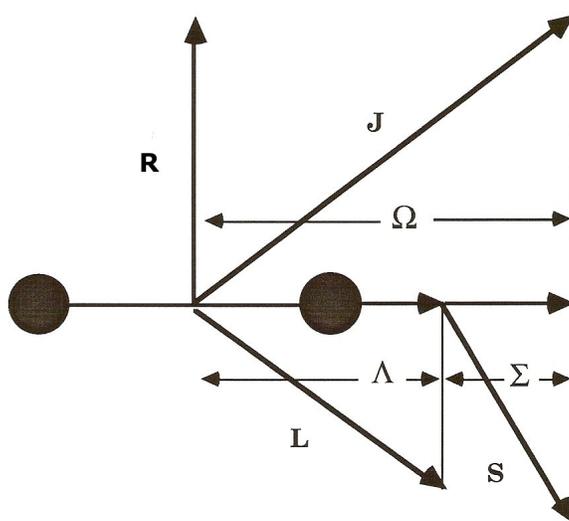


Figura 2.4: Caso (a) de Hund

O número quântico  $J$  pode assumir os seguintes valores:

$$J = |\Omega|, |\Omega| + 1, |\Omega| + 2, \dots \quad (2.49)$$

O caso (a) de Hund é uma boa aproximação quando temos a parcela de energia decorrente da interação spin-órbita bem maior que a parcela relativa à energia rotacional.

A base das autofunções para o caso (a) de Hund são escritas na forma  $\Psi = \Psi(n, J, S, \Omega, \Lambda, \Sigma)$ .

O termo de energia rotacional no caso (a), desprezando os termos centrífugos, pode ser escrito como:

$$F_\nu(J) = B_\nu[J(J+1) - \Omega^2]$$

onde o termo  $A\Omega^2$  é omitido, uma vez que é uma constante para um dado estado eletrônico e pode conseqüentemente ser incluído no termo de energia eletrônica. Um exemplo dos níveis de energia para o caso (a) de Hund é ilustrado na figura (2.5), onde pode-se verificar que não existem níveis de energia com  $J < \Omega$ .

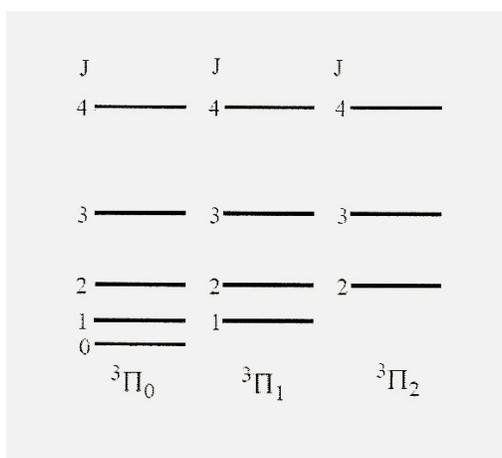


Figura 2.5: Níveis de energia rotacional do estado  ${}^3\Pi$  no caso (a) de Hund.

### ii) Caso (b) de Hund

O caso (b) de Hund corresponde a situação onde a parcela de energia decorrente da interação spin-órbita é bem menor que a parcela relativa à

energia rotacional. O momento de spin  $S$  está fracamente associado ao eixo internuclear, sendo assim o momento angular  $\Omega$  neste caso não é definido. A projeção  $\Lambda$  do momento orbital eletrônico  $L$  está acoplada com o momento nuclear rotacional formando o momento angular sem spin  $N$  que se acopla, finalmente com  $S$ , formando  $J$ , como ilustra a figura (2.6).

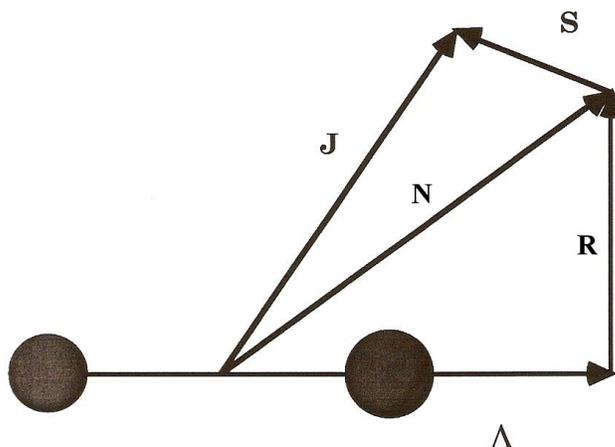


Figura 2.6: Caso (b) de Hund

O correspondente número quântico  $N$  pode assumir os seguintes valores:

$$N = \Lambda, \Lambda + 1, \Lambda + 2, \dots \quad (2.50)$$

Como os momentos angulares  $N$  e  $S$  formam a resultante  $J$ , os possíveis valores de  $J$  para um dado  $N$  são regidos pelos princípios da adição vetorial e escritos como:

$$J = N + S, (N + S - 1), (N + S - 2), \dots, |N - S| \quad (2.51)$$

Como o número quântico  $\Omega$  não pode mais ser definido, a base de autofunções passa a ser definida por  $|nJSR\rangle$ . Como  $S$ , neste caso, está desacoplado do eixo internuclear, podemos escrever a função de onda como,  $|nJSR\rangle = |nJR\rangle|S\rangle$ .

Geralmente, exceto para casos em que  $N < S$ , cada nível com um dado  $N$  apresenta  $2S + 1$  componentes, ou seja, o número de componentes é igual a multiplicidade, como pode ser visto na figura (2.7).

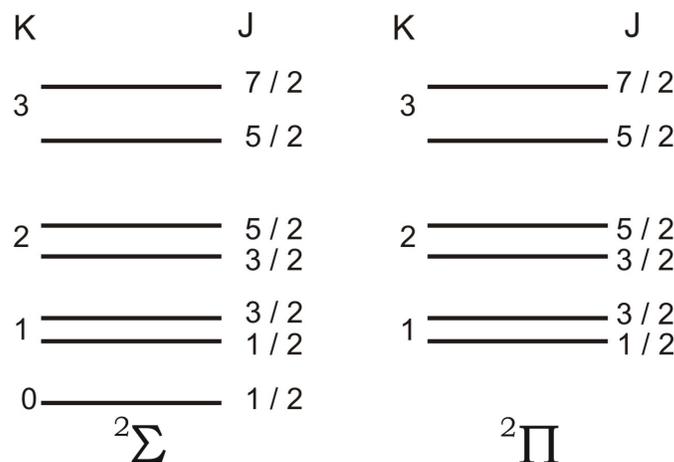


Figura 2.7: Níveis de energia rotacional dos estados  $^2\Sigma$   $^2\Pi$  no caso (b) de Hund.

### iii) Caso (c) de Hund

O caso (c) se aplica a moléculas onde a parcela de energia decorrente da interação spin-órbita é bem maior que a parcela relativa à energia eletrônica e que a parcela relativa à energia rotacional. A principal diferença em relação ao caso (a) reside no importante acoplamento spin-órbita puramente eletrônico.  $L$  e  $S$  se acoplam formando  $J_a$  que precessiona em torno do eixo internuclear definindo assim a projeção  $\Omega$  do momento eletrônico total. A interação do momento nuclear rotacional  $R$  com  $\Omega$  define o momento angular total  $J$ . Nestas condições os números quânticos  $\Lambda$  e  $\Sigma$  não são mais definidos como ilustra a figura (2.8).

O caso (c) de Hund é aplicável às moléculas pesadas. A notação dos estados eletrônicos é  $|\Omega^\pm|$ , onde  $\Omega$  não representa mais um vetor e sim um valor numérico. Portanto para  $\Omega = 0 \mapsto$  estado 0(zero), para  $\Omega = \pm 1 \mapsto$  estado  $1^\pm$ , etc. As funções de onda são escritas na base  $|nJ\Omega\rangle$ , com  $J = |\Omega|, |\Omega| + 1, |\Omega| + 2, \dots$

### iv) Caso (d) de Hund

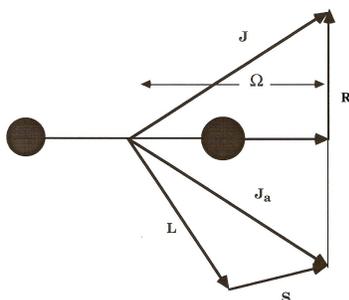


Figura 2.8: Caso (c) de Hund

O caso (d) se aplica a moléculas onde a parcela de energia relativa a energia rotacional é bem maior que a parcela relativa à energia eletrônica e que a parcela decorrente da interação spin-órbita. O momento eletrônico orbital  $L$  e nuclear rotacional  $R$  são fortemente acoplados. A resultante  $N$  e o momento de spin  $S$  se acoplam formando  $J$ , como ilustra a figura (2.9). A base de autofunções é dada por  $|NSJ\rangle$ .

A expressão para energia rotacional, em uma primeira aproximação, pode ser dada por:

$$F(N) = B_\nu N(N + 1), \quad (2.52)$$

onde cada nível de energia se divide em  $2L + 1$  componentes.

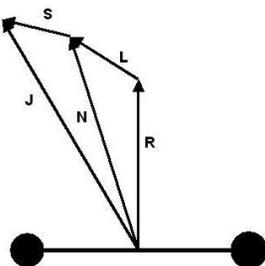


Figura 2.9: Caso (d) de Hund

### **Desdobramento tipo $\Lambda$**

Na realidade, nenhuma molécula possui uma estrutura que corresponde exatamente a algum dos casos de Hund descritos anteriormente, mas geralmente, um dos casos pode descrever a estrutura da molécula numa forma mais exata que os outros. Em outras palavras, para um caso particular, os termos não diagonais que representam o hamiltoniano da molécula podem ser menores para uma representação escolhida do que para outra. Isto significa que, a partir do momento que se escolhe um caso para representar a distribuição energética de uma molécula, as características dos outros casos aparecem então da análise dos espectros. A tendência de uma representação ser influenciada por uma outra é chamada desacoplamento, sendo proporcional a energia rotacional. Por exemplo, um estado  $^1\Pi$  do caso (a) de Hund é duplamente degenerado ( $\Lambda = \pm 1$ , o momento angular orbital muda de sinal na função de acordo com a mudança de sentido no seu movimento em torno do eixo). Pode-se deduzir da análise dos espectros que o estado  $^1\Pi$  possui um desdobramento mensurável para os níveis rotacionais de paridade oposta, denominados estados *e* e *f*. Este fenômeno é chamado de desdobramento  $\Lambda$ , e é devido ao levantamento da degenerescência entre as componentes  $\pm\Lambda$ , devido a uma perturbação de um estado vizinho  $^1\Sigma$ . O desdobramento do tipo  $\Lambda$  também já foi observado em estados  $\Delta$  de algumas moléculas diatômicas.

## **2.4 Simetrias dos Níveis de Energia de Moléculas Diatômicas: Paridade**

Apresentaremos, nesta seção, o conceito de paridade, que é muito importante no estudo espectroscópico de moléculas diatômicas. Existem diferentes tipos de paridade, como *g/u*, *e/f*, *+/-* e *s/a* e a idéia básica que rege essas simetrias pode ser entendida da seguinte forma: se o operador hamiltoniano e

## 2.4. SIMETRIAS DOS NÍVEIS DE ENERGIA DE MOLÉCULAS DIATÔMICAS: PARIDADE 27

um operador de simetria comutam, um conjunto de autofunções simultâneas dos dois operadores pode ser encontrado, ou seja,

$$[H, O_s] = 0$$

Esta equação implica em:

$$H\psi_{\pm} = E_{\pm}\psi_{\pm}$$

e

$$O_s\psi_{\pm} = \pm\psi_{\pm}$$

Se uma molécula tem uma certa simetria, a aplicação do operador de simetria identifica as autofunções e seus autovalores. Ao especificarmos o operador de simetria e a parte do hamiltoniano total a ser considerada, devemos ser muito cuidadosos, pois qualquer falha nesta escolha pode gerar uma confusão em relação a paridade.

A seguir discutiremos as diferentes paridades, sendo que a paridade total (+/-) e a paridade rotacional (e/f) serão tratadas com mais atenção, pois elas são as simetrias relacionadas à molécula RbCs.

### • Paridade “gerade” e “ungerade”

Esta é uma simetria exclusiva das moléculas diatômicas homonucleares e poliatômicas simétricas e é caracterizada pelo comportamento da função de onda eletrônica em relação a uma inversão de coordenadas dos elétrons. Se uma reflexão das coordenadas dos elétrons ( $x, y, z \rightarrow -x, -y, -z$ ), em relação ao centro de simetria deixa a função de onda eletrônica inalterada ( $i\psi_e = +\psi_e$ , onde  $i$  é o operador de inversão de coordenadas eletrônicas), o estado molecular é definido com um estado  $g$  (gerade = par). Se função de onda eletrônica muda de sinal ( $i\psi_e = -\psi_e$ ), o estado molecular é definido com um estado (ungerade = ímpar).

• **Paridade s,a**

A função de onda total de moléculas diatômicas homonucleares, é dita simétrica (s) se não existe mudança no sinal da mesma ao considerarmos uma troca de núcleos, e antisimétrica (a) no caso contrário.

• **Paridade Total(+/-)**

A paridade total é obtida quando consideramos o hamiltoniano total incluindo as partes eletrônica, vibracional e rotacional (sem o spin nuclear) e a operação de simetria I que consiste em inverter todas as coordenadas das partículas (núcleos e elétrons) no referencial do laboratório com origem no centro de massa, ou seja,

$$I\psi(X_i, Y_i, Z_i) = \psi(-X_i, -Y_i, -Z_i) = \pm\psi(X_i, Y_i, Z_i) \quad (2.53)$$

O operador I é um operador de simetria porque todas as posições relativas das partículas são as mesmas antes e depois da inversão e conseqüentemente os níveis de energia permanecem inalterados pela aplicação de I. Entretanto, o sinal da função de onda pode mudar sob a aplicação de I, desde que,

$$I(I)\psi = \psi$$

O operador de simetria é usado para separar os estados de energia rovibrônicos em dois grupos,

$$I\psi = I(\psi_{el}, \psi_{vib}, \psi_{rot}) = \pm\psi$$

Todos os níveis de energia rovibrônicos para os quais o sinal superior se aplica tem paridade total positiva (+), enquanto todos os níveis rovibrônicos nos quais aplica-se o sinal inferior tem paridade total negativa (-). O efeito que o operador de inversão I produz nas partes eletrônica, vibracional e rotacional da função de onda total deve ser determinado individualmente.

## 2.4. SIMETRIAS DOS NÍVEIS DE ENERGIA DE MOLÉCULAS DIATÔMICAS: PARIDADE 29

Em relação a parte vibracional da função de onda diatômica, o operador de inversão deixa a função de onda inalterada, visto que  $\psi_{vib}$  é função somente da distância internuclear  $r$ ,

$$I\psi_{vib}(r) = \psi_{vib}(r)$$

Para a parte rotacional, o efeito da operação de  $I$  é substituir  $\theta$  por  $\pi - \theta$  e  $\phi$  por  $\phi + \pi$  na função de onda rotacional  $\psi_{rot}(\theta, \phi)$ .

Para estados  $^1\Sigma^+$ ,  $\psi_{rot} = Y_{JM}(\theta, \phi)$ , onde  $Y_{JM}(\theta, \phi)$  são os harmônicos esféricos e o efeito de uma inversão no referencial do laboratório sobre os harmônicos esféricos é

$$IY_{JM} = (-1)^J(Y_{JM}) \quad (2.54)$$

Geralmente,  $\psi_{rot} = |\Omega JM\rangle$  e a aplicação do operador  $I$  nessas autofunções rotacionais, nos fornece [14]:

$$I|\Omega JM\rangle = (-1)^{J-\Omega} |-\Omega JM\rangle \quad (2.55)$$

O efeito da inversão sobre  $\psi_{el}$  é mais difícil porque  $\psi_{el}$  é conhecido no referencial molecular. O cálculo de  $\psi_{el}$  foi desenvolvido na aproximação de Born-Oppenheimer onde os núcleos são fixos no espaço, logo  $\psi_{el}(x_i, y_i, z_i)$  é conhecido, mas  $\psi_{el}(X_i, Y_i, Z_i)$  não. Como a operação de inversão muda o sinal das coordenadas de laboratório das partículas  $(X_i, Y_i, Z_i)$ , o efeito de  $I$  em  $\psi_{el}(x_i, y_i, z_i)$  não é óbvio. Para tratar este problema, Hougen [14, 15, 16] mostrou que o operador  $I$  no referencial do laboratório é equivalente a operação de simetria de reflexão  $\sigma$  no referencial molecular. Esta equivalência entre o operador  $I$  e o operador  $\sigma$  é muito importante, porém não é imediata. O efeito da aplicação de  $\sigma$  nas coordenadas do elétron é:  $\sigma : (x_i, y_i, z_i) \rightarrow (x_i, -y_i, z_i)$  considerando a reflexão escolhida arbitrariamente no plano XZ da molécula. Considerando os termos de spin e orbital de  $\psi_{el}$ , temos:

$$\sigma|S\Sigma\rangle = (-1)^{S-\Sigma}|S, -\Sigma\rangle \quad (2.56)$$

e

$$\sigma|\Lambda\rangle = \pm(-1)^\Lambda|-\Lambda\rangle \quad (2.57)$$

Analisaremos, em particular, o efeito de  $\sigma$  sobre a parte orbital  $|\Lambda = 0\rangle$  da função de onda eletrônica. Teremos então:

$$\sigma|\Lambda = 0\rangle = \pm|\Lambda = 0\rangle \Rightarrow \sigma|\Sigma^\pm\rangle = \pm|\Sigma^\pm\rangle \quad (2.58)$$

O superíndice  $\pm$  escrito nos estados  $\Sigma$  indica o efeito de  $\sigma$  somente na parte orbital da função de onda eletrônica. Nos casos onde  $\Lambda > 0$  (estados  $\Pi$ ,  $\Delta$ ,  $\Phi$ ,...) não é necessário adicionar o superíndice  $\pm$  visto que os níveis de energia sempre aparecem como um par  $\pm$  devido a dupla degenerescência orbital.

O efeito do operador  $\sigma$  (equivalente a  $I$ ) na função de onda total é dado então pela combinação das equações (2.55), (2.56) e (2.57):

$$\begin{aligned} \sigma(\psi_{el}, \psi_{vib}, \psi_{rot}) &= \sigma(|n\Lambda S\Sigma\rangle|\nu\rangle|\Omega JM\rangle) \\ &= (-1)^{J-2\Sigma+S+\sigma}|n, -\Lambda, S, -\Sigma\rangle|\nu\rangle|-\Omega JM\rangle \end{aligned} \quad (2.59)$$

no qual  $\sigma = 0$  para todos os estados exceto para estados  $\Sigma^-$  para os quais  $\sigma = 1$ . Como a aplicação do operador  $\sigma$  consiste na troca de sinais de  $\Lambda$ ,  $\Sigma$  e  $\Omega$ , as autofunções da paridade são combinações lineares de uma base de funções, dadas por:

$$|^{2S+1}\Lambda_\Omega^\pm\rangle = \frac{|^{2S+1}\Lambda_\Omega\rangle \pm (-1)^{J-2\Sigma+S+\sigma}|^{2S+1}\Lambda_{-\Omega}\rangle}{\sqrt{2}} \quad (2.60)$$

onde,

## 2.4. SIMETRIAS DOS NÍVEIS DE ENERGIA DE MOLÉCULAS DIATÔMICAS: PARIDADE 31

$$\sigma|^{2S+1}\Lambda_{\Omega}^{\pm}\rangle = \pm|^{2S+1}\Lambda_{\Omega}^{\pm}\rangle \quad (2.61)$$

### • Simetria e,f

Vimos que a paridade total muda de sinal de acordo com o valor que J assume. Isto se deve ao fator  $(-1)^J$  na equação (2.54). A paridade e/f é definida então, em função deste fator e pode ser escrita como:

$$I\psi = +(-1)^J\psi \quad \text{para e,} \quad (2.62)$$

e

$$I\psi = -(-1)^J\psi \quad \text{para f} \quad (2.63)$$

para J inteiro. Analogamente para J semi-inteiro,

$$I\psi = +(-1)^{J-\frac{1}{2}}\psi \quad \text{para e,} \quad (2.64)$$

e

$$I\psi = -(-1)^{J-\frac{1}{2}}\psi \quad \text{para f,} \quad (2.65)$$

onde  $\psi$  é a função de onda total rovibrônica.

A paridade e/f foi definida por Brown et al [17] e é chamada de paridade residual, pois descreve a paridade total sem a parte rotacional. Como a alternância de sinal com J é removida, a paridade e/f é mais conveniente de ser aplicada do que a paridade total. Todos os níveis de energia rotacional dos estados  $^1\Sigma^+$  tem paridade e, enquanto os estados  $^1\Sigma^-$  tem paridade f. Já para os estados  $^1\Pi$  todos os níveis de energia ocorrem em pares e/f.

Definidas as simetrias, podemos escrever então como os estados eletrônicos são representados:

$$^{2S+1}|\Lambda_{g,u}^{\pm}\rangle \quad (2.66)$$

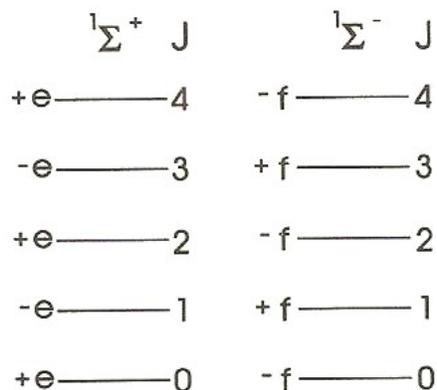


Figura 2.10: Paridade dos níveis de energia rotacionais de  ${}^1\Sigma$

A quantidade  $2S + 1$  é conhecida como multiplicidade (mesmo no caso de estados com  $\Lambda=0$ ). O super-índice  $\pm$  e o sub-índice g,u designam as simetrias inerentes ao estado eletrônico, sendo que somente no caso de moléculas homonucleares designamos os estados com simetria g,u (presente nesta classe de moléculas). Normalmente os estados são designados por uma letra maiúscula do alfabeto segundo uma ordem crescente de energia, ou seja, o estado A é o primeiro estado excitado em energia, B é o segundo, assim sucessivamente, sendo que o estado eletrônico fundamental é designado pela letra X.

### 2.4.1 Regras de Seleção das Transições Moleculares

Uma vez conhecidas as simetrias dos níveis de energia de uma molécula diatômica, é importante saber entre quais níveis é possível ocorrer a transição. As regras de seleção relativas às transições dipolares elétricas são as seguintes:

#### i) Regras de seleção gerais

- Como no caso atômico, as regras de seleção para o momento angular total

## 2.4. SIMETRIAS DOS NÍVEIS DE ENERGIA DE MOLÉCULAS DIATÔMICAS: PARIDADE 33

J, são:

$$\Delta J = 0, \pm 1, \text{ onde a transição } J = 0 \leftrightarrow J = 0 \text{ é proibida.}$$

Estas regras de seleção permitem a formação de três ramos:

$$\Delta J = J' - J'' = +1 \rightarrow \text{Rama P ,}$$

$$\Delta J = J' - J'' = 0 \rightarrow \text{Rama Q ,}$$

$$\Delta J = J' - J'' = -1 \rightarrow \text{Rama R ,}$$

onde a notação (*i*) indica o estado eletrônico superior e (*ii*) indica o estado eletrônico inferior.

- Para as simetrias +/-, as regras de seleção determinam que os termos (+) podem se combinar com os termos (-), e vice-versa:

$$+ \leftrightarrow -$$

mas as transições  $+ \leftrightarrow +$  e  $- \leftrightarrow -$  não serão permitidas.

- Quanto à simetria em relação à troca de núcleos, as transições possíveis são aquelas onde não há quebra de simetria, ou seja, serão permitidas as transições :

$$s \leftrightarrow s, \quad a \leftrightarrow a$$

e não será permitida a transição  $s \leftrightarrow a$ .

- Quanto a paridade *e/f*, temos:

$$e \leftrightarrow e \rightarrow \text{Rama P ,}$$

$$f \leftrightarrow f \rightarrow \text{Rama R ,}$$

$$e \leftrightarrow f \rightarrow \text{Rama Q.}$$

• No caso de moléculas diatômicas homonucleares, as transições só são permitidas entre estados de simetria inversa,

$$g \leftrightarrow u,$$

e não serão permitidas portanto nas transições  $g \leftrightarrow g$  e  $u \leftrightarrow u$

### 2.4.2 Regras de Seleção para os casos (a) e (b) de Hund

Transições eletrônicas entre estados com

$$\Delta\Lambda = 0, \pm 1 \tag{2.67}$$

são permitidas, como podemos citar, por exemplo,  $\Sigma - \Sigma$ ,  $\Pi - \Sigma$ ,  $\Pi - \Pi$ ,  $\Delta - \Pi$ .

Nos casos de transições  $\Sigma - \Sigma$ , são permitidas transições entre estados  $\Sigma$  que possuam as mesmas paridades dos níveis rotacionais, ou seja, serão permitidas transições  $\Sigma^+ - \Sigma^+$ ,  $\Sigma^- - \Sigma^-$  e proibidas as  $\Sigma^+ - \Sigma^-$ . As transições  $\Sigma^+ - \Pi$  e  $\Sigma^- - \Pi$  são permitidas.

Nos casos (a) e (b) a resultante de spin  $S$  é definida e existe uma regra de seleção para o seu correspondente número quântico,

$$\Delta S = 0. \tag{2.68}$$

Esta regra de seleção nos mostra que, somente estados com mesma multiplicidade podem efetuar transições. Entretanto, esta regra torna-se menos

rigorosa quando a interação entre S e  $\Lambda$  aumenta, ou seja quando há um aumento da carga nuclear.

### 2.4.3 Regras de Seleção aplicáveis somente ao caso (a) de Hund

No caso (a) de Hund são permitidas transições entre estados que possuam

$$\Delta\Omega = 0, \pm 1. \quad (2.69)$$

No caso em que  $\Omega = 0$  nos dois estados eletrônicos existe a restrição de que somente transições com  $\Delta J = \pm 1$  ocorrem, ou seja,  $\Delta J = 0$  é proibido para  $\Omega = 0 \rightarrow \Omega = 0$ .

A regra de seleção para o número quântico  $\Sigma$  no caso (a) de Hund é dada por:

$$\Delta\Sigma = 0, \quad (2.70)$$

como por exemplo  ${}^2\Pi_{1/2} - {}^2\Pi_{1/2}$ ,  ${}^2\Pi_{3/2} - {}^2\Pi_{3/2}$ ,  ${}^2\Pi_{1/2} - {}^2\Delta_{3/2}$ ,  ${}^2\Pi_{3/2} - {}^2\Pi_{5/2}$ ,  ${}^3\Pi_0 - {}^3\Pi_0$ , mas não para  ${}^2\Pi_{1/2} - {}^2\Pi_{3/2}$ ,  ${}^2\Pi_{1/2} - {}^2\Pi_{5/2}$ ,  ${}^3\Pi_0 - {}^3\Pi_1$ .

### 2.4.4 Regras de Seleção aplicáveis somente ao caso (b) de Hund

No caso (b) de Hund o número quântico do momento angular total sem spin  $N$ , é bem definido. Se os dois estados eletrônicos forem descritos pelo caso (b) de Hund a seguinte regra de seleção é válida:

$$\Delta N = 0, \pm 1, \quad (2.71)$$

com a restrição adicional  $\Delta N = 0$  é proibida, para as transições  $\Sigma - \Sigma$ .

### 2.4.5 Regras de Seleção aplicáveis somente ao caso (c) de Hund

No caso (c) de Hund o único número quântico bem definido além do  $J$  é  $\Omega$ . A regra de seleção relacionada com o número quântico  $\Omega$  é a mesma do caso

(a), dada pela equação (2.69). Para o caso de transições  $0-0$ , só são permitidas transições  $0^+ - 0^+$  e  $0^- - 0^-$ . No caso (c), a restrição  $\Delta J = 0$  é proibida para  $\Omega = 0 \rightarrow \Omega = 0$  continua valendo, ou seja, quando ambos os estados possuírem  $\Omega = 0$  não ocorrerá rama Q.

### 2.4.6 Regras de Seleção aplicáveis somente ao caso (d) de Hund

Para o caso (d) de Hund, os números quânticos N, R e L são bem definidos. Para o número quântico N é válida a mesma regra de seleção do caso (b), apresentada na equação (2.71). Já para o número quântico L, temos

$$\Delta L = 0, \pm 1, \quad (2.72)$$

desde que nenhuma mudança em R ocorra, ou seja,  $\Delta R = 0$ .

### 2.4.7 Violação de Regras de Seleção Aproximadas

Um exemplo de uma regra de seleção que é válida para uma determinada aproximação é  $\Delta S = 0$ . Quanto maior a interação spin-órbita, isto é, quanto maior o número atômico, mais esta regra falha. Atualmente, transições singletes-tripletes têm sido observadas para moléculas leves como o CO. Neste caso, existe uma transição  ${}^3\Pi - {}^1\Sigma$ , que pode ser observada através de um caminho absorvedor de 1 metro ou mais sob pressão atmosférica. Transições similares  ${}^3\Pi - {}^1\Sigma$  também têm sido observadas para o Ga e In e para os halogênios.

## 2.5 O Método R.K.R

O método R.K.R. consiste em um método para calcular a energia potencial e sua variação em relação à distância internuclear de um estado eletrônico. Este método desenvolvido por Rydberg, Klein e Rees [18] é baseado em princípios

semi-clássicos e fornece os valores de energia e os pontos extremos da curva de energia potencial, a partir dos valores dos parâmetros vibracionais e rotacionais,  $G(v)$  e  $B(v)$ , obtidos por uma redução dos números de onda através de uma expressão do tipo Dunham (2.44).

Para melhor explicitar o procedimento RKR comecemos do ponto de partida, que é simplesmente a condição semi-clássica de quantização de Bohr-Sommerfeld para uma partícula de massa  $\mu$  sob a ação de um potencial efetivo unidimensional  $U(r)$

$$\left(v + \frac{1}{2}\right) = \left(\frac{1}{\pi\beta}\right) \int_{r_1}^{r_2} dr [E - U(r)]^{\frac{1}{2}} \quad (2.73)$$

onde  $\beta = \sqrt{\hbar^2/2\mu}$ ,  $r_1(v)$  e  $r_2(v)$  são pontos de retorno clássico de energia  $E$ , definido pela condição de que  $U(r_1) = E(v) = U(r_2)$ , como ilustrado na figura 2.11, sendo  $E(v)$  a energia vibracional relacionada ao número quântico  $v$ .

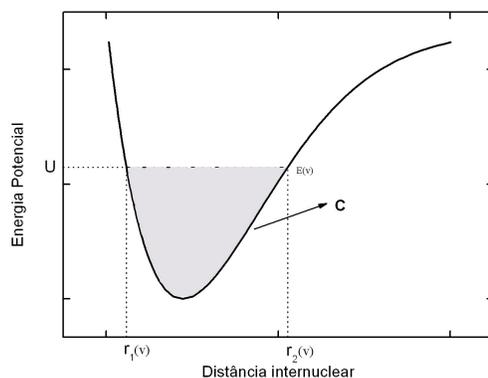


Figura 2.11: Curva de energia potencial

Analisando a equação (2.73) verificamos que só serão permitidos valores de energia no qual o lado direito da equação assuma valores semi-inteiros. Derivando ambos os lados da equação (2.73) em relação a  $E$  obtemos

$$\frac{dv}{dE} = \left(\frac{1}{2\pi\beta}\right) \int_{r_1}^{r_2} \frac{dr}{[E - U(r)]^{\frac{1}{2}}} \quad (2.74)$$

que corresponde ao período de oscilação de um oscilador clássico sob ação de um potencial  $U(x)$ . Para solucionar a equação acima separamos o intervalo de integração em duas regiões: uma onde o potencial é repulsivo ( $r_1 \leq r \leq r_e$ ) e outra onde é atrativo ( $r_e \leq r \leq r_2$ ), onde  $r_e$  é a distância internuclear de equilíbrio ilustrada na figura (2.11).

$$\frac{dv'}{dE'} = \left( \frac{1}{2\pi\beta} \right) \left\{ \int_{r_1}^{r_e} \frac{dr}{[E' - U(r)]^{1/2}} + \int_{r_e}^{r_2} \frac{dr}{[E' - U(r)]^{1/2}} \right\}. \quad (2.75)$$

Assim há uma relação única entre a distância internuclear  $r$  e a função de energia potencial em cada uma das integrais. Substituindo  $u = U(r)$  em (2.75) e substituindo  $u$  por  $r$  como variável independente obtemos

$$\begin{aligned} \frac{dv'}{dE'} &= \left( \frac{1}{2\pi\beta} \right) \left\{ \int_{E'}^0 \frac{1}{[E' - u]^{1/2}} \frac{dr_1(u)}{du} du + \int_0^{E'} \frac{1}{[E' - u]^{1/2}} \frac{dr_2(u)}{du} du \right\} \\ &= \left( \frac{1}{2\pi\beta} \right) \int_0^{E'} \left( \frac{dr_2(u)}{du} - \frac{dr_1(u)}{du} \right) \frac{du}{[E' - u]^{1/2}}. \end{aligned} \quad (2.76)$$

Multiplicando os dois lados da equação (2.76) por  $dE'/[E - E']^{1/2}$  e integrando  $E'$  de 0 a  $E$  temos

$$\begin{aligned} \int_0^E \frac{(dv'/dE') dE'}{[E - E']^{1/2}} &= \int_{v_{min}}^{v(E)} \frac{dv'}{[E(v) - E(v')]^{1/2}} \\ &= \left( \frac{1}{2\pi\beta} \right) \int_0^E dE' \left\{ \int_0^{E'} \left( \frac{dr_2}{du} - \frac{dr_1}{du} \right) \frac{du}{[(E - E')(E' - u)]^{1/2}} \right\} \\ &= \left( \frac{1}{2\pi\beta} \right) \int_0^E du \left\{ \left( \frac{dr_2}{du} - \frac{dr_1}{du} \right) \int_u^E \frac{dE'}{[(E - E')(E' - u)]^{1/2}} \right\} \end{aligned} \quad (2.77)$$

onde  $v_{min} = v(E = 0)$  é o número quântico vibracional, não inteiro, associado com o mínimo do potencial. Se utilizarmos a seguinte identidade matemática

$$\int_b^a \frac{dx}{[(b-x)(x-a)]^{1/2}} = \pi, \quad (2.78)$$

na equação (1.77) obtemos

$$\int_{v_{min}}^{v(E)} \frac{dv'}{[E(v) - E(v')]^{1/2}} = \left( \frac{1}{2\beta} \right) \left\{ \int_0^E \frac{dr_2(u)}{du} du - \int_0^E \frac{dr_1(u)}{du} du \right\}$$

$$\begin{aligned}
&= \left( \frac{1}{2\beta} \right) \left\{ \int_{r_e}^{r_2(E)} dr - \int_{r_e}^{r_1(E)} dr \right\} \\
&= \left( \frac{1}{2\beta} \right) [r_2(E(v)) - r_1(E(v))], \tag{2.79}
\end{aligned}$$

que representa a primeira expressão RKR

$$r_1(v) - r_2(v) = 2\beta \int_{v_{min}}^v \frac{dv'}{[E(v) - E(v')]^{\frac{1}{2}}}. \tag{2.80}$$

Para obter a segunda expressão RKR, consideremos agora um sistema em que haja rotação. Neste caso, a função de energia potencial tem um termo centrífugo como mostrado abaixo

$$U_J(r) = U(r) + \frac{J(J+1)\beta^2}{r^2}, \tag{2.81}$$

onde  $J$  é o número quântico rotacional. Neste caso os níveis de energia dependem dos números quânticos vibracional  $v$  e rotacional  $J$  e portanto a equação (2.73) pode ser reescrita da seguinte maneira

$$\left( v(E, J) + \frac{1}{2} \right) = \left( \frac{1}{\pi\beta} \right) \int_{r_1}^{r_2} dr \left[ E - U(r) - \frac{J(J+1)\beta^2}{r^2} \right]^{\frac{1}{2}}. \tag{2.82}$$

Derivando a equação (2.82) em relação a  $J(J+1)$  obtemos

$$\left( \frac{\partial v}{\partial [J(J+1)]} \right)_E = \left( \frac{\partial E}{\partial [J(J+1)]} \right)_v \left( \frac{\partial v}{\partial E} \right)_J = - \left( \frac{\beta}{2\pi} \right) \int_{r_1}^{r_2} \frac{dr}{r^2 [E - U_J(r)]^{1/2}}. \tag{2.83}$$

Sabemos que podemos expressar a constante rotacional inercial como

$$B_v \equiv \frac{\partial E}{\partial [J(J+1)]} \Big|_{J=0}. \tag{2.84}$$

Assim para o caso de  $J = 0$  a equação (2.83) toma a seguinte forma:

$$B_v \frac{dv}{dE} = - \left( \frac{\beta}{2\pi} \right) \int_{r_1}^{r_2} \frac{dr}{r^2 [E - U(r)]^{1/2}}, \tag{2.85}$$

onde a derivada parcial foi substituída pela integral exata já que neste caso  $J$  é fixo. Aplicando-se o mesmo procedimento da equação (2.74) obtém-se então a segunda equação de primeira ordem RKR

$$\frac{1}{r_1(v)} - \frac{1}{r_2(v)} = \frac{2}{\beta} \int_{v_{min}}^v dv' \frac{B_{v'}}{[E(v) - E(v')]^{1/2}}. \tag{2.86}$$

Assim as equações (2.80) e (2.86) são as equações RKR de primeira ordem utilizadas para determinar  $r_1$  e  $r_2$  como função do número quântico vibracional visto que  $E(v)$  e  $B_v$  podem ser determinados diretamente pelas constantes espectroscópicas.

## 2.6 Teoria de Perturbação

Até o presente momento da apresentação, fizemos todos os cálculos no domínio de validade da aproximação de Born-Oppenheimer. Embora esta aproximação seja muito eficiente, ela não pode ser aplicada em casos onde os espectros precisam de mais elementos para descrever as transições realizadas. Precisamos então fazer uma descrição mais detalhada do hamiltoniano, onde consideraremos que todas as interações que foram desprezadas sejam introduzidas como perturbações no sistema.

### 2.6.1 Teoria de Perturbação Independente do Tempo

O hamiltoniano do sistema será descrito como:

$$H = H_0 + H^P, \quad (2.87)$$

onde  $H^P$  é o hamiltoniano perturbado,  $H_0$  é o hamiltoniano livre e satisfaz a equação de Schrödinger  $(H_0 - W_k)\psi_k = 0$ , sendo  $\psi_k$  a autofunção não perturbada e  $W_k$  é a energia não perturbada. Estas autofunções não perturbadas, no caso de moléculas diatômicas, são as funções de onda descritas na aproximação de Born-Oppenheimer e os autovalores de energia  $W_k$  podem ser representados pelo desenvolvimento de Dunham. Temos também as seguintes condições de ortogonalidade:

$$\int \psi_k^* H_0 \psi_k d\tau = W_k; \quad \int \psi_k^* H_0 \psi_l d\tau = 0, k \neq l \quad (2.88)$$

O hamiltoniano que descreve o sistema satisfaz a seguinte equação:

$$(H - W'_i)\psi'_i = 0, \quad (2.89)$$

onde  $\psi'_i$  é a autofunção perturbada e  $W'_i$  é a energia perturbada.

Podemos escrever estas autofunções perturbadas como combinação linear das autofunções não perturbadas:

$$\psi'_i = \sum_k S_{ik}\psi_k \quad (2.90)$$

Portanto,

$$(H_0 + H^P - W'_i) \sum_k S_{ik}\psi_k = 0 \quad (2.91)$$

Multiplicando à esquerda a equação (2.91) por  $\psi_l^*$ , integrando e usando as condições de ortogonalidade (2.88), temos:

$$S_{il}(W_l - W'_i) + \sum_k S_{ik}H_{lk} = 0 \quad (2.92)$$

onde,

$$H_{ik} = \int \psi_l^* H^P \psi_k d\tau \quad (2.93)$$

A equação (2.92) fornece um sistema de equações, cuja solução não-trivial é:

$$\begin{vmatrix} W_1 - W' & H_{12} & \cdots & H_{1n} \\ H_{21} & W_2 - W' & \cdots & H_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{n1} & \cdots & \cdots & W_n - W' \end{vmatrix} = 0 \quad (2.94)$$

As soluções  $W'_1, \dots, W'_n$  desta equação secular fornecem as energias perturbadas procuradas. Além disso, de posse destas soluções, podemos encontrar também os elementos da matriz S, que transforma as autofunções  $\psi$  em  $\psi'$ .

Consideremos agora  $H = H' + \bar{H}^P$ , onde  $H' = H_0 + H^P$ ;  $H_0$  é o operador energia usado nos nossos cálculos anteriormente;  $H^P$  é o operador que representa a perturbação mais forte, enquanto  $\bar{H}^P$  representa uma perturbação mais fraca. Teremos então:

$$(H' + \bar{H}^P - W_i'')\psi_i'' = 0, \quad (2.95)$$

onde assumimos que  $W_i'' = W_i' + \Delta W_i'$  e  $\psi_i''$  são, respectivamente, as novas energia e autofunção perturbadas. Se  $\bar{H}^P$  é pequeno, então  $\Delta W_i'$  também será pequeno e portanto substituir  $\psi_i''$  por  $\psi_i'$ , ou seja  $\psi_i'' \approx \psi_i'$ , é uma boa aproximação.

Desde que,  $(H - W_i')\psi_i' = 0$ , teremos:

$$(\bar{H}^P - \Delta W_i')\psi_i' = 0, \quad (2.96)$$

e

$$\Delta W_i' = \int \psi_i'^* \bar{H}^P \psi_i' d\tau \quad (2.97)$$

Como  $\psi_i' = \sum_k S_{ik} \psi_k$ , temos então:

$$\Delta W_i' = \int \sum_k S_{ik}^* \psi_k^* \bar{H}^P \sum_k S_{ik} \psi_k d\tau \quad (2.98)$$

Esta equação pode ser escrita em detalhes, como segue abaixo:

$$\begin{aligned} \Delta W_i' = & S_{i1}^* (S_{i1} \bar{H}_{11}^P + S_{i2} \bar{H}_{12}^P + \cdots \cdots S_{in} \bar{H}_{1n}^P) + \\ & S_{i2}^* (S_{i1} \bar{H}_{21}^P + S_{i2} \bar{H}_{22}^P + \cdots \cdots S_{in} \bar{H}_{2n}^P) + \\ & \vdots \\ & S_{in}^* (S_{i1} \bar{H}_{n1}^P + S_{i2} \bar{H}_{n2}^P + \cdots \cdots S_{in} \bar{H}_{nn}^P) \end{aligned} \quad (2.99)$$

Concluimos então, que as interações fracas contribuem aditivamente as perturbações mais fortes. Logo as perturbações mais fracas não modificam

as equações já estabelecidas e os desvios que se originam delas podem ser separados, sem maiores complicações, da perturbação em primeira ordem. Este é o caso, por exemplo, da interação spin-órbita, que é forte, e das interações mais fracas como spin-spin, spin-rotação e todas aquelas geradas pelo termo centrífugo.

Para finalizarmos a discussão das perturbações envolvidas no sistema, bem como o tratamento que é mais conveniente para resolvê-las, vamos considerar agora o caso em que termos multipletos moleculares são perturbados por outros termos multipletos distantes. Para garantir a compatibilidade com os resultados experimentais é necessário separar as perturbações entre as componentes de um termo multipletos das perturbações devido ao outro termo multipletos.

O hamiltoniano que descreve este caso pode ser escrito como,  $H = H_0 + H_0^P + H^P$ , onde  $H_0$  é o hamiltoniano livre,  $H_0^P$  é o hamiltoniano que descreve as perturbações entre as componentes do termo multipletos e  $H^P$  é o operador de perturbação devido a um outro multipletos distante. As duas equações de Schrödinger devem ser satisfeitas:

$$(\mathbf{H} - W_i'')\psi_i'' = 0 \quad (2.100)$$

$$(\bar{\mathbf{H}}_0 - W_i')\psi_i' = 0 \quad (2.101)$$

onde  $\bar{\mathbf{H}}_0 = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_0^P$ ,  $\psi_i' = \sum S_{ik}\psi_k$  e  $\Delta W_i' = \int \psi_i'^* \bar{\mathbf{H}}_0 \psi_i' d\tau$ .

Além disso,

$$(\bar{\mathbf{H}}_0 + \mathbf{H}^P - W_i'') \underbrace{\sum_k S_{ik}' \psi_k'}_{\psi_i''} = 0 \quad (2.102)$$

Multiplicando a equação (2.102) por  $\psi_i'^*$  e integrando, obtemos:

$$S'_{il}(W'_l - W''_i) + \sum S'_{ik}H'_{lk} = 0 \quad (2.103)$$

onde

$$H'_{lk} = \int \psi'_l{}^* \mathbf{H}^P \psi'_k d\tau = \sum_m \sum_n S_{lm}^* S_{kn} H_{mn}^P \quad (2.104)$$

e

$$H_{mn}^P = \int \psi_m^* \mathbf{H}^P \psi_n d\tau \quad (2.105)$$

Como  $\mathbf{H}^P$  é o operador de interação entre os dois termos multipletos, concluimos que se a multiplicidade de um termo é  $s$  e do outro é  $r$ , os únicos termos de  $H_{mn}^P$  diferentes de zero serão aqueles em que  $0 < m \leq s$  e  $s < n \leq r + s$ . Logo, a equação (2.104) pode ser escrita da seguinte forma,

$$\begin{aligned} H'_{lk} = & (S_{l1}^* H_{1,s+1}^P + S_{l2}^* H_{2,s+1}^P + \cdots \cdots S_{ls}^* H_{s,s+1}^P) S_{k,s+1} + \\ & (S_{l1}^* H_{1,s+2}^P + S_{l2}^* H_{2,s+2}^P + \cdots \cdots S_{ls}^* H_{s,s+2}^P) S_{k,s+2} + \\ & \vdots \\ & (S_{l1}^* H_{1,s+r}^P + S_{l2}^* H_{2,s+r}^P + \cdots \cdots S_{ls}^* H_{s,s+r}^P) S_{k,s+r} \end{aligned} \quad (2.106)$$

Além disso,

$$H'_{lk} = 0 \left\{ \begin{array}{ll} \text{se } l \leq s & e \quad k \leq s \\ \text{se } s < l \leq s+r & e \quad s < k \leq s+r \end{array} ; \text{ então } H_{mn}^P = 0 \quad (n < s) \right\}.$$

A solução não-trivial da equação (2.103) é da forma:

$$\left| \begin{array}{cccccccc}
 W'_1 - W'' & 0 & \cdots & 0 & H'_{1,s+1} & \cdots & \cdots & H'_{1,s+1} \\
 0 & W'_1 - W'' & \cdots & 0 & H'_{1,s+1} & \cdots & \cdots & \vdots \\
 \vdots & \vdots & \ddots & \cdots & \vdots & \cdots & \cdots & \vdots \\
 0 & 0 & \cdots & W'_1 - W'' & H'_{1,s+1} & \cdots & \cdots & H'_{1,s+1} \\
 H'_{1,s+1} & \vdots & \cdots & H'_{1,s+1} & W'_1 - W'' & 0 & \cdots & 0 \\
 \vdots & \vdots & \cdots & \vdots & 0 & W'_1 - W'' & \cdots & 0 \\
 \vdots & \vdots & \cdots & \vdots & \vdots & \cdots & \ddots & \vdots \\
 H'_{1,s+1} & \cdots & \cdots & H'_{1,s+1} & 0 & 0 & \cdots & W'_1 - W''
 \end{array} \right| = 0 \quad (2.107)$$

Os termos não-diagonais, que expressam a perturbação entre as respectivas componentes dos dois termos distintos, podem ser calculados através da equação (2.106).

Para determinarmos as perturbações ( $W''$ ), devemos resolver a equação (2.107) e existem duas formas de fazermos isto, como mostraremos a seguir.

(i) Se o espaço entre os multipletos é grande comparado com o espaçamento entre as componentes, o cálculo de perturbação para sistemas não-degenerados fornece para as energias perturbadas a seguinte expressão:

$$W''_i = W'_i + \frac{\sum_k |H'_{ik}|^2}{\nu}, \quad (2.108)$$

onde  $i \leq s$  acarreta  $k = s+1, \dots, s+r$ ;  $s < i \leq s+r$  então  $k = 1, \dots, s$  e  $\nu$  representa o espaço entre multipletos, considerado igual para todas as componentes.

(ii) Se o espaço entre os multipletos é mais estreito do que o espaçamento entre as componentes, então negligenciando as interações entre os termos mais distantes e levando em consideração somente interações entre as duas componentes mais próximas uma da outra, a equação secular pode ser escrita como:

$$\left| \begin{array}{cc}
 W'_i - W'' & H'_{ik} \\
 H'_{ki} & W'_k - W''
 \end{array} \right| = 0$$

A solução desta equação é dada por:

$$W_{i,k}'' = \frac{W_i' + W_k'}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{W_i' - W_k'}{2}\right)^2 + |H_{ik}'|^2} \quad (2.109)$$

que mostra ser uma aproximação razoável na vizinhança do ponto de cruzamento.

### 2.6.2 Perturbação entre dois estados discretos

A perturbação entre dois estados discretos foi estudada por Kronig [19], Dieke [20] e Kóvacs [21], onde ficou determinado por eles, que as energias perturbadas podem ser calculadas através de uma equação secular de segundo grau, que é uma função do número quântico rotacional. A solução desta equação, como vimos anteriormente através da equação (2.109), é dada por:

$$W_{1,2} = \frac{W_A + W_B}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{W_A - W_B}{2}\right)^2 + |H_{AB}|^2}, \quad (2.110)$$

onde  $W_A$  e  $W_B$  representam as energias não perturbadas no sentido espectroscópico e  $H_{AB}$  representa os elementos da matriz de perturbação entre os dois estados envolvidos. No caso de estados singletes,  $W_A$  e  $W_B$  podem ser obtidos da equação de onda separável e conseqüentemente eles denotam energias não perturbadas na equação (2.94), enquanto  $H_{AB}$  é o elemento da matriz de perturbação referente aos termos negligenciados na separação. No caso de perturbação entre componentes multipletes,  $W_A$  e  $W_B$  são elementos da diagonal da equação (2.107), ou seja, as expressões surgem das fórmulas multipletes correspondentes, visto que a combinação linear em (2.106) dos elementos da matriz de perturbação surgem dos termos negligenciados na separação. Podemos reescrever (2.110) na forma:

$$W_1 = W_A + \frac{W_B - W_A}{2} + \sqrt{\left(\frac{W_A - W_B}{2}\right)^2 + |H_{AB}|^2}, \quad (2.111)$$

$$W_2 = W_B - \frac{W_B - W_A}{2} - \sqrt{\left(\frac{W_A - W_B}{2}\right)^2 + |H_{AB}|^2}, \quad (2.112)$$

Com isso podemos perceber que os dois estados são deslocados de uma mesma distância porém com sinais opostos, em outras palavras, os níveis parecem se repelir um ao outro. A perturbação não desloca a média aritmética dos estados não perturbados, ou seja,  $1/2(W_1 + W_2) = 1/2(W_A + W_B)$ . Consideremos que  $W_A$  e  $W_B$  são proporcionais a  $J(J + 1)$ , que apesar de no caso de singletes ser verdadeiro, nos casos multipletes é apenas uma aproximação, ou seja:

$$W_A \approx b_A J(J + 1)$$

$$W_B \approx c + b_B J(J + 1) \quad (2.113)$$

então  $W_{1,2}$  comporta-se como função de  $J$  na vizinhança do ponto de cruzamento, como mostra a figura 2.12.

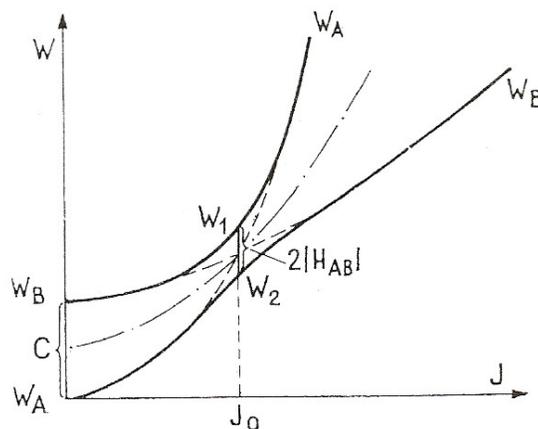


Figura 2.12: As linhas sólidas representam as energias perturbadas; as linhas tracejadas representam as energias para os casos hipotéticos de não interação entre os dois estados; a linha tracejada e pontilhada representa a média aritmética, não influenciada pela perturbação das curvas sólidas.

Geralmente um dos dois estados não perturbados em questão contribui para a produção de linhas espectrais e este estado é chamado de não perturbado,

ou perturbado apenas na vizinhança do ponto de perturbação. O outro estado é chamado portanto de estado perturbador. Vamos denotar o primeiro estado por  $W_A$  e o segundo por  $W_B$ . Vamos introduzir a diferença entre os estados perturbado e não perturbado como o descrito abaixo:

$$\begin{aligned}\Delta_{2A} &= W_2 - W_A = \frac{W_B - W_A}{2} - \sqrt{\left(\frac{W_B - W_A}{2}\right)^2 + |H_{AB}|^2} \\ \Delta_{1A} &= W_1 - W_A = \frac{W_B - W_A}{2} + \sqrt{\left(\frac{W_A - W_B}{2}\right)^2 + |H_{AB}|^2}\end{aligned}\quad (2.114)$$

Os valores de  $\Delta$  em função de  $J$  são mostrados na figura (2.13):

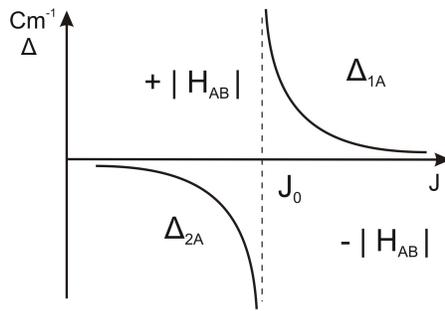


Figura 2.13: Diferença entre os termos de energia perturbados e não perturbados em função do número quântico rotacional

A figura mostra que a diferença  $\Delta$  aumenta quando o número quântico rotacional aumenta para um valor determinado  $J_0$ , onde muda de sinal abruptamente decrescendo a partir deste ponto. Este resultado é similar ao deslocamento das linhas espectrais associadas a estes termos.

Se  $\Delta_{1A}$  e  $\Delta_{2A}$  pertencentes ao mesmo número quântico são conhecidos, ou pelo menos um deles, então pela equação (2.114), podemos obter os elementos de matriz através da relação:

$$|\Delta_{1A}||\Delta_{2A}| = |\Delta_{1A}||\Delta_{1A} + \delta| = |H_{AB}|^2 \quad (2.115)$$

onde  $\delta = W_A - W_B$  é a distância entre os níveis não perturbados.

A magnitude da perturbação é caracterizada pelo valor de  $\Delta$  que é válido no ponto de interseção, ou seja, onde  $W_A = W_B$ . Isto mostra que os dois níveis deveriam estar se cruzando a longa distância. Ao substituírmos a equação (2.114) na equação (2.115), obtemos

$$|\Delta_{1A}|(J_0) = -|\Delta_{2A}|(J_0) = |H_{AB}| \quad (2.116)$$

ou seja, o valor de  $\Delta$  é o próprio elemento da matriz de perturbação.

Se o valor do elemento de matriz pode ser negligenciado em comparação a diferença  $W_A - W_B$  numa faixa pequena de números quânticos, então a região de perturbação será relativamente estreita, ou seja, poucas linhas apresentarão desvios. O comportamento da diferença  $W_A - W_B$  depende dos valores das constantes  $b_A$  e  $b_B$ , que no caso de singletes estas serão as próprias constantes rotacionais  $B_A$  e  $B_B$ . No caso em que as diferenças entre as constantes é muito pequena,  $W_A - W_B$  apresentará uma variação suave (lenta) em relação ao número quântico rotacional e o elemento da matriz de perturbação pode ser desprezado em uma região bem distante de ambos os lados do ponto de cruzamento. No caso da perturbação associada a cada cruzamento, (cruzamento significa a interseção teórica de termos não perturbados), o alcance da perturbação será estendido se a diferença entre as constantes rotacionais for pequena, enquanto o elemento de matriz é relativamente grande.

As autofunções pertencentes aos dois estados perturbados podem ser escritas como combinação linear das autofunções não perturbadas, como mostramos na equação (2.90):

$$\begin{aligned} \psi_1 &= S_{1A}\psi_A + S_{1B}\psi_B \\ \psi_2 &= S_{2A}\psi_A + S_{2B}\psi_B \end{aligned} \quad (2.117)$$

onde os coeficientes, calculados utilizando a equação (2.92), são dados por:

$$\begin{aligned}
S_{1A} &= S_{2B} = (1/2[1 + (1 - \rho^2)^{1/2}])^{1/2} \\
S_{1B} &= -S_{2A} = (1/2[1 - (1 - \rho^2)^{1/2}])^{1/2}
\end{aligned} \tag{2.118}$$

onde

$$\rho^2 = \frac{|H_{AB}|^2}{\left(\frac{W_A - W_B}{2}\right)^2 + |H_{AB}|^2} \tag{2.119}$$

Através das autofunções perturbadas podemos calcular as intensidades das linhas perturbadas. Na presença de perturbação, o vetor de momento elétrico (momento de dipolo) será dado por:

$$\begin{aligned}
R_{1D} &= \int \psi_1^* \mathbf{M} \psi_D d\tau = S_{1A} R_{AD} + S_{1B} R_{BD} \\
R_{2D} &= \int \psi_2^* \mathbf{M} \psi_D d\tau = S_{2A} R_{AD} + S_{2B} R_{BD}
\end{aligned} \tag{2.120}$$

onde  $\psi_D$  é a autofunção do mais baixo estado da transição e  $R_{AD}$  e  $R_{BD}$  são vetores do momento elétrico da transição de D para A e para B, respectivamente.

Através da equação (2.120), as intensidades são proporcionais as expressões:

$$\begin{aligned}
I_{1D} &\approx S_{1A}^2 I_{AD} + S_{1B}^2 I_{BD} + 2S_{1A} S_{1B} I_{AB} \\
I_{2D} &\approx S_{2A}^2 I_{AD} + S_{2B}^2 I_{BD} - 2S_{2A} S_{2B} I_{AB}
\end{aligned} \tag{2.121}$$

onde  $I_{AD} = |R_{AD}|^2$ ,  $I_{BD} = |R_{BD}|^2$  e  $I_{AB}$  é a parte real da expressão  $R_{AD}^* R_{BD}$ . Transições simultâneas dos estados perturbadores e perturbados para o mesmo termo D, geralmente não existem,  $I_{BD}$  e  $I_{AB}$  podem ser desprezados. Temos então:

$$\begin{aligned}
I_{1D} &\approx S_{1A}^2 I_{AD} \\
I_{2D} &\approx S_{2A}^2 I_{AD}
\end{aligned} \tag{2.122}$$

Podemos reescrever as expressões (2.122) em função dos termos de perturbação  $\Delta$  introduzidos nas equações (2.114), utilizando a equação (2.118). Temos então:

$$\begin{aligned}
 I_{1D} &\approx \frac{|\Delta_{2A}|}{|\Delta_{1A}| + |\Delta_{2A}|} I_{AD} \\
 I_{2D} &\approx \frac{|\Delta_{1A}|}{|\Delta_{1A}| + |\Delta_{2A}|} I_{AD}
 \end{aligned}
 \tag{2.123}$$

e portanto,

$$\frac{I_{1D}}{I_{2D}} = \frac{|\Delta_{2A}|}{|\Delta_{1A}|}
 \tag{2.124}$$

Estes resultados são equivalentes a afirmar que, na vizinhança da perturbação, as transições podem ocorrer de ambos os estados de forma que duas linhas espectrais irão pertencer ao mesmo número quântico rotacional  $J$ ; esta é a razão do aparecimento de linhas extras. A soma das intensidades destas linhas é igual a intensidade da linha original não perturbada dadas pelas equações (2.122) e (2.123) e aparece como se uma linha fosse dividida em duas. As intensidades destas linhas são inversamente proporcionais aos seus desvios de perturbação como mostra a equação (2.124), ou seja, a linha que sofre maior deslocamento será proporcionalmente mais fraca e vice-versa. Podemos visualizar estas relações na figura 2.14.

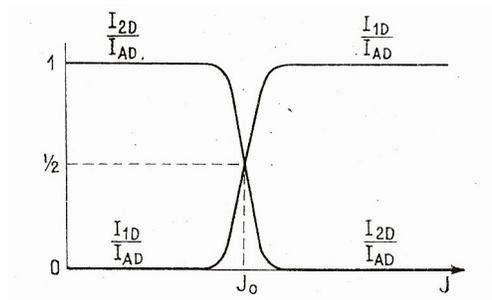


Figura 2.14: Distribuição de intensidades na vizinhança do ponto de perturbação.

Podemos concluir que:

$$\begin{cases}
 I_{1D} = 0, \quad I_{2D} = I_{AD} & \text{se } J \ll J_0 \\
 I_{1D} = \frac{I_{AD}}{2}, \quad I_{2D} = \frac{I_{AD}}{2} & \text{se } J = J_0 \\
 I_{1D} = I_{AD}, \quad I_{2D} = 0 & \text{se } J \gg J_0
 \end{cases}
 \tag{2.125}$$

e portanto os resultados obtidos na teoria estão em concordância com os experimentos.

# Capítulo 3

## Técnicas Experimentais

### 3.1 Introdução

Nesta seção procuramos fazer um breve resumo sobre as técnicas experimentais utilizadas para a obtenção do espectro da molécula de RbCs. Não temos aqui o objetivo de detalhar tais técnicas, visto que os espectros que foram objetos de nosso estudo, não foram realizados diretamente neste trabalho. Nossa intenção é mencionar como tais espectros foram obtidos, pois nosso trabalho foi essencialmente fazer a análise espectroscópica das transições  $4^1\Sigma^+ - A^1\Sigma^+$ ,  $A^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$  e finalmente  $4^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ , como apresentaremos no capítulo seguinte. Para obtenção deste espectro foram utilizadas duas técnicas experimentais, a técnica de Fluorescência Induzida por Laser associada a Espectroscopia de Transformada de Fourier (LIF-FTS).

### 3.2 Espectroscopia por Transformada de Fourier

A técnica de Espectroscopia por Transformada de Fourier (ETF) teve origem em 1880 a partir do desenvolvimento do interferômetro de duas ondas realizado por A. A. Michelson. Nesta época, Michelson media as variações de intensidade utilizando o próprio olho como detector e fazia estimativas sobre os espectros Zeeman. Porém, foi somente a partir de 1950, que a implementação da ETF

tornou-se possível, sendo J.Connes [22] e P.Jacquinet [23] responsáveis por esta realização. Desde então, os progressos em relação a esta técnica foram tantos, que atualmente a ETF tornou-se uma das principais técnicas de espectroscopia, principalmente nas regiões do infra-vermelho e visível.

### 3.2.1 Princípios da Espectroscopia de Fourier

Consideremos um interferômetro de Michelson iluminado por uma fonte luminosa S, como mostra o esquema abaixo:

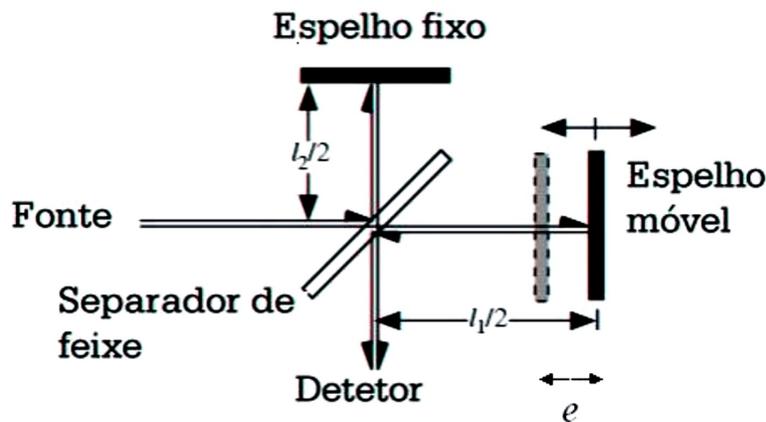


Figura 3.1: Esquema do Interferômetro de Michelson

onde,  $2e$  é a diferença de caminho óptico entre dois raios luminosos secundários resultantes de um mesmo raio primário.

Seja uma fonte pontual  $S$  de extensão espectral  $\Delta\sigma \in [\sigma_1, \sigma_2]$  (onde  $\sigma$  representa os números de onda) e de luminância  $B(\sigma)$  tal que  $B(\sigma) = 0$  para  $\sigma \notin [\sigma_1, \sigma_2]$ . Neste caso, o fluxo luminoso  $\Phi$  recebido pelo detetor é igual a:

$$\Phi(\delta) = \int_{\sigma_1}^{\sigma_2} B(\sigma) \cos^2(\pi\sigma\delta) d\sigma, \quad (3.1)$$

onde  $\delta = 2e$  é a diferença de caminho óptico entre as duas ondas.

A parte do fluxo luminoso  $\Phi$  que depende de  $\delta$  pode ser escrito, a menos de uma constante, da seguinte forma:

$$I(\delta) = \int_{\sigma_1}^{\sigma_2} B(\sigma) \cos(2\pi\sigma\delta) d\sigma \quad (3.2)$$

ou ainda ,

$$I(\delta) = \int_0^{\infty} B(\sigma) \cos(2\pi\sigma\delta) d\sigma \quad (3.3)$$

$I(\delta)$  é então a variação de intensidade em função da diferença de caminho óptico  $\delta$ , ou interferograma coletado pelo detector  $D$ . Considerando  $B_p(\sigma)$  a parte par da função  $B(\sigma)$ ,

$$B_p(\sigma) = \frac{1}{2}[B(\sigma) + B(-\sigma)] \quad (3.4)$$

Podemos escrever a equação (3.3) como:

$$I(\delta) = \int_{-\infty}^{\infty} B_p(\sigma) \cos(2\pi\sigma\delta) d\sigma, \quad (3.5)$$

o que nos leva a concluir que  $I(\delta)$  é a transformada de Fourier em co-seno da função  $B_p(\sigma)$ :

$$I(\delta) = \int_{-\infty}^{\infty} B_p(\sigma) e^{2i\pi\sigma\delta} d\sigma, \quad (3.6)$$

Logo, a luminância  $B_p$  é obtida pela transformada inversa de Fourier de  $I(\delta)$ :

$$B_p(\sigma) \cong \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) e^{-2i\pi\sigma\delta} d\delta \quad (3.7)$$

Sendo  $I(\delta)$  também uma função par,  $B_p(\sigma)$  é a transformada de Fourier em cosseno de  $I(\delta)$ :

$$B_p(\sigma) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) \cos(2\pi\sigma\delta) d\delta \quad (3.8)$$

Para eliminar as flutuações de fundo contidas na fonte, a diferença de caminho óptico de cada amostra, será modulada por uma função degrau, tomando os valores entre  $(\delta + \Delta/2)$  e  $(\delta - \Delta/2)$ . O interferograma  $I(\delta)$  é obtido por demodulação fazendo a diferença  $[\Phi(\delta + \Delta/2) - \Phi(\delta - \Delta/2)]$ . Obtemos, portanto uma quantidade proporcional a:

$$I'(\delta) = \int_{-\infty}^{\infty} B_p(\sigma) \sin(\pi\sigma\delta) \sin(2\pi\sigma\delta) d\sigma \quad (3.9)$$

Fazendo  $B_i(\sigma) = B_p(\sigma) \sin(\pi\sigma\delta)$  onde,  $B_i(\sigma)$  é uma função ímpar, obtemos:

$$B_i(\sigma) = \int_{-\infty}^{\infty} I'(\delta) \sin(2\pi\sigma\delta) d\delta, \quad (3.10)$$

onde  $B_i(\sigma)$  é a transformada de Fourier em seno de  $I'(\delta)$ .

Concluimos então, que uma vez obtido o interferograma  $I(\delta)$  (ou  $I'(\delta)$ ), podemos obter o espectro inteiro da fonte  $S$ , dentro do domínio espectral  $[\sigma_1, \sigma_2]$ , pelo cálculo de uma transformada de Fourier.

### 3.2.2 Função do Aparelho

Quando fazemos as considerações físicas pertinentes ao nosso problema, não podemos atribuir ao limite de integração superior da equação (3.3) um valor infinito, visto que, a diferença de caminho óptico  $\delta$  é fisicamente limitado a um valor máximo  $L$ . O valor de  $B'_p(\sigma)$  será portanto, um valor aproximado de  $B_p(\sigma)$  e com isto podemos concluir que o aparelho tem uma resolução finita ou limitada.

$$B'_p(\sigma) = \int_{-L}^{+L} I(\delta) \cos(2\pi\sigma\delta) d\delta \quad (3.11)$$

que corresponde a truncar o interferograma em um intervalo  $[-L, +L]$ .

Podemos definir uma função degrau,  $C_0(\delta)$ , como:

$$C_0 = \begin{cases} 1, & \text{se } -L \leq \delta \leq +L \\ 0, & \text{se } -L > \delta > +L \end{cases} \quad (3.12)$$

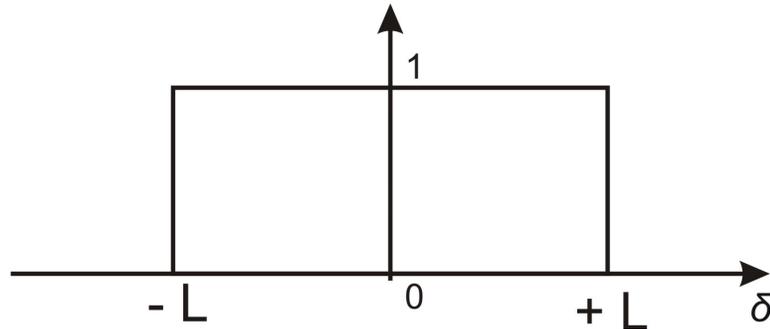


Figura 3.2: Função Degrau Unitário

Desta forma,  $B'_p(\sigma)$  pode ser escrito de forma equivalente como:

$$B'_p(\sigma) = \int_{-\infty}^{+\infty} C_0(\delta)I(\delta)\cos(2\pi\sigma\delta)d\delta, \quad (3.13)$$

Pela definição, a função  $B'_p(\sigma)$  é a transformada de Fourier da função  $C_0(\delta)I(\delta)$ . Como a transformada de Fourier de um produto de funções é igual a convolução das transformadas de Fourier das funções, temos:

$$B'_p(\sigma) = B_p(\sigma) \otimes F_0(\sigma), \quad (3.14)$$

onde  $F_0(\sigma)$  é a transformada de Fourier da função  $C_0(\delta)$ :

$$F_0(\sigma) = \int_{-\infty}^{+\infty} C_0(\delta)\cos(2\pi\sigma\delta)d\delta = 2L\text{sinc}(2\pi\sigma L), \quad (3.15)$$

onde a função *sinc* (seno cardinal) é definida por:

$$\text{sinc}(x) \equiv (\text{sen}(x))/x$$

Desta forma, de acordo com a definição da convolução entre duas funções,  $B'_p(\sigma)$  pode ser reescrita como:

$$B'_p(\sigma) = \int_{-\infty}^{+\infty} B_p(\sigma) F_0(\sigma - \sigma') d\sigma'. \quad (3.16)$$

A função  $F_0(\sigma)$  é chamada função teórica do aparelho (válida para uma fonte pontual) e está diretamente associada a resolução do espectrômetro. O limite de resolução  $\delta\sigma$  corresponde à largura a meia altura da função do aparelho e é dado por  $\delta\sigma = 1/(2L)$ . O poder de resolução  $R_0$ , definido como  $\sigma/\delta\sigma$ , será tão maior quanto maior for L, ou seja, quanto mais altos os valores de L, maior será o poder de resolver raias que estejam muito próximas, como é ilustrado na figura (3.3).

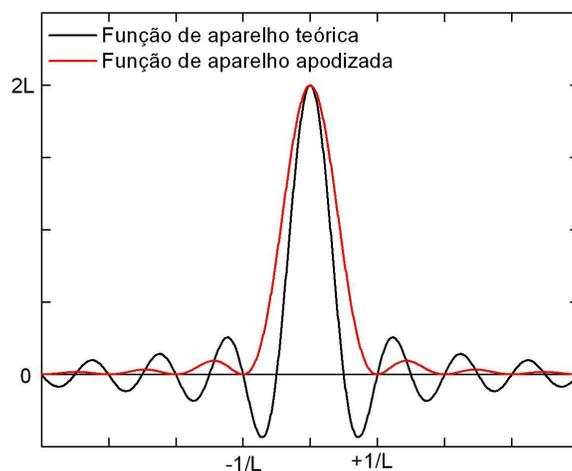


Figura 3.3: Função de Aparelho com e sem apodização

Como podemos observar na figura (3.3), a função do aparelho  $F_0(\sigma)$  apresenta máximos secundários que podem perturbar o espectro obtido. Para eliminar esses máximos secundários, usa-se um tratamento numérico chamado apodização, que vem do grego "apodos" - sem pés. Este tratamento consiste em multiplicar o interferograma por uma função na qual a sua transformada de Fourier possua máximos secundários muito fracos ou nulos, como por exemplo uma função triangular ou uma função gaussiana, respectivamente.

O resultado da apodização com uma função triangular é ilustrado na figura (3.3). A intensidade dos máximos secundários torna-se bem mais fraca, porém a largura a meia altura da função do aparelho é maior (caso da apodização triangular) [24].

### 3.2.3 Amostragem do Interferograma

A extensão de um espectro real é sempre limitada, seja pela característica da fonte, pelas qualidades de transparência da óptica utilizada, ou ainda pela sensibilidade do detector. A amplitude da função luminância também é finita. De acordo com o teorema de Shannon, todas as informações relativas a uma função limitada estão contidas dentro de um conjunto infinito de valores discretos de  $I(\delta)$ . Portanto, para obter o espectro, em outras palavras, a função luminância  $B_p(\sigma)$ , é suficiente tratar um certo número de valores equidistantes retirados do interferograma.

$$B_p(\sigma) = 2 \int_0^{+\infty} I_p(\delta)A(\delta)\cos(2\pi\sigma\delta)d\delta, \quad (3.17)$$

onde  $A(\delta)$  é a função de apodização (transformada de Fourier de  $F(\delta)$ ). A integral (3.17) pode ser escrita como uma soma discreta nos seguintes termos:

$$B_p(\sigma) = h[I_p + 2I_{ph}\cos(2\pi\sigma h + \dots + 2I_{pnh}\cos(2\pi\sigma nh)], \quad (3.18)$$

onde  $I_p, I_{ph}, \dots, I_{pnh}$ , representam valores de  $I(\delta)$  do interferograma para os valores  $0, h, \dots, nh$  da diferença de caminho óptico ( $h = L/n$ , para  $n$  igual ao número de pontos a considerar).

A soma descrita na equação (3.18) é escrita de forma equivalente como:

$$B_p(\sigma) = h \int_{-\infty}^{+\infty} I_p(\delta)A(\delta)R_h(\delta)\cos(2\pi\sigma\delta)d\delta. \quad (3.19)$$

onde  $R_h$  corresponde a uma distribuição de funções de Dirac  $\delta$  com suporte periódico de passo  $h$ , como é mostrado na figura (3.4)

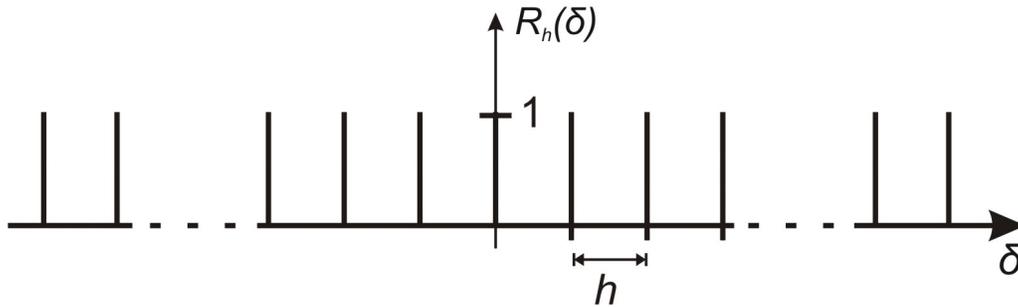


Figura 3.4: Distribuição de Funções de Dirac

Esta distribuição pode ser representada por uma soma tal como

$$R_h(\delta) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(\delta - nh). \quad (3.20)$$

A transformada de Fourier de  $R_h(\delta)$ ,  $\mathcal{F}(R_h(\delta))$ , é uma distribuição de Dirac de passo  $1/h$ ,

$$\mathcal{F}(R_h(\delta)) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(\delta - 1/nh) = R'_{1/h}(\sigma), \quad (3.21)$$

que é representada na figura (3.5)

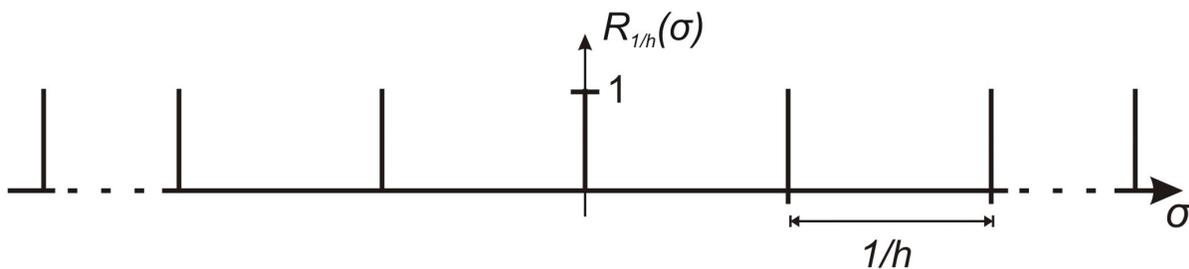


Figura 3.5: Distribuição de Funções de Dirac no Espaço Recíproco

A função luminância será dada então por:

$$B_p'(\sigma) = B_p(\sigma) \otimes F(\sigma) \otimes R_h'(\sigma) = B_p(\sigma) \otimes F''(\sigma), \quad (3.22)$$

onde  $F''(\sigma)$ , ilustrada na figura (3.6), é a nova função do aparelho, resultado da convolução entre  $F(\sigma)$  e  $R_h'(\sigma)$ .

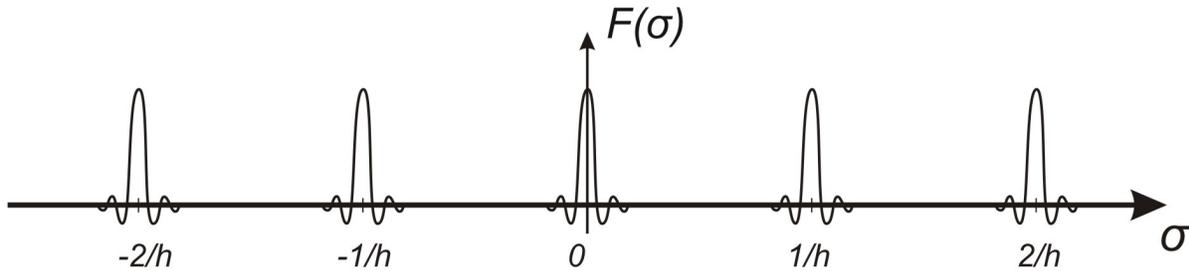


Figura 3.6: Função do Aparelho

O espectro obtido é par e periódico, cujo período é  $1/h$  e constituído de duas séries, uma correspondendo ao intervalo  $[\sigma_1, \sigma_2]$  e outra ao intervalo  $[-\sigma_1, -\sigma_2]$ .

Para evitar a superposição de espectros, devemos escolher um passo  $h$  tal que,

$$\sigma_1 - \sigma_2 = \Delta\sigma \leq \frac{1}{2h} \quad (3.23)$$

como mostra a figura (3.7),  $1/2h$  é o intervalo espectral livre do interferômetro

O número total de pontos a serem levantados é dado por  $n = L/h$ , existindo uma relação entre  $n$  e o número  $M$  de elementos espectrais. Se considerarmos que um elemento espectral é definido pela distância mínima entre dois pontos que o espectrômetro possa resolver ( $\delta\sigma$ ), teremos  $M = \Delta\sigma/\delta\sigma$ . Shannon [45] mostrou que a partir de um número  $n$  de pontos do interferograma pode-se encontrar um número  $n$  de valores independentes de sua transformada de Fourier. Devemos ter então,  $n \geq M$ . Desta forma, vemos que a escolha do número de passos realizados pelo espectrômetro durante uma determinada medida nos permite controlar a resolução da mesma. A razão sinal  $\times$  ruído

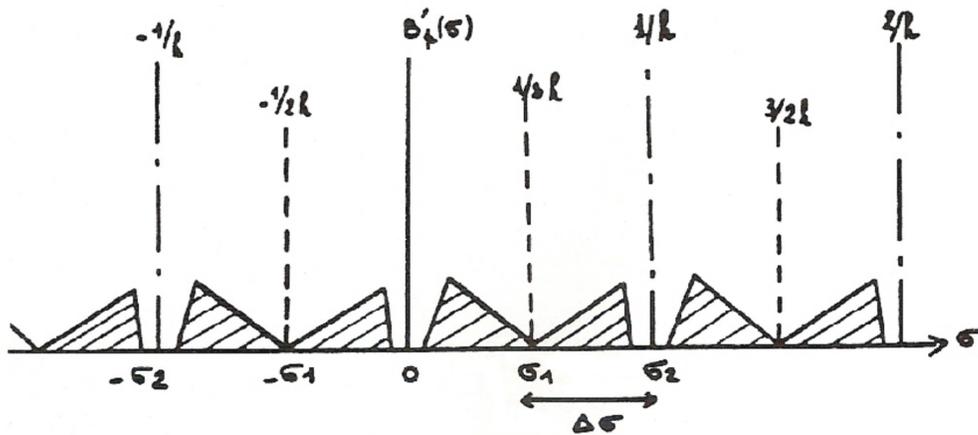


Figura 3.7: Intervalo Espectral Livre

introduzida pelo detector deve ser considerada e portanto o passo  $h$  deve ser menor que  $1/2\Delta\sigma$  [46].

### 3.2.4 Vantagens da Espectroscopia por Transformada de Fourier

As duas vantagens principais do espectrômetro por transformada de Fourier são conhecidas como vantagem de Jacquinot e vantagem "multiplex" ou Fellgett.

- Vantagem de Jacquinot

Em um espectrômetro ou espectrógrafo de rede, a resolução é diretamente ligada à largura da fenda de entrada do feixe luminoso. Quanto mais estreita for a fenda, maior é a resolução, porém menor o fluxo luminoso. O produto entre a área  $A$  do colimador e o ângulo sólido  $\Omega$  ao qual é exposto o detector,  $\Omega A$ , é chamado "étendue" e é uma constante de um sistema óptico que, de uma forma geral determina a quantidade de luz coletada pelo mesmo.

Pode-se mostrar [25] que este produto, que denotaremos por  $\mathcal{U}$  é dado, para uma mesma resolução  $R$ , no caso de um espectrômetro de rede e no caso de um espectrômetro de Michelson, respectivamente por:

$$U_r = \frac{l}{f} \frac{A}{R}, \quad (3.24)$$

e

$$U_M = 2\pi \frac{A}{R}, \quad (3.25)$$

, onde  $l$  é o comprimento da fenda de entrada e  $f$  é a distância focal do colimador do espectrômetro de rede. Considerando que  $l/f$  não ultrapassa a razão  $1/30$ , mesmo nos melhores espectrômetros, podemos observar, a partir das equações (3.24) e (3.25), que para uma mesma resolução e área, teremos um "étendue" superior no caso do espectrômetro por transformada de Fourier. A vantagem de Jacquinot é decorrente da simetria cilíndrica do interferômetro.

- Vantagem Multiplex (ou Fellgett)

A vantagem multiplex é consequência direta da análise simultânea de todos os elementos espectrais durante o registro do espectro. Dada uma região espectral compreendida entre os números de onda  $\sigma_1$  e  $\sigma_2$  analisada com uma resolução  $\delta\sigma$ , temos que o número de elementos contidos neste domínio será dado pela equação  $M = \Delta\sigma/\delta\sigma$ , como vimos anteriormente. Se cada elemento é observado sucessivamente (o que ocorre num espectrômetro de rede, por exemplo), durante um tempo  $T/M$ , a razão sinal/ruído será proporcional a  $\sqrt{\frac{T}{M}}$ . No caso da espectroscopia por transformada de Fourier, todos os elementos espectrais são observados durante a experiência, o que resulta em um ganho  $\sqrt{M}$  na razão sinal/ruído. Isto ocorre graças a multiplexagem dos elementos espectrais durante o registro do espectro.

Uma outra vantagem secundária, mas nada desprezível do método de espectroscopia por transformada de Fourier é decorrente da obtenção imediata do valor absoluto dos números de onda. Isto significa que não há necessidade de calibrar as transições observadas via um espectro de referência.

### 3.3 Fluorescência Induzida por Laser

A descoberta do laser permitiu o desenvolvimento de uma nova espectroscopia, a espectroscopia laser. Vários métodos experimentais foram utilizados baseados nos princípios do laser e um deles é a Fluorescência Induzida por Laser (FIL). A Fluorescência Induzida associada à Espectroscopia por Transformada de Fourier (ETF) é uma técnica muito eficiente no estudo de espectros de moléculas diatômicas, pois combina a excitação seletiva com uma grande capacidade de análise.

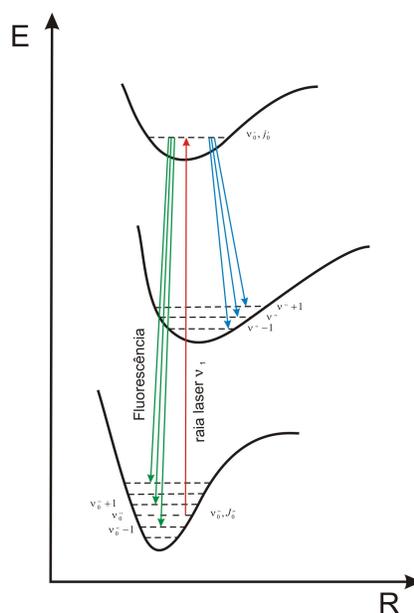


Figura 3.8: Esquema da técnica de Fluorescência Induzida por Laser

Podemos compreender de forma fácil a FIL ao analisarmos a figura acima. Seja um nível ro-vibracional ( $\nu_0', J_0'$ ) de um estado eletrônico excitado de uma molécula diatômica que é populado por excitação laser a partir de um nível ro-vibracional ( $\nu_0'', J_0''$ ) do estado eletrônico fundamental, figura (3.8). Após o processo de excitação, a molécula decai para os níveis ro-vibracionais do estado fundamental ou de outros estados intermediários. As transições emitidas permitirão, portanto, estudar os níveis ro-vibracionais dos estados eletrônicos

situados abaixo do estado excitado e estas transições devem obedecer as regras de seleção apresentadas no capítulo 2.

No caso em que somente um nível  $(\nu', J')$  é excitado, cada banda vibracional  $(\nu' \rightarrow \nu'')$  é constituída de no máximo três raias principais, as raias P ( $J' - J'' = -1$ ), Q ( $J' - J'' = 0$ ) e R ( $J' - J'' = +1$ ). Neste trabalho estudamos as transições  $\Sigma^+ - \Sigma^+$  e de acordo com as regras de seleção tais transições só permitem o aparecimento das raias P e R.

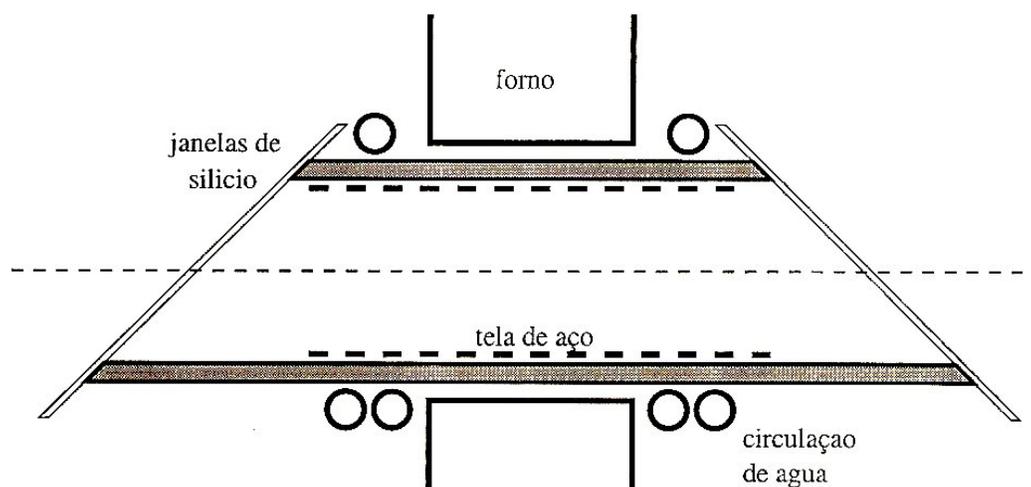
O espectro de fluorescência resultante é um espectro de atribuição mais simples do aqueles obtidos por excitação de banda larga ou espectros de absorção, visto que são excitados apenas níveis seletivamente determinados. Outra vantagem apresentada por este tipo de espectro é que, em geral, a intensidade da maioria das raias laser favorece grandes densidades de moléculas nos níveis excitados. Esta característica torna possível a detecção de transições fracas dentro de uma progressão  $(\nu' \rightarrow \nu'')$  com uma razão sinal-ruído satisfatória.

Devido principalmente a estas vantagens que a associação da técnica de Fluorescência Induzida por Laser combinada com a Espectroscopia por Transformada de Fourier é de grande interesse para realizar um estudo mais detalhado das moléculas diatômicas. Esta técnica é otimizada para descrever bem o estudo dos estados eletrônicos situados abaixo do estado que é excitado diretamente pela raia laser. Por outro lado ela fornece pouca informação sobre o próprio estado excitado. Esta escassez de informação pode ser explicada pelo fato que para cada raia laser, as coincidências com uma transição  $(\nu'', J'') \rightarrow (\nu', J')$  da molécula são poucas e, portanto, somente alguns níveis de rotação-vibração serão excitados. Como no nosso caso é de interesse obter mais informações sobre o estado excitado, realizamos excitações passo a passo, ou seja, informações pontuais sobre alguns níveis de rotação-vibração excitados.

## 3.4 A Fonte de RbCs

### 3.4.1 O "Heat-Pipe" como fonte espectroscópica

A fonte utilizada na produção de moléculas de RbCs foi um tubo aquecido (do inglês *heatpipe*). Sua utilização como fonte espectroscópica foi inicialmente proposta por Vidal e Cooper [26]. A fonte é constituída por um tubo cilíndrico fechado tendo em suas extremidades, janelas de silício inclinadas, de modo a permitir a passagem de luz. A parede interior é coberta por uma rede de aço inoxidável sobre a qual foi depositada uma pequena amostra de Rb e uma de Cs. A parte central do tubo foi aquecida a aproximadamente  $350^{\circ}\text{C}$ , durante a aquisição do espectro e com pressão de aproximadamente 4 mbar de gás tampão (argônio), que equilibra a tensão de vapor da amostra e, assim, impede que as moléculas migrem para as extremidades. As extremidades foram mantidas a baixa temperatura por um sistema de resfriamento por circulação de água.



### 3.4.2 A Montagem Experimental

Durante o registro dos espectros de fluorescência induzida foram utilizados, na excitação das moléculas de RbCs, raios laser provenientes de 2 lasers:

- Laser de Safira-Titânio Coherent Radiation 899-21;
- Laser de corante Coherent Radiation 599-21, operando com DCM e Rodamina 6G.

A montagem experimental é apresentada na figura (3.9). A fluorescência obtida é focalizada sobre o diafragma de um espectrômetro por transformada de Fourier de 2m de diferença de caminho óptico construído no Laboratório Aimé Cotton, e o sistema passa a registrar os interferogramas. O controle da monomodicidade das raios lasers deu-se através de um analisador de modos (Fabry-Perot esférico) associado a um osciloscópio que nos permite observar as franjas de interferência do analisador de modos.

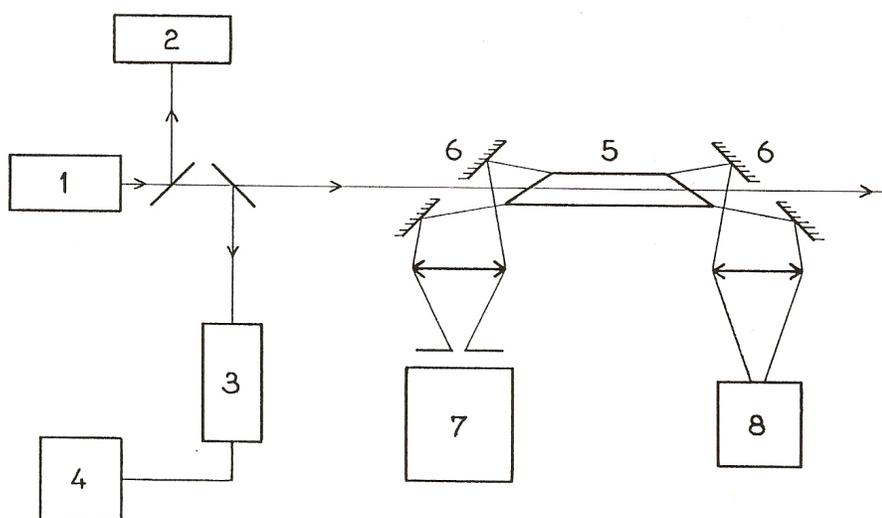


Figura 3.9: Montagem Experimental: 1. Fonte Laser (corante), 2.  $\lambda$ -meter, 3. Analisador de Modo Fabry-Perot, 4. Osciloscópio, 5. Heat-Pipe, 6. Espelhos Coletores de Fluorescência, 7. Espectrômetro de Transformada de Fourier de 2 metros de caminho óptico, 8. Fotomultímetro que controla a estabilidade da fluorescência do RBCS



# Capítulo 4

## Estudo Espectroscópico da Molécula RbCs

### 4.1 Introdução

A motivação original para analisar os dados espectroscópicos dos estados  $A$  e  $b$  do RbCs foi criar uma colaboração com o grupo DeMille em Yale que desenvolveu métodos experimentais para produzir moléculas de RbCs para baixos níveis rotacionais de  $\nu = 0$ , em outras palavras, moléculas frias [27]. Os dados obtidos por Carlos E. Fellows no Laboratório Aimé Cotton foram os mais completos para um dímero alcalino fortemente perturbado e isto gerou uma mudança na análise dos dados.

Inicialmente, 460 termos de energia foram usados para estudar os estados  $A^1\Sigma^+$  e  $b^3\Pi$  e os resultados foram publicados por Bergeman et al. [10]. Devido ao forte acoplamento spin-órbita, todos os níveis vibrônicos, com exceção dos níveis mais baixos, são misturas dos estados  $A^1\Sigma^+$  e  $b^3\Pi$  com aproximadamente 40 por cento da característica de tripleto. Posteriormente, valores para aproximadamente 1500 termos de energia foram obtidos por C. E. Fellows, por fluorescência induzida por laser entre os estados eletrônicos  $4^1\Sigma^+$  e  $A^1\Sigma^+/b^3\Pi$ . Nessas transições, os números quânticos de rotação foram atribuídos de forma inequívoca através da observação da FIL, com as mesmas raias laser, da transição

$4^1\Sigma^+$  e  $X^1\Sigma^+$ . Existe um grande empenho no sentido de melhorar a otimização dos ajustes dos dados obtidos, mas existem limitações tanto no alcance dos dados quanto por fortes interações perturbativas. Como limitações importantes podemos citar: (a) incerteza na atribuição dos números vibracionais do estado  $b$ ; (b) a forma e a magnitude das funções spin-órbita (diagonais e não diagonais) não são precisas e (c) a baixa precisão dos dados em certas regiões, devido à baixa intensidade.

Neste capítulo apresentamos novos dados espectroscópicos dos estados  $A^1\Sigma^+$  e  $b^3\Pi$  a partir da transição  $A^1\Sigma^+/b^3\Pi - X^1\Sigma^+$  e fazemos também uma revisão das fortes interações perturbativas que acontecem nesta mistura de estados. Neste estudo, além de inserirmos mais dados também utilizamos um tratamento numérico que julgamos mais eficaz, o que é confirmado pelos resultados obtidos. Apresentamos também novos dados espectroscópicos para o estado  $4^1\Sigma^+$  e o cálculo do potencial.

A espectroscopia foi feita em alta resolução e a técnica experimental utilizada foi a Fluorescência Induzida por Laser. Os espectros foram registrados através da Espectroscopia por Transformada de Fourier e como fonte molecular do RbCs foi utilizado o "heat pipe".

## 4.2 Tratamento dos Espectros

Os números de onda obtidos a partir da análise dos espectros, nos fornecem informações acerca das propriedades e características dos diversos estados eletrônicos da molécula. Nesta seção descreveremos como foi feito o registro dos espectros e a metodologia utilizada na atribuição dos números quânticos, rotacional e vibracional, dos níveis superiores e inferiores das transições observadas. Faremos também uma breve descrição do método de análise numérica utilizada.

### 4.2.1 Sistemática de Registro dos Espectros

Como nesta seção abordaremos a sistemática de registro de espectros, achamos interessante ilustrar as transições observadas no nosso estudo, bem como as fontes laser que foram utilizadas para realizar tais transições (figura 4.1).

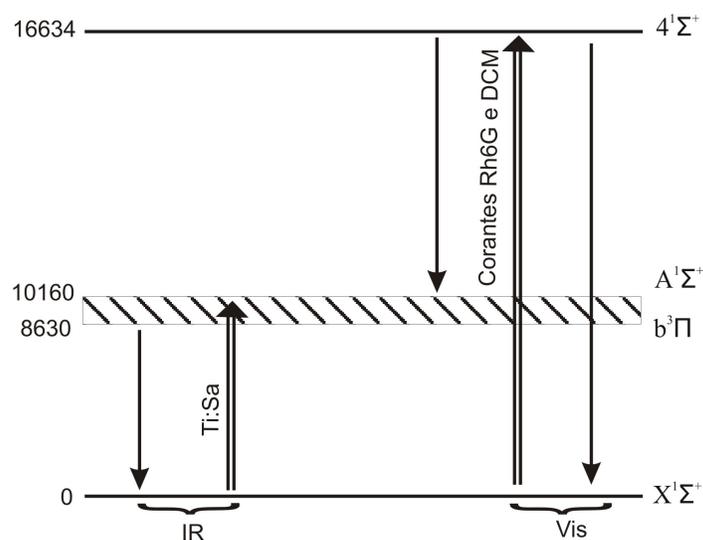


Figura 4.1: Esquema das transições analisadas no nosso trabalho.

A caracterização dos estados moleculares deve ser feita, como de praxe nos estudos feitos por FIL, a partir do estado eletrônico inferior (estado fundamental) que é excitado pela raia laser. Esta etapa constitui o ponto de partida no estudo das transições entre estados de maior energia.

Com o intuito de se aumentar os dados referentes ao estado eletrônico fundamental  $X^1\Sigma^+$ , realizamos também o registro dos espectros relativo a transição  $A^1\Sigma^+/b^3\Pi - X^1\Sigma^+$ , onde foram utilizadas raias do laser Ti:Sa como fonte laser de excitação. A figura 4.2 mostra um exemplo deste tipo de espectro.

Esta prática é extremamente usada para obtenção de transições com altos valores de número quântico vibracional em todas as moléculas alcalinas diatômicas, mistas ou não [43, 44]. Para fazermos a atribuição deste espectro, contamos com a grande quantidade de dados existentes sobre o estado

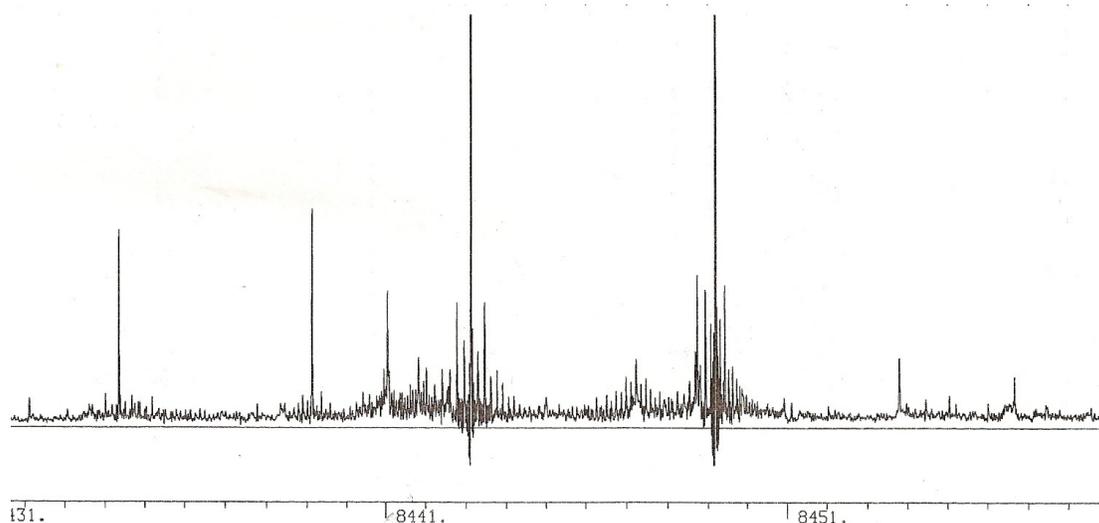


Figura 4.2: Espectro relativo à transição  $A^1\Sigma^+/b^3\Pi - X^1\Sigma^+$ .

fundamental  $X^1\Sigma^+$ , que já havia sido compilada em trabalhos anteriores [9].

Para fazer o registro do espectro relativo a transição  $4^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ , figura 4.3, foram utilizadas raias do laser de corante (Rh6G) como fonte laser de excitação. A realização deste espectro deu-se a partir de dados reportados anteriormente [11], visto que para realizar a excitação para o estado  $4^1\Sigma^+$  era necessário um conhecimento prévio do valor de energia do mesmo. O estudo desta transição também possibilitou um aumento no número de dados sobre o estado fundamental.

Através desta mesma excitação, também ocorre decaimento do estado  $4^1\Sigma^+$  para a mistura de estados  $A^1\Sigma^+/b^3\Pi$ , que foi também registrado, em uma região espectral distinta, visto que as transições entre os estados  $4^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$  ocorrem na região do visível ( $\approx 17000 \text{ cm}^{-1}$ ) e as transições entre os estados  $4^1\Sigma^+ - A^1\Sigma^+/b^3\Pi$ , na região do infravermelho ( $\approx 6000 \text{ cm}^{-1}$ ), como podemos observar na figura 4.4. Com as devidas atribuições feitas para a transição entre o estado  $4^1\Sigma^+$  e o estado  $X^1\Sigma^+$ , fomos capazes de atribuir os números rotacionais da mistura de estados com base nas regras de seleção que devem estar de acordo com o observado no espectro que são as ramas P ( $\Delta J = +1$ ) e R ( $\Delta J = -1$ ).

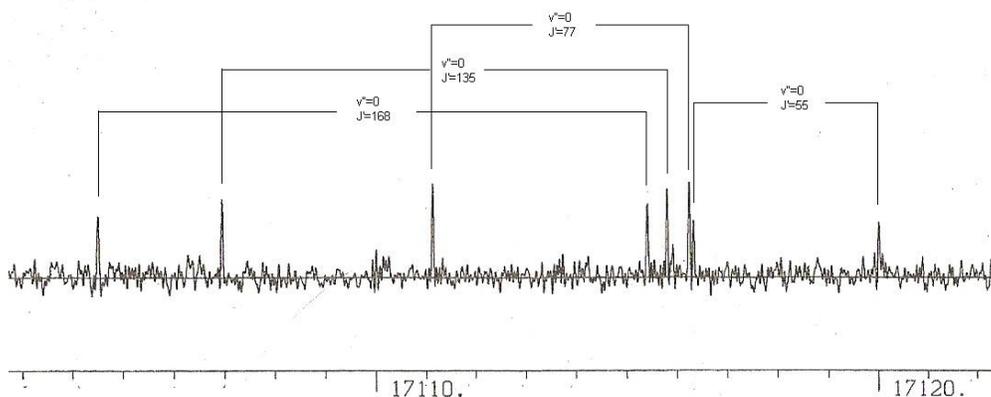


Figura 4.3: Espectro relativo à transição  $4^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ .

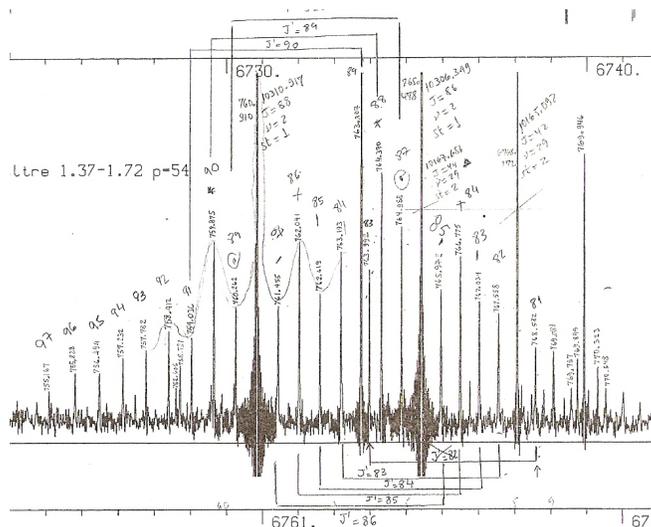


Figura 4.4: Espectro relativo à transição  $4^1\Sigma^+ - A^1\Sigma^+/b^3\Pi$ .

Graças a maior quantidade de informação sobre o estado fundamental, ou seja, atribuindo mais números quânticos rotacionais e vibracionais, pudemos melhorar o registro do espectro relativo a transição  $A^1\Sigma^+/b^3\Pi - X^1\Sigma^+$ .

### 4.2.2 Atribuição dos Números Quânticos

Um espectro de fluorescência induzida por laser é constituído por transições entre níveis ro-vibracionais do estado eletrônico superior, excitados pela radiação laser e níveis ro-vibracionais do estado eletrônico inferior. Cada nível de energia ro-vibracional excitado decai, de acordo com as regras de seleção, em diversos níveis ro-vibracionais com diferentes valores de  $\nu$ , formando assim uma série. No caso de estados singletes, as regras de seleção, descritas na seção (2.1.6), conduzem a raias dubletes (par P e R) por cada banda. A presença de raias dubletes (P,R) ou tripletes (P,Q,R) depende dos estados eletrônicos envolvidos.

Como primeira etapa de análise do espectro, devemos reconhecer as diferentes séries presentes no mesmo e com isso podemos medir as diferenças de energia entre os pares P e R de uma banda.

Devemos, em geral, iniciar a análise dos espectros obtidos a partir das transições eletrônicas nas quais o estado eletrônico fundamental participa e conseqüentemente devemos identificar as séries relativas às transições que envolvam o mesmo. Este será o caso da região espectral ao redor da raia laser. A diferença de energia entre um par P e R,  $\Delta_2 F''$ , nos fornece a diferença de energia dos níveis de energia com, respectivamente,  $J' = J'' + 1$  e  $J' = J'' - 1$ , onde  $J'$  é o valor do número quântico rotacional do estado superior. A distância entre as raias P - P, Q - Q ou R - R, consecutivas, de uma mesma série nos fornece a quantidade  $\Delta G''(\nu, \nu + 1)$  de energia entre dois níveis vibracionais para um dado  $J'$ .

Se conhecemos um valor aproximado da constante rotacional B podemos estimar  $J'$  através da seguinte equação:

$$\frac{\Delta_2 F''}{4B} = J' + \frac{1}{2} \quad (4.1)$$

A figura 4.5 mostra o espectro da molécula RbCs correspondente a transição

$A^1\Sigma^+/b^3\Pi - X^1\Sigma^+$ . Deste espectro podemos obter a diferença de energia entre as raias P-R ( $\Delta_2 F''(J)$ ) e entre as raias consecutivas P-P, R-R ( $\Delta G''(\nu, \nu + 1)$ ). Estas diferenças são comparadas com as diferenças entre as energias dos níveis vibracionais-rotacionais do estado fundamental, obtidas através das constantes espectroscópicas para este último estado [9], identificando assim os números quânticos rotacionais e vibracionais.

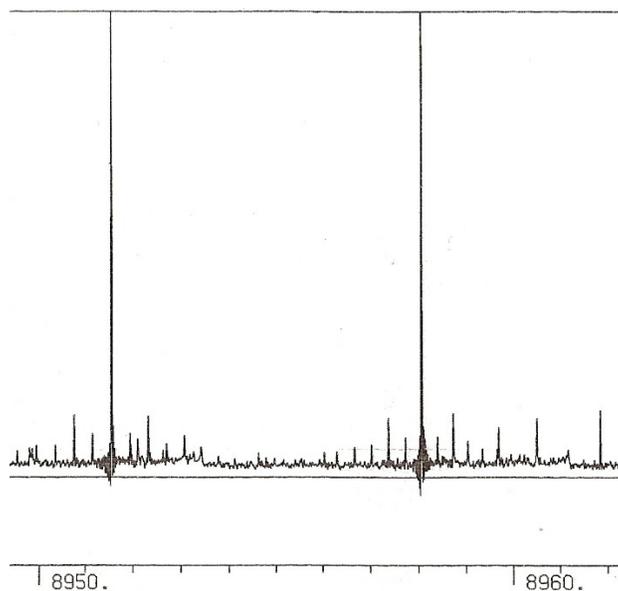


Figura 4.5: Espectro da molécula RbCs referente à transição  $A^1\Sigma^+/b^3\Pi - X^1\Sigma^+$ .

Levando-se em conta que as correspondentes energias para os valores de  $\nu''$  e  $J''$  são bem conhecidas no estado eletrônico fundamental, a soma destas energias com a energia da transição  $\sigma$ , nos fornece o valor de  $T'(\nu', J')$  do qual a transição é originária. O diagrama 4.6 ilustra esta explicação.

Os valores de  $J'$  são bem determinados através dos valores de  $J''$ . Todavia, desconhecemos os valores de  $\nu'$ . Realizamos então uma primeira redução dos dados experimentais, por meio do método de mínimos quadrados e obtivemos um primeiro conjunto de constantes  $B_e, \alpha, D_e, \omega_e, \dots$ . O valor da atribuição de  $\nu'$  é variado até obtermos uma atribuição que minimize o erro médio quadrático. Posteriormente, introduzimos as outras séries, cujos valores de  $\nu'$  podem ser

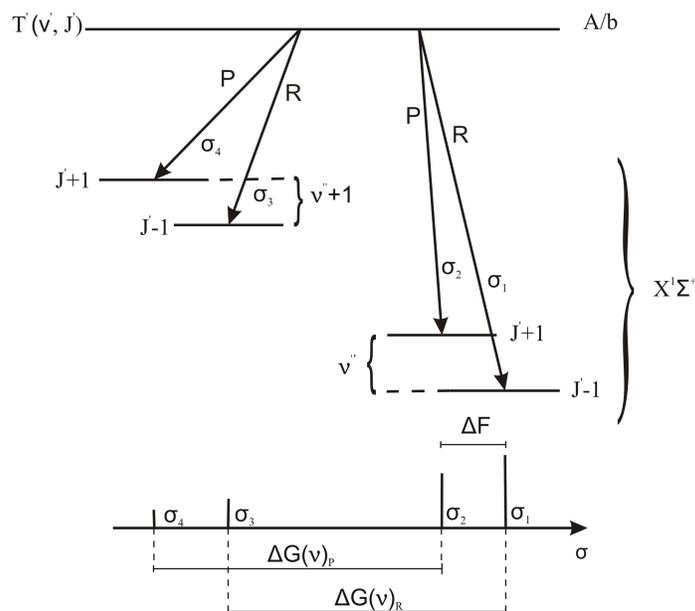


Figura 4.6: Ilustração de uma série vibracional

estimados com maior precisão e fazemos variar a atribuição de  $\nu'$  até encontrarmos uma atribuição geral que minimize o erro médio quadrático, que deve ser da ordem do erro experimental na determinação do número de onda (no nosso caso da ordem de  $10^{-3} \text{cm}^{-1}$ ).

### 4.3 A Transição $A^1\Sigma^+/b^3\Pi - X^1\Sigma^+$

Uma vez que os metais alcalinos podem ser resfriados por laser e formar condensados de Bose-Einstein, um interesse crescente tem aparecido nos últimos tempos no estudo das propriedades de dímeros de metais alcalinos para formação de moléculas frias [29, 30, 31, 32, 33], por processos coerentes e por fotoassociação. Muitas destas técnicas envolvem excitação óptica, tanto na etapa de formação quanto na etapa de detecção. Por esta razão é importante termos uma caracterização adequada dos vários estados excitados das moléculas diatômicas alcalinas. Dentre as moléculas diatômicas alcalinas de interesse, uma das mais cogitadas é a molécula RbCs por duas importantes

razões: a) são facilmente resfriadas com diodo laser e b) apresentam um menor número de regras de seleção se comparadas às moléculas alcalinas diatômicas homonucleares. Neste sentido, a compreensão dos espectros do RbCs é de vital importância. Para moléculas diatômicas alcalinas mais pesadas, uma grande dificuldade encontra-se no forte acoplamento spin-órbita entre os dois estados excitados mais baixos,  $A^1\Sigma^+$  (doravante chamado estado *A*) e  $b^3\Pi$  (doravante chamado estado *b*). Análise de espectros destes dois estados no  $Li_2$ ,  $Na_2$ ,  $NaK$  e  $K_2$  já foram realizadas através de técnicas de espectroscopia laser e métodos tradicionais de análise [28]. Para o  $Na_2$ , um recente estudo da interação entre estes dois estados foi realizado usando uma ferramenta de análise mais poderosa, o RVD, que será apresentada na seção (4.5). Na presente seção discutiremos os dados que obtivemos na transição  $A^1\Sigma^+/b^3\Pi - X^1\Sigma^+$ , com o objetivo de melhorarmos os ajustes e conseqüentemente obtermos informações adicionais sobre os estados *A* e *b* e sobre o forte acoplamento spin-órbita desta transição.

Através da excitação com raias do laser de Ti:Sa, oscilando na região do infravermelho próximo ( $\approx 10.000cm^{-1}$ ), novas séries rotacionais-vibracionais da transição entre os estados *A/b* e o estado eletrônico fundamental,  $X^1\Sigma^+$ , puderam ser obtidas. Estas novas transições foram atribuídas sem ambigüidade, pelo fato de possuímos dados extremamente confiáveis do estado  $X^1\Sigma^+$  [9]. Como mostrado na seção anterior, as diferenças entre raias P-P, R-R consecutivas de uma mesma série nos fornece a quantidade  $\Delta G''(\nu, \nu + 1)$  e a diferença entre um par P-R nos fornece a diferença de energia entre níveis rotacionais  $\Delta^2 F''$ . A partir destas informações, obtivemos numericamente o valor dos termos de energia  $T_{A/b}$  da mistura de estados *A/b*, para a referida transição.

Estes valores de  $T_{A/b}$  podem ser graficamente representados em um diagrama  $E \times J(J + 1)$  como mostrado na figura 4.7.

A análise desta figura nos mostra que a atribuição de valores de  $\nu'$  não é

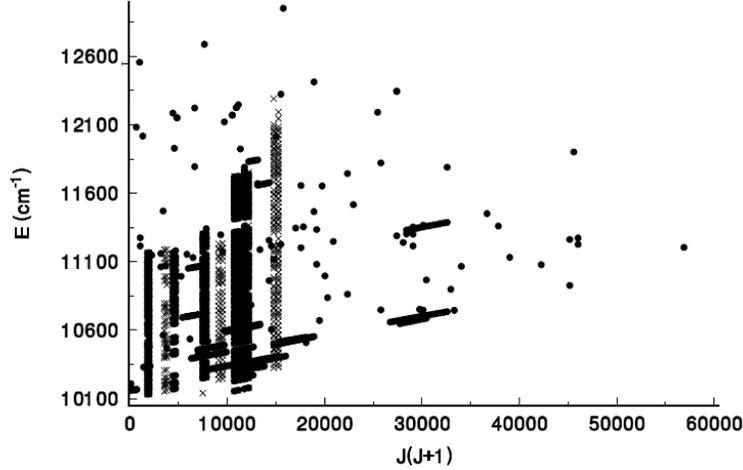


Figura 4.7: Energia em função de  $J(J+1)$ , do sistema  $A^1\Sigma^+ - b^3\Pi$ , usados neste trabalho.

evidente, podendo acarretar em erros de atribuição. Faz-se necessário então, levar em conta os acoplamentos entre os estados eletrônicos  $A$  e  $b$ . Para tal usamos o modelo proposto por Kovács [34], o qual já foi utilizado para tratar o mesmo tipo de interação entre os referidos estados na molécula de  $N a_2$  [35]. Os elementos de matriz não nulos do hamiltoniano  $H_V(R) + H_{SO}(R) + H_{rot}(R)$  são dados por:

$$\begin{aligned}
 \langle ^1\Sigma^+ | H | ^1\Sigma^+ \rangle &= V(^1\Sigma^+) + (x + 2)B, \\
 \langle ^3\Pi_\Omega | H | ^3\Pi_\Omega \rangle &= V(^3\Pi) + (\Omega - 1)\Delta_d + (x + \epsilon 2)B, \\
 \langle ^1\Sigma^+ | H | ^3\Pi_0 \rangle &= -\Delta_{od}, \\
 \langle ^3\Pi_0 | H | ^3\Pi_1 \rangle &= -\sqrt{2x}B, \\
 \langle ^3\Pi_1 | H | ^3\Pi_2 \rangle &= -\sqrt{2(x-2)}B,
 \end{aligned} \tag{4.2}$$

onde  $x = J(J+1)$ ,  $\epsilon = 1$  para  $\Omega = 0$  e  $1$ ,  $\epsilon = -1$  para  $\Omega = 2$  e  $H^\dagger = H$ . Ainda em relação aos elementos de matriz,  $V(^1\Sigma^+)$ ,  $V(^3\Pi)$ ,  $\Delta_d$ ,  $\Delta_{od}$  e  $B$  são todos função

de R.

A análise desta interação foi feita numericamente via RVD e será discutida na seção 4.5.

#### 4.4 A Transição $4^1\Sigma^+ - A^1\Sigma^+/b^3\Pi$

O nosso primeiro interesse em estudar esta transição era a obtenção de mais informações sobre a mistura de estados  $A^1\Sigma^+/b^3\Pi$  e sobre o estado  $4^1\Sigma^+$ . Na seção anterior, mostramos como atribuímos os números quânticos rotacionais para a mistura de estados  $A^1\Sigma^+/b^3\Pi$ . Com o objetivo de obtermos mais dados para este estado, um estado eletrônico mais alto deve ser excitado e fluorescer para o estado  $A^1\Sigma^+/b^3\Pi$ . Porém, atribuir números quânticos rotacionais numa transição na qual um estado é fortemente perturbado é muito complicado. Para contornar este problema a aquisição de dados foi realizada em dois estágios. Um laser de corante (Rh6G) foi sintonizado para realizar a transição  $4^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$  usando os dados da referência [4]. Esta transição foi gravada na região do visível, em torno de  $17000\text{cm}^{-1}$ . No espectro visível, devido ao fato do estado fundamental ser bem conhecido, os números quânticos rotacionais do estado  $4^1\Sigma^+$  foram atribuídos sem ambigüidade. Em seguida, com o mesmo comprimento de onda laser, as moléculas de RbCs foram excitadas novamente e foi gravado um espectro na região do infravermelho, onde ocorre a transição  $4^1\Sigma^+ - A^1\Sigma^+/b^3\Pi$ . Os espectros obtidos para esta transição são muito perturbados e difíceis de serem tratados, mas conhecendo-se os valores dos números quânticos rotacionais do estado superior podemos atribuir os números quânticos rotacionais do estado inferior.

O estado  $4^1\Sigma^+$  foi estudado anteriormente apenas por Kim e Yoshihara [8] que usaram a técnica de ionização intensificada por absorção ressonante de dois fótons (Resonance Enhanced two-Photon Ionization - RE2PI) aplicada à um feixe molecular de RbCs. Esta técnica permitiu a detecção seletiva de isótopos

de RbCs na presença de moléculas de  $Rb_2$  e  $Cs_2$ . Como a temperatura rotacional era de 1K, devido ao fato deles produzirem as moléculas através de jato molecular, eles não obtiveram linhas rotacionais resolvidas, mas conseguiram resolver este problema através de simulação de contorno de banda e obtiveram valores bem precisos para as origens de banda. Uma dificuldade apresentada pelos dados obtidos em [8] no que diz respeito a obtermos uma boa descrição do potencial, surge do fato que os parâmetros rotacionais  $B(\nu)$ , são determinados apenas para números vibracionais altos,  $\nu = 57 - 82$  e conseqüentemente fazer uma extrapolação para  $\nu = 0$  e obter valores precisos para  $T_e$  e  $B_e$  é muito difícil.

Apresentaremos nesta tese novas medidas de 9 termos de energia para o estado eletrônico  $4^1\Sigma^+$  obtidos diretamente por Espectroscopia de Transformada de Fourier excitando o estado  $X^1\Sigma^+$  através da Técnica de Fluorescência Induzida por Laser. Esses novos termos de energia possibilitam uma caracterização melhor do referido estado, pois além de estudarmos novos números rotacionais, estes são obtidos para números vibracionais baixos,  $\nu = 12 - 18$ . Os resultados mostrados na tabela 4.1 são obtidos diretamente do espectro e o termo *Resid.* que aparece na tabela diz respeito ao erro no cálculo de  $T_4(\nu, J)$  através do método RVD em relação aos observados no espectro. O método RVD será apresentado na próxima seção.

Para estudarmos o estado eletrônico  $4^1\Sigma^+$ , fizemos uso dos cálculos que foram realizados por Bergeman et al [10] para podermos calcular os valores dos termos de energia (term-values)  $T'$  para este estado eletrônico.

Graças a presença de várias linhas espectrais na vizinhança do  $J' + 1$  e do  $J' - 1$ , que foram identificadas como relaxações rotacionais no espectro infravermelho, pudemos atribuir vários números quânticos rotacionais para o mesmo valor de  $\nu$ . Cada linha espectral é associada com um número de onda  $\sigma$  referente a transição  $4^1\Sigma^+ - A^1\Sigma^+/b^3\Pi$ , acrescentando a isto o fato que conhecemos

$J$	$T_4(\nu, J)$	$\nu$	<i>Resid.</i>
43	16933.164	12	-0.023
60	16951.111	12	-0.023
107	17030.415	12	-0.001
67	17001.320	14	-0.019
96	17048.558	14	0.003
104	17084.165	15	0.010
109	17094.620	15	0.007
87	17071.827	16	-0.011
122	17180.583	18	0.003

Tabela 4.1: Níveis Rotacionais do estado eletrônico  $4^1\Sigma^+$  do RbCs. Os termos de energia,  $T(\nu, J)$  e os resíduos do ajuste (*Resid.*) estão em  $cm^{-1}$

os termos de energia da transição  $A^1\Sigma^+/b^3\Pi - X^1\Sigma^+$  ( $T_{A/b}$ ) [10]. Utilizando o princípio de Ritz-Rydberg (equação 2.44),

$$T_4(\nu', J') = \sigma + T_{A/b}(\nu'', J'') \quad (4.3)$$

calculamos os termos de energia do estado  $4^1\Sigma^+$ , onde  $T_4(\nu', J')$ ,  $T_{A/b}(\nu'', J'')$  correspondem aos termos de energia do estado superior e da mistura de estados inferiores, respectivamente. Uma representação esquemática das referidas transições é apresentada na figura 4.8.

Com estes termos de energia recalculados, fazemos mais uma leitura no espectro e identificamos os números de onda presentes. De posse dos números de onda bem atribuídos em  $J'$ , calculamos os termos de energia do estado superior, estado eletrônico  $4^1\Sigma^+$ . O Diagrama de Gerö  $E \times J(J+1)$  (figura 4.9) mostra três séries, formadas por diversos números quânticos rotacionais ( $J$ ) determinados a partir das relaxações rotacionais do espectro, onde a priori desconhecemos a que número quântico vibracional ( $\nu$ ) cada série pertence.

Fazendo uma extrapolação, obtivemos valores para  $T_4$  em  $J = 0$ . A obtenção de  $T_4$  é essencial porque podemos aproveitar os dados obtidos por Yoshihara et al.[8] e atribuímos os valores de  $\nu'$  para aquele determinado conjunto de  $J'$ , visto que os dados obtidos por eles são os valores de  $T_4$  para vários números vi-



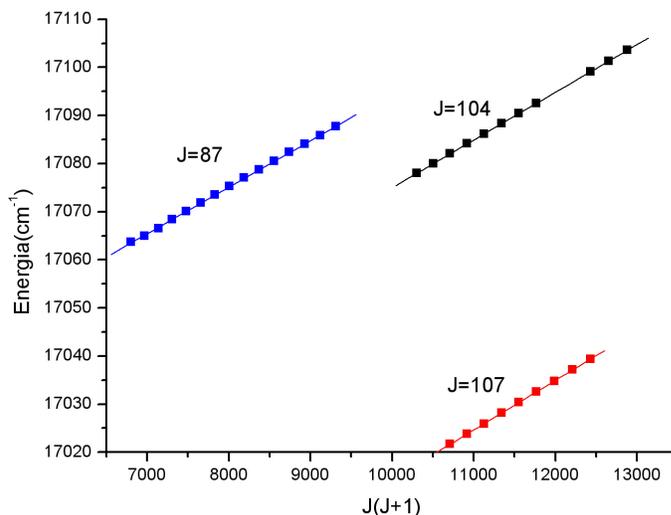


Figura 4.9: Diagrama de Gerö para três séries vibracionais.

	$I$	$J$	$Y(I, J)$	$erro$
$T_e$	0	0	16629.417	0.340
$\omega_e$	1	0	24.416	0.031
$\omega_e X_e$	2	0	-0.1330	0.0006
$B_e$	0	1	0.01094	0.00005
$\alpha_e$	1	1	-0.000067	0.000003

Tabela 4.2: Ajuste das constantes espectroscópicas do estado eletrônico  $4^1\Sigma^+$  do RbCs através do modelo de Dunham.  $T_e$ ,  $\omega_e$  e  $B_e$  estão em  $cm^{-1}$ .

Na tabela 4.3 mostramos os termos de energia calculados utilizando o ajuste anterior.

Neste ajuste consideramos 66 transições, onde 29 são referentes as transições estudadas por Yoshihara ( $\nu' = 10 - 39$ ) e 37 representam as transições obtidas no nosso trabalho ( $\nu' = 12 - 26$ ). O erro neste ajuste é igual a  $0.240 cm^{-1}$ , que evidencia a fragilidade do modelo de Dunham, e mostra que o estado  $4^1\Sigma^+$  é razoavelmente perturbado.

Utilizando as constantes espectroscópicas obtidas via modelo de Dunham, podemos traçar o potencial através do método RKR que foi apresentado na

$\nu$	$J$	<i>Obs</i>	<i>Calc</i>	<i>Obs - Calc</i>
10	0	0.16871140E+05	0.16871123E+05	0.16701E-01
11	0	0.16892570E+05	0.16892614E+05	-0.43824E-01
12	0	0.16913800E+05	0.16913838E+05	-0.38418E-01
13	0	0.16934780E+05	0.16934797E+05	-0.17082E-01
14	0	0.16955510E+05	0.16955490E+05	0.20186E-01
15	0	0.16975930E+05	0.16975917E+05	0.13384E-01
16	0	0.16996180E+05	0.16996077E+05	0.10251E+00
17	0	0.17016060E+05	0.17015972E+05	0.87573E-01
18	0	0.17035760E+05	0.17035601E+05	0.15856E+00
19	0	0.17055140E+05	0.17054965E+05	0.17549E+00
20	0	0.17074190E+05	0.17074062E+05	0.12834E+00
21	0	0.17093110E+05	0.17092893E+05	0.21712E+00
22	0	0.17111700E+05	0.17111458E+05	0.24184E+00
23	0	0.17129880E+05	0.17129758E+05	0.12248E+00
24	0	0.17147930E+05	0.17147791E+05	0.13906E+00
25	0	0.17165550E+05	0.17165558E+05	-0.84373E-02
26	0	0.17183040E+05	0.17183060E+05	-0.20000E-01
27	0	0.17200250E+05	0.17035601E+05	-0.45631E-01
28	0	0.17217090E+05	0.17217265E+05	-0.17533E+00
29	0	0.17233820E+05	0.17233969E+05	-0.14910E+00
30	0	0.17250110E+05	0.17250407E+05	-0.29694E+00
31	0	0.17266240E+05	0.17266579E+05	-0.33885E+00
32	0	0.17282080E+05	0.17282485E+05	-0.40483E+00
33	0	0.17297680E+05	0.17298125E+05	-0.44487E+00
34	0	0.17313150E+05	0.17313499E+05	-0.34899E+00
35	0	0.17328310E+05	0.17328607E+05	-0.29717E+00
36	0	0.17343320E+05	0.17343449E+05	-0.12943E+00
37	0	0.17358100E+05	0.17358026E+05	0.74248E-01
38	0	0.17372740E+05	0.17372336E+05	0.40386E+00
39	0	0.17387260E+05	0.17386381E+05	0.87939E+00
12	40	0.16930165E+05	0.16930417E+05	-0.25212E+00
12	41	0.16930983E+05	0.16931246E+05	-0.26305E+00
12	42	0.16931838E+05	0.16932095E+05	-0.25721E+00
12	43	0.16932717E+05	0.16932965E+05	-0.24758E+00
12	44	0.16933614E+05	0.16933854E+05	-0.24017E+00
12	45	0.16934559E+05	0.16934764E+05	-0.20497E+00
12	107	0.17030415E+05	0.17030658E+05	-0.24260E+00
14	96	0.17048558E+05	0.17048380E+05	0.17792E+00
15	101	0.17078097E+05	0.17077994E+05	0.10289E+00
15	102	0.17080101E+05	0.17080015E+05	0.85558E-01
15	103	0.17082113E+05	0.17082057E+05	0.56405E-01
15	104	0.17084154E+05	0.17084118E+05	0.36435E-01
15	105	0.17086212E+05	0.17086198E+05	0.13647E-01
15	106	0.17088286E+05	0.17088299E+05	-0.12957E-01
15	107	0.17090381E+05	0.17090419E+05	-0.38379E+00
15	108	0.17092492E+05	0.17092560E+05	-0.67618E-01

$\nu$	$J$	<i>Obs</i>	<i>Calc</i>	<i>Obs - Calc</i>
15	111	0.17098963E+05	0.17099099E+05	-0.13624E+00
15	112	0.17101025E+05	0.17101319E+05	-0.29374E+00
15	113	0.17103470E+05	0.17103558E+05	-0.88066E-01
16	83	0.17064958E+05	0.17064694E+05	0.26422E+00
16	84	0.17066595E+05	0.17066347E+05	0.24781E+00
16	85	0.17068389E+05	0.17068020E+05	0.36872E+00
16	86	0.17069933E+05	0.17069713E+05	0.21995E+00
16	87	0.17071678E+05	0.17071426E+05	0.25250E+00
16	88	0.17073384E+05	0.17073158E+05	0.22636E+00
16	89	0.17075212E+05	0.17074909E+05	0.30254E+00
16	90	0.17076853E+05	0.17076681E+05	0.17203E+00
16	91	0.17078593E+05	0.17078472E+05	0.12084E+00
16	92	0.17080384E+05	0.17080283E+05	0.10097E+00
16	93	0.17082280E+05	0.17082114E+05	0.16642E+00
16	94	0.17084015E+05	0.17083964E+05	0.51179E-01
16	95	0.17085849E+05	0.17085834E+05	0.15257E-01
16	96	0.17087715E+05	0.17087723E+05	-0.83483E-02
18	122	0.17180583E+05	0.17181281E+05	-0.69759E+00
25	55	0.17194186E+05	0.17194019E+05	0.16731E+00
26	77	0.17238036E+05	0.17238156E+05	-0.12018E+00

Tabela 4.3: Ajuste dos termos de energia do estado eletrônico  $4^1\Sigma^+$  do RbCs através do modelo de Dunham. *Obs* são os valores observados experimentalmente, *Calc* são os valores calculados através do ajuste. O erro é igual a 0.23844. Os termos de energia e o erro estão em  $cm^{-1}$ .

seção 2.1.14. Apresentamos a seguir a tabela 4.4, gerada pelo programa RKR1 de Leroy.

Na seção 4.6.2, após apresentarmos o método RVD, faremos uma comparação do potencial obtido através dos dois métodos.

## 4.5 Tratamento Numérico

A forte interação spin-órbita entre os dois estados excitados  $A^1\Sigma^+$  e  $b^3\Pi$  gera uma grande dificuldade no que diz respeito ao tratamento que deve ser usado para analisá-los, especialmente no que diz respeito aos dímeros alcalinos pesados. Experimentalmente, a técnica de fluorescência induzida por laser

associada a espectroscopia por transformada de Fourier tem resultado em medidas muito mais precisas para transições efetuadas a partir dos estados citados anteriormente. Como os métodos de cálculos de constantes moleculares e de potencial baseiam-se na diagonalização numérica do Hamiltoniano, vamos então inicialmente apresentar o Hamiltoniano que descreve este sistema.

$$H(R) = H_K + H_V(R) + H_{SO}(R) + H_{rot}(R) \quad (4.5)$$

A base de estados para este Hamiltoniano é  $S$ ,  $\Lambda$  e  $\Omega$ , onde  $S$  é o spin total,  $\Omega$  e  $\Lambda$  são as projeções do momento angular total e do momento angular orbital, respectivamente, na direção do eixo internuclear. O operador de energia cinética,  $H_K = -(\hbar^2/2\mu)\partial^2/\partial R^2$  é diagonal na base  $^{2S+1}\Lambda_\Omega$ , e é representado pelo operador RVD (Representação de Variável Discreta) sobre os pontos de rede, como veremos mais adiante. O termo do hamiltoniano  $H_V(R)$  inclui o potencial não relativístico dependente de  $R$  mais os efeitos relativísticos independentes de spin,  $H_{SO}(R)$  abrange os termos diagonais e não-diagonais das interações spin-órbita e  $H_{rot}(R)$  descreve os efeitos de rotação.

O método de Representação de Variável Discreta, apresenta-se como um método adequado para a análise de transições que envolvam os estados com forte interação spin-órbita, considerando as interações entre todos os níveis acoplados. Este método simplifica a análise porque ele utiliza todos os pontos de rede para fazer uma estimativa da energia cinética com uma elevada precisão. Existem expressões analíticas simples para a segunda derivada e bases de funções trigonométricas fornecem pontos de rede equidistantes [36]. No caso de trabalharmos em regiões de longo alcance (região de dissociação da molécula), uma função de escala [37],  $R = r_0/y^2 - r_s$ , pode ser usada para aumentar a densidade de pontos de rede no mínimo do potencial. O elemento de acoplamento spin-órbita é não-diagonal em  $S$  e  $\Lambda$ , mas diagonal sobre todos os pontos de rede. O método RVD requer a diagonalização de matrizes sobre

o conjunto de pontos de rede, tornando-o muito interessante, pois diminui o custo computacional.

### O Método de Representação de Variável Discreta - RVD

Uma função de onda  $\psi$  é representada por uma combinação linear de  $N$  funções de interpolação  $\phi_n$  por:

$$\psi(x) = \sum_{n=0}^{N-1} a_n \phi_n(x), \quad (4.6)$$

de forma que para cada ponto de interpolação  $x_i = x_0, \dots, x_N$

$$\psi(x_i) = \sum_{n=0}^{N-1} a_n \phi_n(x_i).$$

Se  $\phi_n$  satisfaz a condição de ortonormalidade nestes argumentos:

$$\sum_{n=0}^{N-1} \phi_n^*(x_i) \phi_n(x_j) = \delta_{ij} \quad (4.7)$$

então, esta expressão de interpolação, ou seja, esta matriz  $\phi_n(x_j)$  pode ser invertida diretamente de forma que:

$$a_n = \sum_{j=0}^{N-1} \psi(x_j) \phi_n^*(x_j) \quad (4.8)$$

e temos então:

$$\psi(x_i) = \sum_{n=0}^{N-1} \sum_{j=0}^{N-1} \psi(x_j) \phi_n^*(x_j) \phi_n(x_i) = \sum_{j=0}^{N-1} \psi(x_j) \delta_{ij}.$$

Se estas funções  $\phi_n$  satisfazem, além disso, as relações de ortonormalidade (como qualquer função ortogonal, do tipo Legendre, Bessel, etc...):

$$\langle \phi_n | \phi_m \rangle = \int \phi_n^*(x) \phi_m(x) dx = \delta_{mn} \quad (4.9)$$

ou de forma mais geral,

$$\int w(x) \phi_n^*(x) \phi_m(x) dx = \delta_{mn}$$

Logo, escolhendo os pontos de amostragem  $x_j$  como zeros do polinômio de ordem  $N$  de  $\phi_n$ , podemos dizer da teoria de quadratura de Gauss (mais detalhes no apêndice A) que, as representações discretas também satisfazem completamente a relação de ortonormalidade:

$$\sum_{j=0}^{N-1} w_j \phi_n^*(x_j) \phi_m(x_j) = \delta_{mn} \quad (4.10)$$

com pesos constantes  $w_j$ , pois seus graus são menores que  $N$ . Os coeficientes então se tornam

$$a_n = \sum_{j=0}^{N-1} w_j \psi(x_j) \phi_n^*(x_j). \quad (4.11)$$

Neste caso, a fórmula do produto escalar se simplifica em:

$$\langle \psi | \chi \rangle = \sum_n \frac{1}{w_n} a_n^* b_n = \sum_{j=0}^{N-1} \frac{1}{w_j} \psi^*(x_j) \chi(x_j) \quad (4.12)$$

com  $b_j$  sendo os coeficientes da representação de  $\chi$ .

A substituição dos coeficientes de (4.10) na representação (4.5), temos:

$$\begin{aligned} \psi(x) &= \sum_{n=0}^{N-1} \sum_{j=0}^{N-1} w_j \phi_i^*(x_j) \psi(x_j) \phi_n(x) \\ &= \sum_{j=0}^{N-1} \psi_j \xi_j(x) \end{aligned}$$

com as autofunções de coordenadas ortonormais  $\xi_{j(x)}$  e os valores de amostragem  $\psi_j$ :

$$\begin{aligned} \xi_j(x) &= \sqrt{w_j} \sum_{i=0}^{N-1} \phi_i^*(x_j) \phi_i(x), \\ \psi_j &= \sqrt{w_j} \psi(x_j). \end{aligned}$$

Desta forma, os operadores derivativos podem ser obtidos como:

$$\frac{d^n \psi(x)}{dx^n} = \sum_{j=0}^{N-1} \psi_j \frac{d^n \xi_j(x)}{dx^n},$$

$$\frac{d^n \xi_j(x)}{dx^n} = \sqrt{w_j} \sum_{i=0}^{N-1} \phi_i^*(x_j) \frac{d^n \phi_i(x)}{dx^n}.$$

Podemos então resolver qualquer problema do tipo Sturm-Liouville através de uma solução numérica simples. Bom, isto encerra o que diz respeito ao método RVD, ou seja, a matemática que envolve o método.

## 4.6 Aplicação aos dímeros alcalinos

Nesta seção mostraremos como os métodos numéricos apresentados anteriormente são aplicados aos dímeros alcalinos. Dulieu e Julienne [38] estudaram, através do método HGF (Hamiltoniano da Grade de Fourier), o conjunto de estados moleculares do sistema  $A^1\Sigma_u^+$  e  $b^3\Pi_u$  dos dímeros alcalinos  $Na_2$  e  $Cs_2$ , dissociados no primeiro limite de átomos separados e acoplados pelas interações moleculares de estrutura fina. Eles calcularam as energias rovibracionais ligadas e as constantes espectroscópicas representativas do perfil do potencial eletrônico, ou seja, da constante  $\omega_e$  e da constante rotacional  $B_v$ . A escolha inicial para  $V_A$ ,  $V_B$  e  $V_{AB}$ , utilizados nos cálculos, é o principal motivo da discordância entre os resultados teóricos e os dados espectroscópicos. Os autores usaram, afim de preservar a consistência dos cálculos, curvas de potencial disponíveis obtidas através do método ab initio por ser um método mais preciso.

A simplicidade apresentada no modelo dos referidos autores pode ser considerada também um outro motivo de discrepância. Ao usar somente dois canais, as três componentes de estrutura fina do estado  $^3\Pi_u$  não são consideradas. O fato que existem três componentes igualmente espaçadas em torno do estado  $^3\Pi_u$  colocará as perturbações em posições diferentes e com diferentes magnitudes. Neste trabalho, eles apresentaram a posição em J das perturbações no estado  $A^1\Sigma_u^+$  induzidas pelo estado  $b^3\Pi_u$  sem considerar as degenerescências levantadas, ou seja, as três componentes são tratadas como

uma única, representada pela média. Mostraram também que o modelo de dois canais reproduz razoavelmente bem as constantes espectroscópicas do  $Na_2$  e a localização das perturbações identificadas no espectro.

No caso do dímero alcalino heteronuclear RbCs, as curvas de energia potencial dos estados moleculares  $^{2S+1}\Lambda^+$  mostram formas complexas como foi demonstrado no trabalho teórico de Pavolini et al[11]. Eles foram os primeiros a descrever a estrutura eletrônica desta molécula usando a aproximação *ab initio*. Poucos dados relativos a este dímero alcalino foram catalogados, pois os espectros em alta resolução são difíceis de ser obtidos.

#### 4.6.1 Resultados para a transição $A^1\Sigma^+/b^3\Pi - X^1\Sigma^+$

Utilizando a técnica experimental de Fluorescência Induzida por Laser(FIL), Fellows et al [9] conseguiram obter um espectro de alta resolução, da transição  $A^1\Sigma^+/b^3\Pi - X^1\Sigma^+$ . Porém esta técnica é muito eficiente para analisar estados eletrônicos inferiores e não os superiores. Na seção 4.3 mostramos como esta técnica nos permitiu atribuir os números quânticos rotacionais e vibracionais do estado fundamental e graças a isto conseguimos atribuir também os números quânticos rotacionais do estado  $A^1\Sigma^+/b^3\Pi$ , respeitando as regras de seleção. A dificuldade que estes estados fortemente perturbados geram é permitir uma atribuição para os números quânticos vibracionais, como ilustrou o gráfico 4.7. Sem o conhecimento prévio destes, um estudo para o potencial dos referidos estados utilizando o potencial RKR torna-se inviável. Nesta seção vamos apresentar como obtivemos a curva de potencial para os estados excitados  $A^1\Sigma^+/b^3\Pi$ , utilizando o método RVD e como pudemos atribuir assim os números quânticos de vibração para estes estados.

Um outro resultado interessante que obtivemos, diz respeito ao comportamento da componente  $\Omega = 1$  do estado  $^3\Pi$ . Podemos observar no gráfico 4.10, que existe um desvio para vários números rotacionais maiores que  $J = 98$ .

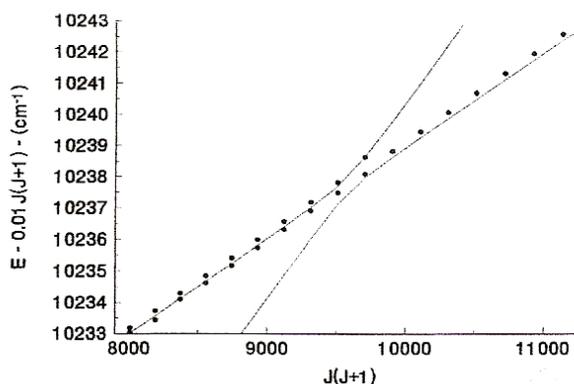


Figura 4.10: Termos de energia calculados e observados na região de cruzamento.

Este desvio pode ser resultado de um cruzamento com o nível  ${}^3\Pi_1$ , que mostra que apesar destes níveis geralmente não serem observados devido a pequena probabilidade para transições entre estados tripletes e singletes, estas transições ocasionalmente podem ocorrer ( ${}^3\Pi_0$  tem características de  ${}^1\Sigma^+$ ). Esta foi uma justificativa concreta e razoável para explicarmos este tipo de comportamento, porém como temos um espectro rico em transições, extraímos mais dados de relaxações em torno de  $J = 98$ . Com estes novos dados não observamos mais o desvio no referido  $J$ . Dentro deste estudo existem ainda muitas outras progressões que apresentam diferenças entre  $0.1$  a  $0.3 \text{ cm}^{-1}$ , indicando as dificuldades de medidas precisas de linhas de moléculas pesadas, pois estas linhas têm estruturas densas e irregulares.

As funções spin-órbita desempenham um importante papel na molécula RbCs. Embora existam cálculos *ab initio*, a diferença entre os estados com  $\Omega = 2$  e  $\Omega = 1$  nestes cálculos, comportam-se como função de  $R$  de forma bem diferente de outras funções spin-órbita calculadas para dimeros alcalinos, possivelmente devido ao acoplamento com outros estados eletrônicos. A diferença entre os estados com  $\Omega = 1$  e  $\Omega = 0$  é que entre os estados  $A$  e  $b^3\Pi_0$  os níveis de energia são profundamente afetados por um cruzamento evitado entre estes

estados.

Nossa aproximação para as funções spin-órbita foi fortemente influenciada pela observação que, em cada exemplo conhecido de funções spin-órbita calculadas para dímeros alcalinos, existe uma queda significativa para um valor de  $R$  bem próximo de  $R_e$ . Isto pode ser explicado[39] devido ao decréscimo da característica  $p$  na função de onda orbital  $\Pi$  para limites de  $R$  grandes e pequenos. Podemos observar que o ajuste de mínimos quadrados nos fornece também funções com uma queda próximo a  $R_e$ [40].

Finalmente, cálculos *ab initio* realizados por Kotochigova[41] resultaram em funções com formas similares. Entretanto, comparando com os resultados dos nossos ajustes, a função *ab initio* tem uma queda que é mais acentuada e com um mínimo que ocorre para valores maiores que  $R_e$ . O ponto de confluência das funções por nós ajustadas, correspondem a um valor mais próximo a  $R_e$ . Na figura 4.11, mostramos as várias curvas de potencial geradas por vários ajustes e pelos cálculos *ab initio*[41].

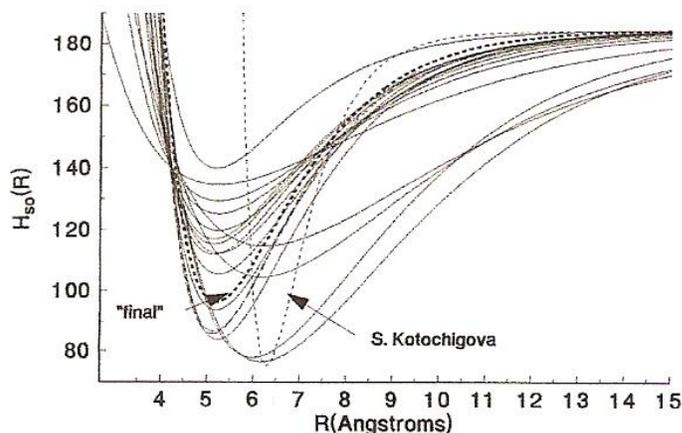


Figura 4.11: Função spin-órbita diagonal para o estado  $b(= V(^3\Pi_1) - V(^3\Pi_0))$  para vários ajustes (linhas sólidas), para cálculos *ab initio* [41] (linha tracejada clara) e a função final (linha tracejada escura).

Os potenciais usados no nosso ajuste são mostrados na figura 4.12. O potencial mostrado para o estado  $b$  é para a componente  $\Omega = 0$ , cujos dados experimentais estão associados.

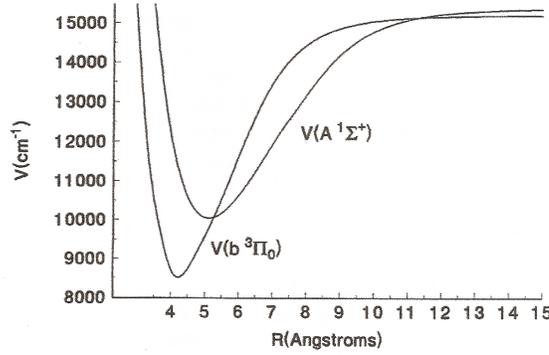


Figura 4.12: Potenciais para os estados  $A$  e  $b^3\Pi_0$  gerados pelo nosso ajuste.

Para descrever o nosso potencial utilizamos a expressão analítica adotada pelo grupo de Hannover:

$$V(R) = T_e + \sum_{i=2}^I a_i \left( \frac{R - R_e}{R + bR_e} \right)^i. \quad (4.13)$$

Inicialmente tentamos descrever os potenciais dos estados  $A$  e  $b$  utilizando dois potenciais do tipo Hannover, visto que o potencial RKR não era adequado para tratar o problema como discutimos anteriormente. Estes dois potenciais foram sendo ajustados, ou seja, os parâmetros  $a_i$  foram modificados a cada passo de forma a conseguirmos um bom ajuste para os potenciais em questão. Os parâmetros  $a_i$  para ambos os estados que otimizaram os potenciais são dados na tabela 4.5.

#### 4.6.2 Resultados para a transição $4^1\Sigma^+ - A^1\Sigma^+/b^3\Pi$

Utilizando a técnica experimental de Fluorescência Induzida por Laser (FIL), Fellows et al [9] conseguiram obter também um espectro de alta resolução para

a transição  $4^1\Sigma^+ - A^1\Sigma^+/b^3\Pi$ . Na seção 4.4 mostramos como esta técnica nos permitiu atribuir os números quânticos rotacionais e vibracionais do estado  $4^1\Sigma^+$ . O tema central desta seção é utilizar o método RVD para obtenção da curva de potencial do estado excitado  $4^1\Sigma^+$ . Além disso faremos uma breve comparação entre os resultados obtidos para o potencial RKR (via constantes de Dunham) e o potencial de Hannover (via RVD).

Para descrevermos o potencial, combinamos os novos dados (que foram apresentados na seção 4.4) com os dados de origem de banda apresentados em [8] e também o conjunto de transições rotacionais citados em [8] de [5]. Os novos termos de energia obtidos no nosso trabalho estão na região de  $\nu = 12 - 18$ , ou seja, conseguimos obter informações para níveis vibracionais baixos que melhora, mas ainda limita, a precisão dos valores de  $T_e$  e  $R_e$ . Para ajustar os dados e construir a curva de potencial usamos o método numérico Representação de Variáveis Discretas (RVD) [36][37], que foi apresentado na seção anterior. Este método permite que a base de autofunções seja escolhida de forma que os termos de acoplamento (perturbação) sejam diagonais nesta base permitindo assim um ganho computacional considerável. Os autovalores da matriz RVD incluem os efeitos da mistura entre diferentes canais, que representam as interações entre os estados do triplete  $\Pi$  e o estado singlete de  $\Sigma$ , e fornecendo assim os termos de energia procurados.

Para descrever o nosso potencial utilizamos a expressão analítica adotada pelo grupo de Hannover:

$$V(R) = T_e + \sum_{i=2}^I a_i \left( \frac{R - R_e}{R + bR_e} \right)^i; R > R_e$$

$$V(R) = T_e + a_2 \left( \frac{R - R_e}{R + bR_e} \right)^2 \sum_{j=3}^J + c_j \left( \frac{R - R_e}{R + bR_e} \right)^j; R < R_e. \quad (4.14)$$

A vantagem desta parametrização em relação a tradicional aproximação Dunham/RKR é que ela não é uma aproximação semi-clássica e além disso

também contorna o problema da divergência para grandes valores de  $R$ , visto que  $V(R \rightarrow \infty) = \sum_i a_i$  é finito. O ajuste do potencial feito diretamente dos dados elimina a necessidade da determinação dos parâmetros de distorção centrífuga. As energias podem ser obtidas para qualquer valor de  $J$  adicionando o termo  $J(J+1)\hbar^2/2\mu R^2$ , onde  $\mu$  é a massa reduzida, ao potencial  $J=0$ .

Na tabela 4.6, mostramos alguns resultados, experimentais e teóricos, para as constantes espectroscópicas,  $B_e$  e  $\omega_e$ , da energia  $T_e$  e da distância internuclear de equilíbrio  $R_e$ . Devido a extrapolação feita para  $\nu=0$ , a incerteza no valor de  $T_e$  é  $2.4\text{cm}^{-1}$ . Obtivemos o valor da constante  $\omega_e$  fazendo a média dos quatro valores mais baixos de  $\Delta G(\nu)$ , que variam de  $22.93$  a  $23.14\text{cm}^{-1}$  e foram calculados utilizando os parâmetros ajustados.

Ainda em relação a tabela 4.6, os resultados obtidos no presente trabalho (P.T.)\*\*\* e por Yoshihara et al [8] são bem próximos, o que era esperado, visto que ambos utilizam o modelo de Dunham no tratamento numérico. Entretanto, obtivemos uma precisão maior nas constantes obtidas numericamente e, além disso, conseguimos obter um valor para a constante rotacional  $B_e$  o que, por falta de dados em rotação, não havia sido obtido em [8].

Os resultados obtidos no P.T.\*\* foram calculados de duas formas distintas. O valor de  $T_e$  emerge naturalmente do cálculo RVD, através do ajuste do potencial de Hannover. Todavia, para a obtenção das outras constantes espectroscópicas é necessário o uso de algumas propriedades das curvas de potencial e das moléculas diatômicas.

Para a obtenção da constante vibracional  $\omega_e$ , podemos obtê-la ao considerarmos a equação (4.14)(para o termo  $R > R_e$ ) e conseqüentemente:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 V}{\partial R^2}(R = R_e) &= \frac{2a_2}{R_e^2(1+b)^2} ; \\ \Rightarrow \omega_e &= \frac{1}{10\pi(1+b)R_e} \left( \frac{ha_2}{2\mu c} \right)^{1/2} \end{aligned} \quad (4.15)$$

onde  $\mu$  é a massa reduzida.  $\mu$ ,  $h$ ,  $c$  e  $R_e$  estão em unidades do SI, enquanto  $a_2$  e  $\omega_e$  estão em  $cm^{-1}$ .

Esta expressão já foi usada por [53] e, ao utilizá-la com parâmetros ajustados em nosso trabalho, obtivemos um valor de  $22.2cm^{-1}$ . Ao calcularmos os valores de  $\Delta G(\nu)$  no potencial obtido através do cálculo RVD, podemos notar que para  $\nu < 5$  é praticamente constante, variando entre aproximadamente  $22.00cm^{-1}$  e  $23.00cm^{-1}$  evidenciando a anarmonicidade do mesmo. Apresentamos na tabela 4.6 o valor de  $23.012cm^{-1}$  que é a média aritmética dos quatro valores mais baixos de  $\Delta G(\nu)$ .

A constante rotacional  $B_e$  é tirada diretamente da equação da energia rotacional, levando em conta que :

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 c \mu R_e^2}.$$

Na tabela 4.7, mostramos os resultados para os parâmetros do potencial utilizando  $I = 9$  e  $J = 5$ .

Usando os parâmetros da tabela 4.7 na equação (4.14), podemos calcular para os valores de  $R$  entre  $4\text{Å}$  a  $12\text{Å}$ , as energias correspondentes. Esta curva é mostrada na figura 4.13 em conjunto com outras curvas teóricas, calculadas por [12], onde podemos notar a excelente concordância dos resultados teóricos e experimentais. Estes resultados foram objeto de um artigo publicado na revista *Journal of Chemical Physics*[42].

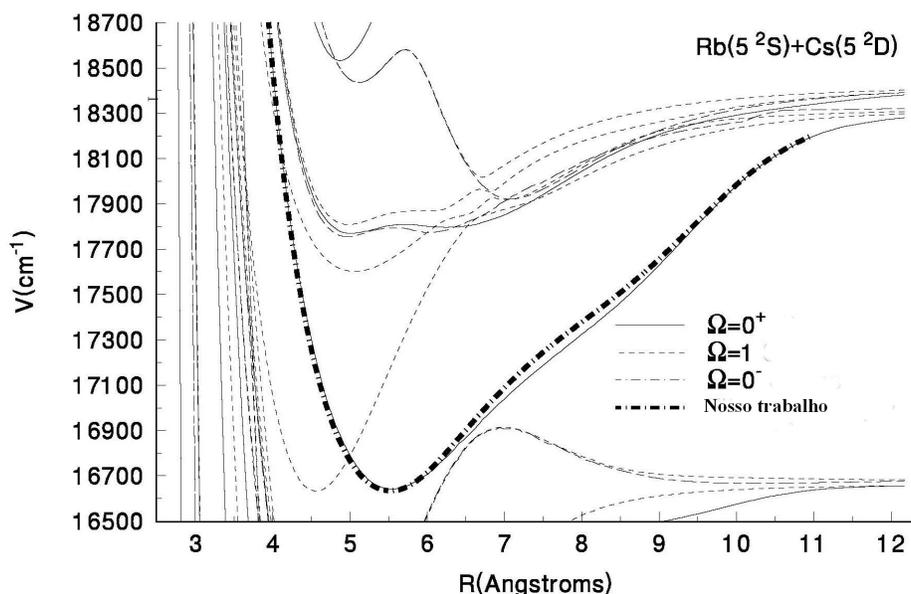


Figura 4.13: Curvas de Potencial para a molécula RbCs. A curva sólida indica o potencial com simetria  $0^+$  obtido por [12]. A curva tracejada é o ajuste do potencial calculado no presente trabalho [42]. Ambas curvas são relativas ao estado eletrônico  $4^1\Sigma^+$ . Os índices no estado triplete representam as componentes predominantes no caso (a) de Hund, para R pequeno.

Na figura 4.14 mostramos, a título de comparação, a curva de potencial obtida através do método RKR e do método RVD. Ficou evidente a fragilidade do método RKR visto que, a curva de potencial obtida através do mesmo apesar de apresentar valores de energia similares para distâncias internucleares próximas a distância internuclear de equilíbrio  $R_e$  apresenta uma forte divergência para distâncias internucleares maiores que  $R_e$ . Uma outra desvantagem é que para gerar a curva via RKR utilizamos 66 transições, das quais 29 foram obtidas por Kim e Yoshihara [8] e 37 são referentes ao nosso trabalho [42] que incluíram as relaxações rotacionais. Por outro lado, no método RVD utilizamos apenas nove termos de energia excitados diretamente pela raia laser ( $4^1\Sigma^+$ ), extraídos diretamente do espectro, minimizando os erros nos resultados.

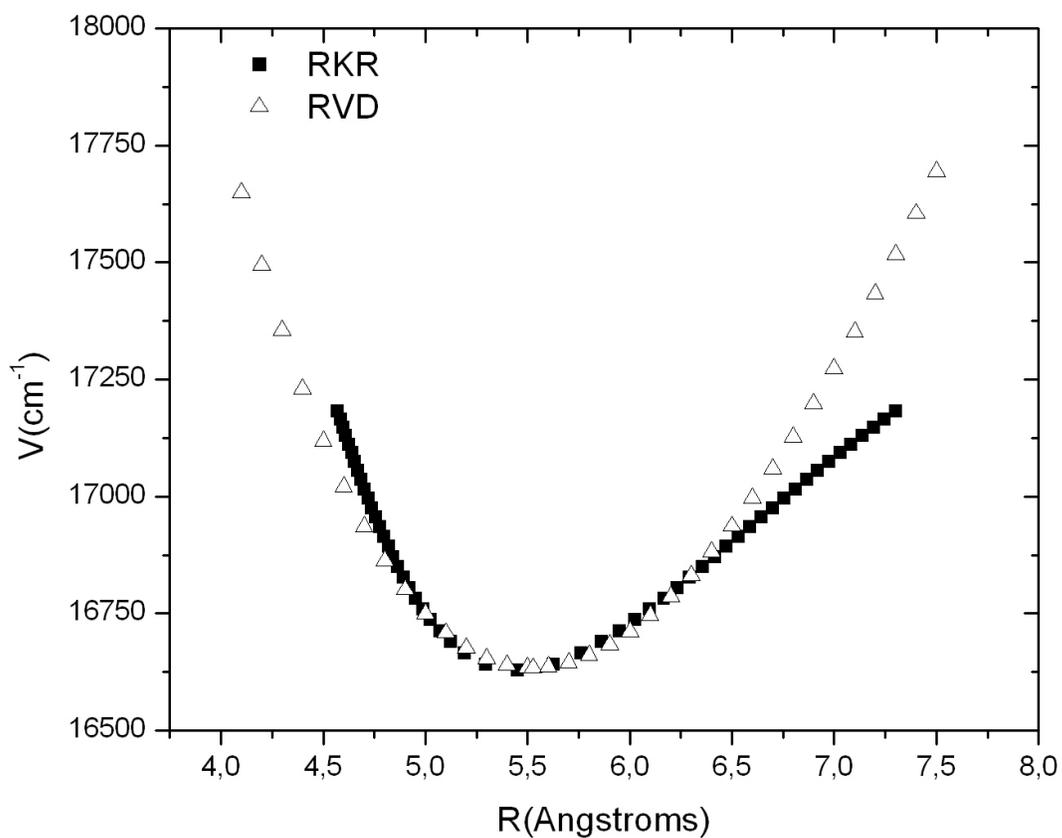


Figura 4.14: Curvas de Potencial obtidas através do método RVD e do método RKR.

$\nu$	$G(\nu)$	$dG(\nu)/d\nu$	$B(\nu)$	$R_{min}$	$R_{max}$
0	16641,615	24,283	0,0109	5,2966	5,6242
1	16665,765	24,017	0,0108	5,1917	5,7613
2	16689,649	23,751	0,0108	5,1235	5,8621
3	16713,267	23,485	0,0107	5,0702	5,9482
4	16736,619	23,219	0,0106	5,0257	6,0259
5	16759,705	22,953	0,0106	4,9870	6,0981
6	16782,525	22,687	0,0105	4,9525	6,1663
7	16805,080	22,421	0,0104	4,9214	6,2315
8	16827,368	22,155	0,0104	4,8929	6,2944
9	16849,390	21,889	0,0103	4,8665	6,3555
10	16871,147	21,624	0,0102	4,8419	6,4152
11	16892,637	21,358	0,0102	4,8188	6,4737
12	16913,862	21,092	0,0101	4,7970	6,5313
13	16934,821	20,826	0,0100	4,7764	6,5880
14	16955,513	20,560	0,0100	4,7568	6,6442
15	16975,940	20,294	0,0099	4,7381	6,6998
16	16996,101	20,028	0,0098	4,7201	6,7551
17	17015,996	19,762	0,0098	4,7029	6,8100
18	17035,625	19,496	0,0097	4,6863	6,8647
19	17054,988	19,230	0,0096	4,6703	6,9192
20	17074,085	18,964	0,0096	4,6549	6,9737
21	17092,916	18,698	0,0095	4,6399	7,0281
22	17111,482	18,432	0,0094	4,6253	7,0825
23	17129,781	18,166	0,0094	4,6111	7,1370
24	17147,814	17,901	0,0093	4,5973	7,1917
25	17165,582	17,634	0,0092	4,5839	7,2465
26	17183,083	17,369	0,0092	4,5707	7,3015

Tabela 4.4: Resultado do programa RKR1 de Leroy para o estado  $4^1\Sigma^+$  do RbCs. estão em  $cm^{-1}$ .

$P$	$A^1\Sigma^+$	$b^3\Pi_0$
$R_e$	0.5119676518635D+01	0.4223509217311D+01
$b$	0.2000000000D-02	-0.3600000000D+00
$T_e$	0.1003924334263D+05	0.8516243201104D+04
$a_2$	0.2706754864141D+05	0.2697823171325D+05
$a_3$	-0.2864884062945D+04	-0.1040955522085D+04
$a_4$	0.7073748870048D+05	-0.1787954803544D+06
$a_5$	-0.5715114991021D+05	0.7957233571248D+05
$a_6$	-0.2438095100578D+07	0.1227147765763D+05
$a_7$	0.1882646372206D+07	-0.1403511628518D+06
$a_8$	0.2798280425464D+08	-0.3750323103442D+07
$a_9$	-0.1293134643505D+08	-0.2702196178417D+06
$a_{10}$	-0.1173665308874D+09	0.3859270276103D+07

Tabela 4.5: Parâmetros ajustados para os estados  $A^1\Sigma^+$  e  $b^3\Pi_0$  do RbCs.  $P \equiv$  parâmetro,  $R_e$  é dado em  $\text{Å}$ ,  $b$  é adimensional e todos os outros parâmetros estão em  $cm^{-1}$ .

Ref.	$T_e$	$\omega_e$	$B_e \times 10^2$	$R_e$
Experimental[8]	1662(8.6)	24.(51)	1.1*	5.44
Teórico[48]	16634.0	23.12	1.055	5.543
Teórico[12]	16673.0	23.4	1.05	5.543
Teórico[54]	16568.0	23.0	1.038	5.600
Teórico[54]	17429.0	21.8	1.023	5.639
RVD(P.T.)**	16634.0(24)	23.0(12)	1.065(20)	5.527(10)
Dunham(P.T.)***	16629.(417)	24.4(16)	1.09(4)	5.452

Tabela 4.6: Comparação com resultados obtidos anteriormente.  $T_e$ ,  $\omega_e$  e  $B_e$  estão em  $cm^{-1}$ ,  $R_e$  em  $\text{Å}$ . O valor de  $B_e$  da referência [8] foi calculado somente para  $\nu' = 15$ . Os valores entre parênteses correspondem aos algarismos duvidosos e \* é um valor estimado.

$R_e$	5.526811106067
$b$	1.00d0
$T_e$	16634.010
$a_2$	$4.624294421786 \times 10^4$
$a_3$	$3.805860246763 \times 10^5$
$a_4$	$-1.114905116115 \times 10^7$
$a_5$	$1.059804361798 \times 10^8$
$a_6$	$-5.799353531226 \times 10^8$
$a_7$	$1.914190471916 \times 10^9$
$a_8$	$-3.463781517911 \times 10^9$
$a_9$	$2.599211031196 \times 10^9$
$c_3$	$-1.389468412420 \times 10^5$
$c_4$	$-4.894183672514 \times 10^5$
$c_5$	$-3.958097269123 \times 10^6$

Tabela 4.7: Ajuste dos parâmetros para o potencial  $V(R)$  de Hannover .  $T_e$ ,  $a_i$  e  $c_j$  estão em  $cm^{-1}$ ,  $R_e$  em  $\text{Å}$  e  $b$  é adimensional.



# Capítulo 5

## Conclusão

Conforme mencionamos no decorrer desta tese, poucos trabalhos foram desenvolvidos sobre a molécula RbCs que, devido ao fato de ser a molécula diatômica mista alcalina mais pesada, apresenta um forte acoplamento spin-órbita entre os dois estados excitados mais baixos  $A^1\Sigma^+$  e  $b^3\Pi$  dificultando o tratamento do espectro. Todavia, elas são de fundamental importância para a formação de moléculas frias, pois experimentalmente é mais fácil se produzir "melaços" ópticos (optical molasses) em RbCs. Portanto, existe um grande interesse, no estudo das propriedades de tais moléculas, principalmente no que diz respeito a caracterização adequada dos seus vários estados excitados.

De uma forma geral, as curvas de energia potencial para as moléculas diatômicas são obtidas através de duas etapas distintas. A primeira consiste na redução de números de onda, uma vez atribuídos os números quânticos da transição, em valores de energia através do modelo de Dunham. A segunda é o cálculo, usando estas constantes espectroscópicas da curva de potencial  $V(R)$  através de um método semi-clássico, o método RKR. O modelo de Dunham e o potencial RKR vem descrevendo, há tempo, adequadamente as moléculas diatômicas, porém devido a interação entre o estado  $b^3\Pi$  e o estado  $A^1\Sigma^+$ , atribuições imprecisas para os números quânticos vibracionais que porventura possam ocorrer acarretam em erros maiores na determinação dos

níveis de energia.

Em trabalho anterior, Bergeman et al[10], utilizando dados experimentais obtidos por Fellows et al.[6] realizou um primeiro estudo para a transição  $A^1\Sigma^+/b^3\Pi - X^1\Sigma^+$ , através do método RVD como potencial de ajuste o potencial RKR e assumindo que estes potenciais podem ser calculados através dos coeficientes de Dunham  $Y_{ij}$ . O resultado final deste ajuste é um conjunto de constantes espectroscópicas para estes dois estados, livres de perturbação, e através destas constantes as curvas de potencial podem ser calculadas pelo método RKR, para cada estado. Neste trabalho, os valores de energia calculados foram ajustados em comparação com 427 termos de energia obtidos experimentalmente com erro quadrático médio de  $0.25\text{cm}^{-1}$ .

Com o objetivo de obter mais informações para os estados fortemente acoplados  $A^1\Sigma^+$  e  $b^3\Pi$ , lançamos mão da idéia central da técnica de Fluorescência Induzida por Laser que consiste em excitar um estado eletrônico mais alto para que ocorra a fluorescência para o estado eletrônico mais baixo. Motivados por este princípio, excitamos as moléculas de RbCs para realizar a transição  $4^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ , visando estudar a fluorescência do estado  $4^1\Sigma^+$  para os estados  $A^1\Sigma^+$  e  $b^3\Pi$ . De fato isto foi possível graças ao profundo conhecimento sobre o estado fundamental que nos possibilitou atribuir os números quânticos rotacionais do estado  $4^1\Sigma^+$  sem ambigüidade. Conhecendo-se os valores dos números quânticos rotacionais do estado superior conseguimos atribuir os números quânticos rotacionais do estado inferior. Somando-se os números de onda aos níveis de energia da mistura  $A/b$ , obtidos pelo cálculo teórico realizado por Bergeman[10], pudemos atribuir os números quânticos vibracionais para o estado  $A^1\Sigma^+/b^3\Pi$ .

No presente trabalho, apresentamos um novo paradigma no que diz respeito a cálculo de curvas de potencial. De posse de novos termos de energia do complexo  $A/b$  (1500) um novo ajuste das curvas de potencial para estes estados

foi feita de forma direta através do método RVD usando o potencial de Hannover como potencial de ajuste. Desta forma conseguimos eliminar as etapas semi-clássicas, modelo de Dunham e o método RKR, reduzindo os erros introduzidos por estas etapas no cálculo das curvas de potencial. Com esta metodologia os 1500 termos de energia foram ajustados com um erro médio quadrático de  $0.15\text{cm}^{-1}$ .

Cabe ressaltar ainda que pela primeira vez a curva de potencial do estado eletrônico  $4^1\Sigma^+$  foi obtida. Como mostramos no capítulo 4, calculamos a curva de potencial através de duas metodologias: a primeira apresentada na seção 4.4 usando o modelo de Dunham e o cálculo da curva de potencial através do método RKR (utilizando os dados obtidos na tabela 4.3). A segunda foi realizada utilizando os 9 termos de energia para o estado eletrônico  $4^1\Sigma^+$  que foram extraídos diretamente do espectro e apresentados na tabela 4.1, através do método RVD e as formas analíticas do potencial de Hannover. O resultado obtido através deste método apresenta uma excelente concordância com os resultados teóricos recentes[12] como mostrado na figura 4.10. A figura 4.11 evidencia a fragilidade do método RKR, visto que a curva de potencial obtida através do mesmo apesar de apresentar valores de energia similares para distâncias internucleares próximas a distância internuclear de equilíbrio  $R_e$ , uma forte divergência pode ser observada para distâncias internucleares maiores ou menores que  $R_e$ .

Com este estudo concluímos que o método RVD via potencial de Hannover nos permite calcular curvas de potencial sem usarmos aproximação semi-clássica que acreditamos descrever mais realisticamente o nosso problema.

## Perspectivas

Através dos estudos realizados ao longo deste trabalho, pudemos constatar que a metodologia do método RVD combinada com os potenciais de Hannover

apresentam uma maior robustez na determinação das curvas de potencial para os estados eletrônicos estudados, mesmo quando estes apresentam forte interação entre si. Temos como perspectiva para trabalhos futuros a utilização dos dados experimentais referentes à transição  $4^1\Sigma^+ - A^1\Sigma^+ / b^3\Pi$ , que não foram usados nos nossos ajustes, para realizar uma redução direta dos números de onda na obtenção das curvas de potencial dos estados envolvidos.

Esta meta resultará em uma maior precisão na determinação das curvas de potencial, uma vez que não serão necessárias etapas intermediárias na determinação dos termos de energia para cada estado. Todavia, apesar de aparentar uma certa simplicidade em sua essência esta metodologia não é de simples implementação e irá requerer um razoável esforço computacional.

# Apêndice A

## A Quadratura Gaussiana

Deve-se a Gauss o estudo do problema de saber se o uso de pontos igualmente espaçados em processo de integração numérica, limita a exatidão. Ele descobriu que sim, e desenvolveu seu próprio método de integração numérica, chamado de **quadratura Gaussiana**.

A figura (A.1) mostra uma curva que desejamos integrar entre os limites  $a$  e  $b$ . A parte (a) da figura (A.1) mostra como usaríamos um trapézio para resolver o problema: marcamos o ponto A, de coordenadas  $(a, f(a))$ , e o ponto B, de coordenadas  $(b, f(b))$  e traçamos uma reta unindo os dois pontos. Isso define um trapézio de base  $w = (b - a)$  cuja a área é então,

$$A = \frac{w}{2}[f(a) + f(b)]$$

Vale ressaltar que esta fórmula é do tipo  $A = Pf(a) + Qf(b)$ , onde  $P = Q = w/2$ .

Fazemos agora a aproximação de que a área sob a curva, entre os limites  $a$  e  $b$ , é aproximadamente igual à área do trapézio; isso é obviamente falso, especialmente no caso de um grande trapézio, como mostrado na figura (A.1), de forma que o método trapezoidal não é muito preciso.

Usando a quadratura de Gauss, por outro lado, escolhemos dois pontos diferentes; em vez de escolher os pontos A e B nos extremos do intervalo, escolhemos dois pontos C e D ( como mostrado na parte (b) da figura (A.1)) que estão no interior do intervalo  $(a, b)$ . Passamos uma linha reta por estes pon-

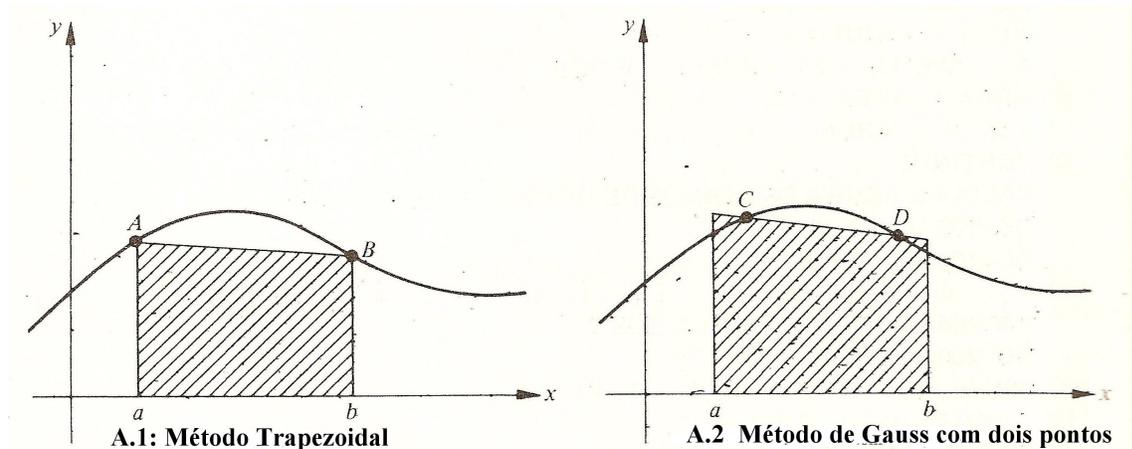


Figura A.1: Demonstração do método de Gauss com dois pontos, a partir do método trapezoidal

tos e a prolongamos até as extremidades do intervalo, e completamos, então o trapézio sombreado. Parte do trapézio está fora da curva (os cantos superiores), enquanto parte da curva está fora do trapézio. Escolhendo convenientemente os pontos C e D, podemos equilibrar as duas áreas, de maneira que a área do trapézio seja igual à área sob a curva. A aproximação resultante nos fornece a integral exata. O método de Gauss consiste essencialmente de uma maneira simples de escolher C e D, de modo a obter a melhor resposta possível. Com o auxílio da figura (A.2), vejamos como conseguir isso. Suponha (sem perda de generalidade) que desejamos integrar a função mostrada na figura (A.2) entre os limites  $-1$  e  $+1$ .<sup>1</sup> Escolhemos os pontos C e D sobre a curva e completamos o trapézio com os vértices E, F, G e H.

Suponha que o ponto C tem coordenadas  $(x_1, f(x_1))$  e o ponto D tem coordenadas  $(x_2, f(x_2))$ . Seguindo a pista dada pela fórmula trapezoidal, gostaríamos de achar uma fórmula do tipo,

$$\hat{\text{Área}} = C_1 f(x_1) + C_2 f(x_2)$$

<sup>1</sup>Se os limites forem diferentes, efetuaremos uma mudança de variáveis, para que os limites se tornem  $-1$  e  $+1$ .

pois isso, tornaria a área relativamente simples de calcular. O problema agora, consiste em achar os valores corretos de  $x_1$  e  $x_2$  a serem usados, juntamente como achar  $C_1$  e  $C_2$  (que seriam iguais a  $w/2$  no método trapezoidal normal, mas que agora serão diferentes). Há, portanto, quatro variáveis que podemos escolher para melhor exatidão.

De fato, o método trapezoidal fornece respostas exatas para qualquer  $f(x)$  que seja constante ou uma reta, pois um trapézio pode-se ajustar perfeitamente a estas curvas. Um método um pouco mais preciso é o método de Simpson que fornece respostas exatas para qualquer  $f(x)$  que seja constante, uma reta ou uma parábola, pois uma parábola (possivelmente muito grande) pode-se ajustar a qualquer uma destas curvas. Portanto, o método de Simpson deverá fornecer integrais exatas em três casos:

$$I_1 = \int_{-w}^{+w} 1dx; \quad I_2 = \int_{-w}^{+w} xdx \quad \text{e} \quad I_3 = \int_{-w}^{+w} x^2dx$$

O cálculo da área exata pode ser feito através de uma equação da forma,

$$\text{Área} = Pf(a) + Qf(c) + Rf(b),$$

onde  $a = -w$ ,  $b = +w$  e  $c = 0$  é o ponto médio.

Com isso, temos o seguinte sistema de equações:

$$\begin{aligned} I_1 &= P(1) + Q(1) + R(1) = P + Q + R = 2w \\ I_2 &= P(-w) + Q(0) + R(w) = -Pw + Rw = 0 \\ I_3 &= P(-w)^2 + Q(0)^2 + R(w)^2 = Pw^2 + Rw^2 = \frac{2}{3}w^3 \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

e resolvendo este sistema, os valores encontrados são:  $P = R = w/3$  e  $Q = 4w/3$ .

Fizemos esta revisão sobre os métodos trapezoidal e Simpson para justificar a adaptação do método dos coeficientes indeterminados para o caso de Gauss. Neste caso, temos quatro incógnitas  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $x_1$  e  $x_2$  de forma que iremos supor o método verdadeiro para as quatro funções simples:

$$y = 1$$

$$y = x$$

$$y = x^2$$

$$y = x^3$$

Resolvendo as quatro equações com quatro incógnitas teremos então, uma equação não muito mais difícil que no método trapezoidal e que funcionará para cúbicas, enquanto que no método trapezoidal funcionava somente para curvas lineares.

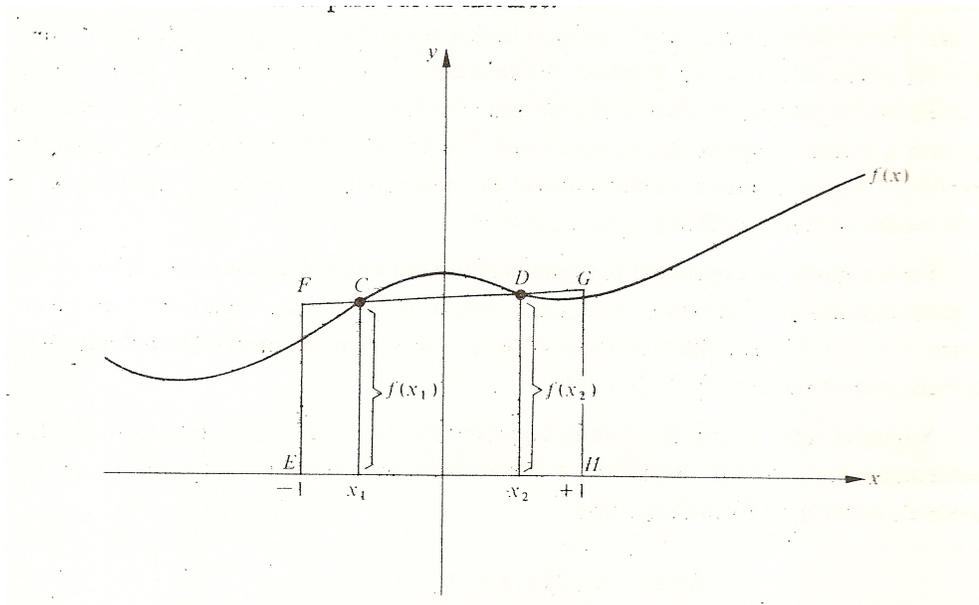


Figura A.2: Dedução do método de Gauss

Calculando as integrais das funções citadas acima encontramos:

$$I_1 = \int_{-1}^{+1} 1dx = 2;$$

$$I_2 = \int_{-1}^{+1} xdx = 0;$$

$$I_3 = \int_{-1}^{+1} x^2 dx = \frac{2}{3};$$

$$I_4 = \int_{-1}^{+1} x^3 dx = 0.$$

Supondo que uma equação da forma

$$\text{Área} = C_1 f(x_1) + C_2 f(x_2)$$

funcionará, deveremos ter as quatro integrais para as quatro funções acima:

$$I_1 = C_1 + C_2 = 2$$

$$I_2 = C_1(x_1) + C_2(x_2) = 0$$

$$I_3 = C_1(x_1)^2 + C_2(x_2)^2 = \frac{2}{3}$$

$$I_4 = C_1(x_1)^3 + C_2(x_2)^3 = 0.$$

Resolvendo este sistema encontramos os seguintes valores para as constantes:

$$C_1 = C_2 = 1, \quad x_1 = -0,57735\dots \quad \text{e} \quad x_2 = +0,57735\dots$$

De posse destas constantes obtemos então a seguinte fórmula:

$$\begin{aligned} \int_{-1}^{+1} f(x) dx &= C_1 f(x_1) + C_2 f(x_2) \\ &= f(-0,57735\dots) + f(+0,57735\dots), \end{aligned} \tag{A.2}$$

que exceto pelo fato que temos que calcular o valor da função em um ponto irracional, é simples.

É importante ressaltar que a dedução acima aplica-se somente se estivermos integrando de  $-1$  a  $+1$ . Isto não significa perda de generalidade, pois podemos sempre efetuar uma mudança de variável para que o intervalo de integração varie de  $-1$  a  $+1$  e as condições do método de Gauss sejam, portanto, satisfeitas. Uma outra observação importante é o fato de que o método de Gauss pode ser estendido a três ou mais pontos. Por exemplo, escolhendo

três pontos desigualmente espaçados sobre a curva, no intervalo de  $-1$  a  $+1$ , poderíamos ter passado a parábola por estes pontos, desde que estes pontos sejam escolhidos para minimizar o erro. Analogamente, poderíamos ter usado quatro pontos e uma curva cúbica, cinco pontos e uma quártica e assim por diante.

Se generalizarmos o método de Gauss para  $n$  pontos, a equação geral da área é

$$A = C_1f(x_1) + C_2f(x_2) + C_3f(x_3) + \dots + C_nf(x_n) \quad (\text{A.3})$$

Os valores de  $C_i$  e de  $x_i$ , que dependem do número de pontos, foram tabelados e são facilmente obtidos.

# Bibliografia

- [1] J. M. Walter, S. Barrat., Proc. Roy. Soc. (London), **A119**, 257 (1928).
- [2] F.W.Loomis, P.Kusch, Phys. Rev. **49**, 218 (1936).
- [3] H.Katô, H.Kobayashi, J. Chem. Phys. **79**, 123 (1983).
- [4] T.Gustavsson, C.Amiot, J.Vergès, Chem. Phys. Lett. **143**, 101 (1988).
- [5] T.Gustavsson, C.Amiot, J.Vergès, Mol. Phys. **64**, 279 (1998).
- [6] C.E.Fellows, C.Amiot e J.Vergès, J. Phys. II (France), **2**, 939 (1992).
- [7] B.Kim, K.Yoshihara, Chem. Phys. Lett. **212**, 271 (1993).
- [8] B.Kim, K.Yoshihara, J. Chem. Phys. **100**, 1849 (1994).
- [9] C. E. Fellows, R. F. Gutterres, A. P. C. Campos, C. Amiot e J. Vergès, J. Mol.Spectrosc., (**197**),19 (1999).
- [10] T. Bergeman, C. E. Fellows, R. F. Gutterres, and C. Amiot, Phys. Rev. A **67**, 050501 (2003). 10
- [11] D.Pavolini, T.Gustavsson, F.Spiegelmann, J-P Daudey, J.Phys.B: At.Mol.Opt.Phys. **22**, 1721-1731 (1989).
- [12] H.Fahs, A.R.Allouche, M.Korek, M.Aubert-Frécon, J.Phys.B **35**, 1501(2002).

- [13] L. Landau, E. M. Lifchitz, *Quantum Mechanics-Non relativistic theory*, vol. 3, Pergamon Press, 1958.
- [14] J. T. Hougen, *The calculation of rotational energy levels and rotational line intensities in diatomic molecules*, U.S.Government Printing Office, NBS Monograph 115, Washington, D.C. (1970).
- [15] J. T. Hougen, *J.Chem.Phys.* **37**, 1433 (1962).
- [16] J. T. Hougen, *J.Chem.Phys.* **39**, 358(1963).
- [17] W. G. Brown, *Phys. Rev.*, **38**, 709, (1931).
- [18] R. Rydberg, *Z. Physik*,**73**, 376 (1931); **80**, 514 (1933); O. Klein, *Z. Physik*, **76**, 226 (1932); A.L.G.Rees, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **59**, 998 (1947).
- [19] R.L. Kronig, *Z. Physik*, **50**, 347 (1928).
- [20] G.H. Dieke, *Phys. Rev.*, **47**, 870 (1935).
- [21] I. Kovács, *Z. Physik*, **106**, 431 (1937).
- [22] J.Connes, *J.Phys.*, **19**, 197 (1958).
- [23] P.Jacquinet, *J.Phys.*, **19**, 223 (1958).
- [24] R.J.Bell, *Introductory Fourier Transform Spectroscopy*, Academic Press, INC-London (1972).
- [25] E.V.Lowenstein, *Aspen International Conference on Fourier Spectroscopy*, AFRCL - 71 -0019 (1970).
- [26] C.R.Vidal, J.Cooper, *J. Appl. Phys.*, **40**, 3370 (1969).
- [27] J.M.Sage, S.Sainis, T.Bergeman, T.DeMille, *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 203001 (2005).

- [28] M.R.Manaa, A.Ross, F.Martin, P.Crozet, A.Lyyra, L.Li, C.Amiot, T.Bergeman, *J.Chem.Phys.* **117**, 11208 (2002).
- [29] A.Fioretti, D.Comparat, A.Crubellier, O.Dulieu, F.Masnou-Seeuws, P.Pillet, *Phys.Rev.Lett.*, **80**, 4402 (1998).
- [30] T.Takekoshi, B.M. Patterson, R.J.Knize, *Phys.Rev.A*, **59**, R5 (1999).
- [31] R.Wynar, R.Freeland, D.Han, C.Ryu, D.Heinzen, *Science*(Washington, DC, U.S.) **287**, 1016(2000).
- [32] A.Nikolov, J.Ensher, E.Eyler, H.Wang, W.Stwalley, P.Gould, *Phys.Rev.Lett.*, **84**, 246 (2000).
- [33] F.Fatemi, K.Jones, P.Lett, E.Tiesinga, *Phys.Rev.A*, **66**, 053401 (2002).
- [34] I. Kovács, *Rotational Structure in the Spectra of Diatomic Molecules*, Adam Hilger Ltd., London, 1969.
- [35] C.Effantin, O.Babaky, K.Hussein, J.d'Incan, R.F.Barrow, *J.Phys.B: At.Mol.Phys.* **18**, 4077-4087 (1985).
- [36] D.Colbert, W.H.Miller, *J. Chem. Phys.*, **96**, 1982 (1992).
- [37] E.Tiesinga, C.J.Williams, P.S.Julienne, *Phys. Rev. A* **57**, 4257 (1998).
- [38] O.Dulieu, P.S.Julienne, *J.Chem.Phys.*, **103**, 60, (1995).
- [39] O.Dulieu, Comunicação Pessoal.
- [40] T.Bergeman, Comunicação Pessoal.
- [41] S.Kotochigova, E.Tiesinga, *J.Chem.Phys.* **123**, 174304 (2005).
- [42] A. F. Nogueira, C. E. Fellows, T. Bergeman, *J.Chem.Phys.* **129**, 136101 (2008).

- [43] R.F. Barrow, J. Vergès, C. Effantin, K. Hussein, J. D'Incan, Chem. Phys. Lett., **104**, 179 (1984).
- [44] J. Vergès, R. Bacis, B. Barakat, P. Carrot, S. Churrassy, P. Crozet, Chem. Phys. Lett., **98**, 203 (1983)
- [45] C. Shannon, S. Weaver, The Mathematical Theory of Communication, Univ.Illinois Press (1949).
- [46] J. Connes, Thèse, Doctorat d'Etat ès Sciences Physiques, N<sup>o</sup>, Faculté des Sciences, Paris (1960).
- [47] Y.Yoon, Y.Lee, T.Kim, J.Sun Ahn, Y.Jung e B.Kim, J.Chem.Phys., (**114**), 8926, (2001).
- [48] A.R.Allouche, M.Korek, K.Fakherddin, A.Chaalan, M.Dagher, F.Taher e M. Aubert-Frécon, J.Phys.B: At.Mol.Opt.Phys., **33**, 2307, (2000).
- [49] J. L. Dunham, Phys. Rev., **41**, 721 (1932).
- [50] J. Franck, Trans. Faraday Soc., **21**, 536 ,(1925).
- [51] E. U. Condon, Phys. Rev., **32**, 858 ,(1928).
- [52] P. Connes, Rev. Opt., **38**, 157 (1959).
- [53] P.Qi, J.Bai, E.Ahmed, A.M.Lyyra, S.Kotochigova, A.J.Ross, C.Effatin, P.Zalicki, J.Vigué, G.Chawla, R.W.Field, T.-J.Whang, W.C.Stwalley, H.Knöckel, E.Tiemann, J.Shang, L.Li, T.Bergeman, J.Chem.Phys., **127**, 044301 (2007).
- [54] I.S.Lim, W.C.Lee, Y.S.Lee e G.-H.Jeung, J.Chem.Phys.**124**, 234307 (2006).
- [55] Ch.Lisdat, O.Dulieu, H.Knöckel, E.Tiemann, Eur.Phys.J. D **17**, 319 (2001).