

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
INSTITUTO DE FÍSICA

**Estudo espectroscópico da molécula
diatômica NaLi e dos radicais de MgCl e
MgF**

por

Roberto Ferreira dos Santos

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

Orientador: **Dr. Carlos Eduardo Fellows**

Niterói - Rio de Janeiro
2005

*Dedico esta tese
aos meus pais e a Lu.*

Agradecimentos

- Aos Membros da banca;
- Ao Fellows (chefia), por ter aceitado me orientar nesta tese, obrigado por toda atenção e amizade;
- À Prof. Dr. Jürgen Fritz Stilck, pela sua competência e atenção aos alunos durante o seu comando na Pós-graduação;
- Ao Prof. Dr. Marcos Sérgio Figueira da Silva, pelas sua sábia orientação no exame de qualificação;
- Ao Prof. Dr. King Ray Tshui, pelos seus sábios esclarecimentos ao ser consultado;
- Ao Prof. Dr. Carlos Eduardo de Carvalhos, pelo fornecimento do pó, de MgF_2 ;
- Ao Prof. Dr. Frederico V. Prudente, do Instituto de Física da UFB, pelo suporte teórico;
- Ao Dr. Ricardo Fragas Gutterres, pelos seus sábios esclarecimentos e colaboração ao ser consultado;
- À Luciene, minha grande companheira, pela sua presença e atenção nos momentos difíceis;
- Ao UTZ (alemão de plantão) e Crícia, pela amizade e companherismo;
- À Andréia, Arthur, Leonardo, Marcio, e Altivex pela amizade e companherismo;
- Ao João e Luana da Pós e todos os funcionários da Biblioteca;
- A todos os outros colegas e professores do Instituto de Física;
- Aos funcionários do Instituto de Física da UFF;
- Aos funcionários da oficina mecânica do Instituto de Física e da oficina de vidro do Instituto de Química;
- Aos outros laboratórios do Instituto de Física da UFF, pela cooperação;
- A todos os meus amigos e familiares em Campo Grande;
- Ao povo brasileiro pelo suporte financeiro concedido através do CNPq e CAPES.

Resumo

Esta tese apresenta um estudo experimental acerca dos sistemas de transição entre os estados fundamentais e primeiro estados eletrônicos excitados da molécula de NaLi e dos radicais de MgCl e MgF. Os espectros da molécula de NaLi foram obtidos na região de $10000 - 18000\text{cm}^{-1}$ com resolução de 0.044840cm^{-1} utilizando a técnica de Fluorescência Induzida por Laser (FIL) combinada com a técnica de Espectroscopia por Transformada de Fourier (ETF), enquanto que os espectros da molécula do MgCl na região de $25700 - 26800\text{cm}^{-1}$ com resolução de 0.06cm^{-1} foram obtidos a partir de emissão térmica e também utilizando a técnica (ETF). Os espectros da molécula do MgF na região de $27800 - 28000\text{cm}^{-1}$ com resolução de 2.39cm^{-1} foram produzidos em baixa resolução através de uma fonte de cátodo ôco e um espectrômetro de rede. Pela primeira vez, os resultados experimentais à respeito dos processos radioativos e colisionais são apresentados para o sistema de transição entre os estados eletrônicos $A^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ da molécula do Nali. Analisamos as probabilidades radioativas e colisionais, tempo de vida média radioativo do estado eletrônico excitado e seção de choque colisional média e também a ocorrência de possíveis anomalias neste sistema de transição, devido a mistura com um terceiro estado eletrônico perturbador.

Uma vez que, os espectros da molécula do MgCl foram obtidos em alta resolução pela primeira vez a contribuição da espécie isotópica $^{24}\text{Mg}^{37}\text{Cl}$ pode ser indicada e incluída nos cálculos dos parâmetros espectroscópicos do sistema de transição entre os estados eletrônicos $A^2\Pi - X^2\Sigma^+$. E que dentro dos erros experimentais os valores de constantes observados concordam com os valores de constantes obtidas em trabalhos anteriores, embora um valor positivo para a constante de desdobramento tipo Λ .

No estudo da molécula do MgF a primeira dificuldade é a de produzir o seu espectro de emissão devido a sua alta instabilidade e reatividade. Portanto, uma vez vencida esta adversidade, a partir de dados obtidos anteriormente em outros trabalhos e da análise dos espectros observados para o sistema de transição entre os estados eletrônicos $A^2\Pi - X^2\Sigma^+$ com $\Delta v = 0$, foi possível estimar as temperaturas vibracional e rotacional e recalcular algumas das constantes vibracionais e rotacionais atribuídas aos níveis vibracionais $v = 0, 1, 2, 3$ e 4 do estado eletrônico fundamental e do primeiro estado eletrônico excitado.

Abstract

In this present work are related an experimental study about of the transition systems between ground states and first excited electronic states of the NaLi, MgCl e MgF molecules. Where the spectrum of the NaLi molecules in the region between $10000 - 18000\text{cm}^{-1}$ with resolution of 0.044840cm^{-1} and MgCl in the region between $25700 - 26800\text{cm}^{-1}$ with resolution of 0.06cm^{-1} were produced through Laser Induced Fluorescence (LIF) and thermal emission technique combined of the Fourier Transform Spectroscopy (FTS) technique respectively. The spectrum of the MgF molecule in the region between $27800 - 28000\text{cm}^{-1}$ with resolution of 2.39cm^{-1} was produced in low resolution through hollow cathode source and grating spectrometer. For the first time, experimental results to respect of the radiatives and collisional process are obtained to the transition system between the electronic states $A^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ of the Nali molecule. Where analysed the radiatives and collisional probabilities, average life time radioactive of excited electronic state and average collisional section cross, also occurrence of possible anomalous in this transition system because of mixture with one third electronic state.

In the study of the MgF molecule the first difficulty is producing the emission spectrum because of its high instability and reactivity. Therefore, once undergo this problem, using previous reported data and analysing our obtained spectra for $A^2\Pi - X^2\Sigma^+$ ($\Delta v = 0$) transition system, it was possible to estimate rotational and vibrational temperatures for the transitions. New and improved molecular constants were then recalculated in order to fit the obtained spectra for vibrational levels $v = 0, 1, 2, 3$ and 4 for both electronic states, the excited $A^2\Pi$ and fundamental $X^2\Sigma^+$.

Due to high spectral resolution in first time the contribution of the isotopic species $^{24}\text{Mg}^{37}\text{Cl}$ might be assigned and included in the calculations of the spectroscopic parameters of the transition system between $A^2\Pi - X^2\Sigma^+$ electronic states of the MgCl molecule. Within the experimental accuracy the constants values observed agree with previous values reported. The λ -type doubling constant was observed with positive value.

Conteúdo

Introdução	1
1 Dispositivos experimentais	5
1.1 Espectroscopia clássica	5
1.2 Espectroscopia por Transformada de Fourier	10
1.2.1 Fluorescência induzida por laser	12
1.2.2 Descrição de montagem da fonte utilizada na produção da molécula de NaLi	14
1.3 Espectroscopia de emissão a partir de descarga de cátodo ôco . .	16
1.4 Descrição de montagem da fonte espectral	19
1.4.1 Descrição de montagem da fonte utilizada na produção do radical de MgCl	24
2 Fundamentos Teóricos	27
2.1 A aproximação de Born-Oppenheimer	27
2.1.1 O momento angular eletrônico	29
2.1.2 O movimento nuclear na aproximação de Born-Oppenheimer	31
2.1.3 $N \neq 0$: Rotor não rígido, o acoplamento vibração-rotação . .	34
2.2 O spin eletrônico	36
2.3 Simetrias das funções de onda	37
2.3.1 Regras de seleção	40
2.3.2 Os fatores de Franck-Condon	42
2.3.3 O Hamiltoniano molecular	44
2.3.4 Os casos de Hund	46
2.3.5 A transformação de Wang	48
2.3.6 Os elementos de matriz do Hamiltoniano	49
2.3.7 Os elementos de matriz de $H_{elet.}$ e H_v do estado $^2\Sigma$	50
2.3.8 Os elementos de matriz de $H_{elet.}$ e H_v do estado $^2\Pi$	51
2.3.9 O desdobramento tipo Λ	54
3 Estudo complementar da molécula NaLi	57
3.1 Resumo	57
3.2 Sistema de transição $A^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$ para a molécula <i>NaLi</i>	59

3.3	Probabilidade de transição	64
3.3.1	Transição induzida por colisão	72
3.4	Perturbação	80
3.5	Conclusão parcial	86
4	Estudo espectroscópico dos radicais MgF e $MgCl$	89
4.1	Resumo	90
4.2	O sistema de interação $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$	96
4.3	Análise espectroscópica do radical MgF	97
4.3.1	Descrição do espectro experimental	99
4.3.2	Relação para a intensidade teórica.	99
4.3.3	Análise comparativa das intensidade teórica e experimental	105
4.3.4	Cálculos e análise das constantes espectroscópicas do radical de MgF	110
4.4	Análise espectroscópica do radical $MgCl$	116
4.4.1	Resultados.	118
4.5	Conclusão parcial	128
	Conclusão	133
	A Resultados complementares da molécula de NaLi	139
	B Artigo	145
	Bibliografia	146

Lista de Figuras

1.1	Esquema ótico de um espectrôgrafo de rede. 1) Fonte de luz. 2) e 7) Fendas de entrada e saída. 3) Espelho plana. 4) e 6) Espelhos concavos. 5) rede de difração plana. 8) detector: (placa fotográfica ou fotomultiplicadora).	6
1.2	Feixe luminoso incidente sobre uma rede de difração com ângulo α e difratado com ângulo β	7
1.3	Distribuição de intensidade $I(\beta)$ para o número N de ranhuras. . .	9
1.4	Limitação do caminho ótico.	12
1.5	Função de aparelho $A_0(\sigma)$	12
1.6	Esquema da técnica de fluorescência induzida por laser	14
1.7	Dispositivo experimental	15
1.8	Um diagrama da montagem experimental.(1) Fonte laser (laser de Ar^+ excitando o laser de corante). (2) Lambdameter. (3) Analizador espectral Fabry-Perot. (4) Osciloscópio gravador das franjas de transmissão (analisador espectral). (5) forno aquecido (Heat-pipe oven), (6) Espelhos perfurados coletores da luz fluorescente em ambas as direções com respeito ao feixe laser. (7) Espectrômetro por transformada de Fourier. (8) Fotomultiplicadora para testar a estabilidade da intensidade fluorescente.	17
1.9	Uma porção do espectro FIL da molécula Na^7Li excitada pela linha do laser de corante monomodo oscilando em $15575.556cm^{-1}$ da transição $A^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$	18
1.10	Diagrama da montagem do sistema de aquisição. 1) Sistema de vácuo. 2) Sistema elétrico. 3) Fonte espectral (cátodo ôco). 4) Espectrômetro. 5) Sistema de registro	20
1.11	A fonte espectral: dispositivo de cátodo ôco.	22
1.12	Detalhes do cátodo ôco.	23
1.13	Fonte espectral de cátodo ôco em funcionamento.	25
1.14	Fonte espectral de tubo de descarga tipo <i>Schüller</i>	26
2.1	Precessão do momento angular eletrônico \mathbf{L} ao redor do eixo internuclear.	30
2.2	Ilustração dos principais casos de Hund.	47

3.1	Espectro das ramas R e P , para o sistema de transição entre os estados eletrônicos $A^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+ 8-0$ da molécula $NaLi$. Induzida pela linha laser 15575.556cm^{-1}	60
3.2	Um esquema das curvas de energia para os estados eletrônicos da molécula do $NaLi$. As curvas de $X^1\Sigma^+$, $A^1\Sigma^+$ e $1^3\Pi(b)$ são (RKR) e de $1^3\Sigma^+(a)$ é $ab - initio$	64
3.3	Momento de transição eletrônica do sistema $A-X$ para a molécula do $NaLi$, em função da distância internuclear.	67
3.4	Fluorescência induzida pela linha laser 15575.556cm^{-1} para o sistema de transição $A^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+ 8-0$ da molécula $NaLi$	71
3.5	Coefficientes de emissão para as ramas P e R para os níveis rovibracionais de $(v' = 8, J') \rightarrow (v'' = 0, J'')$ do $NaLi$. Induzida pela linha laser 15575.556cm^{-1}	72
3.6	Esquema de excitação Laser.	74
3.7	Probabilidade de transição induzida por colisão para a banda $(v' = 8, J' = 20)$	77
3.8	Seção de choque média induzida por colisão para a banda $(v' = 8, J' = 20)$	78
3.9	Razão das seção de choque média $\frac{\sigma_+}{\sigma_-}$ para a banda $(v' = 8, J' = 20)$	79
3.10	Anomalias nas intensidades das ramas $P(J)$ e $R(J)$. a) para os níveis rotacionais da banda $(v'' = 17; J' \pm 1)$. b) para os níveis rotacionais da razão das bandas vibracionais $v'' = 16$ e $v'' = 17$ do $NaLi$	82
3.11	Termo de energia contra $J(J + 1)$. As linhas em (*) são atribuídas aos termos de energias do estado $A^1\Sigma^+$ para os níveis vibracionais $v = 0, 1, 2, \dots, 12$ e as linhas em (o) são atribuídas aos termos de energias do estado $b^3\Pi$ para os níveis vibracionais $v = 6, 7, 8, \dots, 17$. Os círculos representam os cruzamentos entre os dois estados eletrônicos nas proximidades dos pontos da equales espectros que foram observado experimentalmente o desaparecimento ou enfraquecimento de linhas fluorescentes.	84
4.1	Espectro de emissão para o sistema de transição $A^2\Pi(a)-X^2\Sigma^+(b)$ $\Delta v = 0$ do radical de MgF	106
4.2	Comparação entre as intensidades calculada e experimental para o sistema de transição entre os estados eletrônicos $A^2\Pi(a)-X^2\Sigma^+(b)$ $\Delta v = 0$ do radical de MgF	108
4.3	Intensidade experimental para o sistema de transição entre os estados eletrônicos $A^2\Pi(a)-X^2\Sigma^+(b)$ $\Delta v = 0, -1$ do radical $MgCl$	118
4.4	Intensidade experimental para o sistema de transição entre os estados eletrônicos $A^2\Pi(a)-X^2\Sigma^+(b)$ $\Delta v = 0$ do radical $MgCl$	119
4.5	Intensidade experimental da rama P_{12} para $\Delta v = 0$ do radical $MgCl$	120

- 4.6 Diagrama de Fortrat do sistema de bandas $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$. Os pontos representados por círculos abertos são os níveis de energias observados e correspondem aos números de ondas da espécie $^{24}\text{Mg}^{35}\text{Cl}$, e os círculos fechados são os níveis de energias observados e correspondem aos números de ondas da espécie $^{24}\text{Mg}^{37}\text{Cl}$ 121

Lista de Tabelas

2.1	Momentos angulares de molécula diatômica	45
3.1	Coeficientes de Dunham.	63
3.2	G(v) e B(v) obtidos a partir dos coeficientes de Dunham, para o estado fundamental $X^1\Sigma^+$ e para o primeiro estado excitado $A^1\Sigma^+$. Fonte: [29].	65
3.3	Comparação teórica e experimental para o estado fundamental e primeiro estado excitado da molécula de Nali. Onde as constantes são dadas em cm^{-1} , R_e em Å e μ_e em Debye. Fonte: [29].	66
4.1	Constantes espectroscópicas para o estado fundamental e primeiro estado excitado do radical de MgF . Na coluna (a) são mostrados os valores de constantes obtidas por Bernath <i>et al.</i> [75]. Na coluna (b) são mostrados os valores de constantes obtidas por Herzberg [33]. Todas as constantes são em cm^{-1}	105
4.2	Constantes espectroscópicas para o estado eletrônico fundamental e primeiro estado eletrônico excitado do radical de MgF . Todos os valores são em cm^{-1}	111
4.3	Constantes espectroscópicas para os sub-estados eletrônicos fundamental e sub-estados eletrônicos excitado, do radical MgF , relativas as energias de ponto mínimo. Todos os valores são em cm^{-1}	114
4.4	Matrix Hamiltoniana para o estado eletrônico $A^2\Pi$	122
4.5	Constantes moleculares para o estado eletrônico fundamental $X^2\Sigma^+$ determinadas a partir do conjunto de dados global, obtidas a partir do ajuste dos mínimos quadrados não linear são mostradas na coluna (a). Na coluna (b) são mostrados os valores de constantes obtidas por Bogey <i>et al.</i> [90]. Todos os valores em cm^{-1}	123
4.6	Constantes moleculares para o estado eletrônico $A^2\Pi$ determinadas do conjunto de dados global, obtidas a partir do ajuste dos mínimos quadrados não linear são mostradas na coluna (a). Na coluna (b) são mostrados os valores obtidos por Bogey <i>et al.</i> [90]. Todos os valores em cm^{-1}	124

4.7	Constantes moleculares para o estado eletrônico $X^2\Sigma^+$ determinadas do ajuste dos mínimos quadrados não linear para o conjunto de dados do sistema de bandas $0 - 0$ e $0 - 1$ são mostradas na coluna (a). Na coluna (b) são mostrados os valores de constantes obtidas por Ohshima <i>et al.</i> [91]. Coluna (c) mostra os valores obtidos por Singh <i>et al.</i> [88]. Todos os valores em cm^{-1} .	125
4.8	Constantes moleculares para o estado eletrônico $A^2\Pi$ determinadas do ajuste dos mínimos quadrados não linear para o conjunto de dados do sistema de bandas $0 - 0$ e $0 - 1$. Valores obtidos fixando as constantes moleculares do estado eletrônico fundamental naqueles obtidos por [91] são mostrados na coluna (b). Coluna (c) mostra os valores obtidos por Singh <i>et al.</i> [88]. Todos os valores em cm^{-1}	126
A.1	Distribuição rotacional da probabilidade de emissão e tempo de vida radioativo para a molécula de NaLi.	140
A.2	Distribuição vibracional da probabilidade de emissão e tempo de vida radioativo para a molécula de NaLi.	142
A.3	Distribuição vibracional da probabilidade e seção de choque induzido por colisões para a molécula de NaLi.	143
A.4	Distribuição vibracional da probabilidade, tempo de vida, seção de choque induzido por colisões e força oscilador para a molécula de NaLi.	144

Introdução

O nosso interesse nesta tese está focado no estudo de moléculas diatômicas através de espectroscopia ótica, e em particular, neste trabalho realizaremos estudos espectroscópicos em três moléculas diatômicas obtidas por diferentes métodos experimentais, a molécula de NaLi, e os radicais de MgF e MgCl. Em grande parte, nosso atual estágio de conhecimento em Física vem de investigações espectroscópicas, e os métodos experimentais oferecem contribuições notáveis para o estado de arte não só da física molecular e da física atômica, mas também da química e da biologia molecular.

Informações sobre a estrutura molecular e interações de moléculas com seus vizinhos podem ser derivados, a partir dos espectros de emissão ou absorção, gerados quando a radiação interage com átomos ou moléculas da matéria. Medidas do comprimento de ondas ou dos números de ondas de linhas espectrais permitem a determinação de níveis de energia de um sistema. A intensidade da linha é proporcional à probabilidade de transição, que mede quão fortemente dois níveis de energia de uma transição estão acoplados. Medidas da intensidade de emissão ou absorção são úteis para verificar a distribuição espacial de cargas dos elétrons excitados, que podem ser estimadas a partir de soluções aproximadas da equação de Schrödinger. A largura natural de uma linha espectral pode ser resolvida por técnicas especiais, permitindo assim, determinar o tempo de vida médio do estado excitado. Medidas da largura Doppler fornecem a distribuição de velocidade das moléculas emitindo ou absorvendo radiação e com ela, a temperatura da amostra. Do

alargamento por pressão e deslocamento por pressão das linhas espectrais, podem ser obtidas informações a respeito de processos de colisões e potenciais interatômicos. Os efeitos de desdobramento Stark e Zeeman por campos elétricos ou magnéticos externos são importantes para medir momentos de dipolo elétricos ou magnéticos, e esclarecem o acoplamento dos diferentes momentos angulares em átomos ou moléculas, mesmo com configurações eletrônicas complexas. A estrutura hiperfina de linhas espectrais informa sobre a interação entre o núcleo e a nuvem eletrônica e permite determinar também, momentos de dipolo magnético nuclear ou momentos de quadrupolo elétrico. Para estudos de processos de colisões e mecanismos de transferência de energia, medidas resolvidas no tempo permitem acompanhar a dinâmica das moléculas nos estados fundamental e excitados.

No entanto, a quantidade de informações que pode ser extraída de um espectro depende essencialmente do tipo de fonte espectral, da resolução temporal e espectral dos instrumentos e, finalmente, da sensibilidade de detecção que pode ser atingida.

Não faltam motivos para o estudo da molécula diatômica de sódio lítio (NaLi), e dos radicais cloreto de magnésio e fluoreto de magnésio (MgCl e MgF). Em primeiro lugar, elas são moléculas diatômicas, que ainda não foram extensivamente estudadas. O fato de serem moléculas aproximadamente simples, faz com que seja possível o cálculo das curvas de potencial do estado fundamental e estados excitados mais baixos, permitindo comparações entre resultados teóricos e experimentais. Além do ponto de vista fundamental, a presença natural dos radicais MgCl e MgF na atmosfera terrestre, reforça o nosso interesse por eles.

O objetivo da presente tese é de realizar um estudo complementar na molécula de NaLi e no radical MgCl, como também os mecanismos de produção dos espectros de emissão, em baixa resolução, do radical de MgF, obtida a partir

de um dispositivo cátodo ôco carregado com o sal de MgF_2 .

Os trabalhos desenvolvidos e apresentados nesta tese seguirão a seguinte organização:

No capítulo 1, apresentaremos as técnicas experimentais e equipamentos utilizados para produzir os espectros da molécula de NaLi, e dos radicais MgCl e MgF.

Os espectros em alta resolução da molécula de NaLi foram obtidos a partir da utilização da técnica de Fluorescência Induzida por Laser, (que de agora em diante chamaremos de FIL), aliada a técnica de de Espectroscopia de Transformada de Fourier, (que de agora em diante chamaremos de ETF), produzidas em uma fonte espectral tipo heat pipe oven [29].

Os espectros de emissão em alta resolução do radical de MgCl foram obtidos a partir da utilização da técnica (ETF), produzidas em uma fonte espectral tipo tubo de Schüller.

Os espectros de emissão em baixa resolução do radical de MgF foram obtidos a partir da utilização da técnica de Espectroscopia Clássica, usando um espectrometro de rede e um dispositivo de cátodo ôco como fonte espectral.

No capítulo 2, apresentaremos os elementos teóricos que nos permitiram a interpretação e atribuição dos espectros obtidos. Estabeleceremos também as matrizes Hamiltonianas que descrevem os níveis de energia envolvidos nas transições observadas.

No capítulo 3, faremos um estudo complementar para a molécula de NaLi, onde utilizaremos os dados obtidos por Fellows [29], para estudar os fatores que causam anomalias na intensidade emitida por fluorescência do sistema de transição entre os estados eletrônicos $A^1\Sigma^+-X^1\Sigma^+$ da molécula NaLi. Em que será apresentado experimentalmente pela primeira vez para esta molécula, um estudo que consta de uma análise das probabilidades de transições e tempo de vida radioativo, da probabilidade colisional e seção de choque total média

causado por transferência de energia rotacional através do relaxamento populacional da linha principal. Analisaremos também as possíveis perturbações que ocorrem no sistema de transição entre os estados eletrônicos $A^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ devido a mistura do estado eletrônico $A^1\Sigma^+$ com os estados eletrônicos $b^3\Pi$ e $a^3\Sigma^+$ que pode causar a predissociação indireta, como foi sugerido em alguns casos por Fellows durante o desenvolvimento de sua tese [29].

No capítulo 4, faremos um estudo do sistema de bandas de emissão $A^2\Pi - X^2\Sigma^+$ dos radicais de MgF e MgCl. No estudo dos radicais de MgF e MgCl a primeira dificuldade foi o de produzir os seus espectros de emissão, uma vez que estas moléculas são muito reativas e instáveis em sua forma livre. No caso do radical de MgF faremos uma análise do sistema de bandas que pertence as transições para $\Delta v = 0$, onde calcularemos os espectros teóricos e compararemos com os experimentais, afim de, atribuímos as corretas posições das ramas vibracionais no espectro experimental. Este procedimento nos permitirá estimar as temperaturas vibracional e rotacional, e também calcular algumas constantes espectroscópicas do radical de MgF.

Ainda no capítulo 4, faremos um estudo das bandas rovibracionais $0 - 0$ e $0 - 1$, do sistema de transição entre os estados eletrônicos $A^2\Pi - X^2\Sigma^+$ do radical de MgCl obtidos em alta resolução através da técnica (ETF). Determinaremos os conjuntos de constantes espectroscópicas para ambos os estados eletrônicos envolvidos, onde, pela primeira vez, as transições da espécie isotópica $^{24}\text{Mg}^{37}\text{Cl}$ puderam ser incluídas nas análises que apresentaremos neste trabalho.

Capítulo 1

Dispositivos Experimentais

Neste capítulo serão apresentadas as técnicas experimentais e equipamentos utilizados para produzir as moléculas e os seus respectivos espectros. Inicialmente daremos uma breve descrição da técnica de espectroscopia clássica. E também descreveremos a técnica (ETF), aliada a técnica (FIL) que foram utilizadas na obtenção dos espectros da molécula NaLi, utilizando um dispositivo de forno aquecido (Heat Pipe oven) como fonte espectral. Em seguida apresentaremos a disposição de montagem utilizada na produção do espectro de emissão da molécula de MgF, utilizando um espectrometro de rede de baixa resolução e um dispositivo de cátodo ôco como fonte espectral. Finalizaremos este capítulo dando uma breve descrição do sistema de tubo de descarga tipo Schüller que foi utilizado para produzir as espécies do MgCl.

1.1 Espectroscopia clássica

Em espectroscopia clássica os espectros são analisadas utilizando-se um aparato experimental semelhante ao apresentado na figura 1.1. A luz é focalizada e colimada através de um conjunto de lentes e fenda e é decomposta através do uso de uma rede difração ou de um prisma.

A separação do espectro através da utilização de rede de difração se baseia no princípio de interferência construtiva. A rede de difração consiste em uma

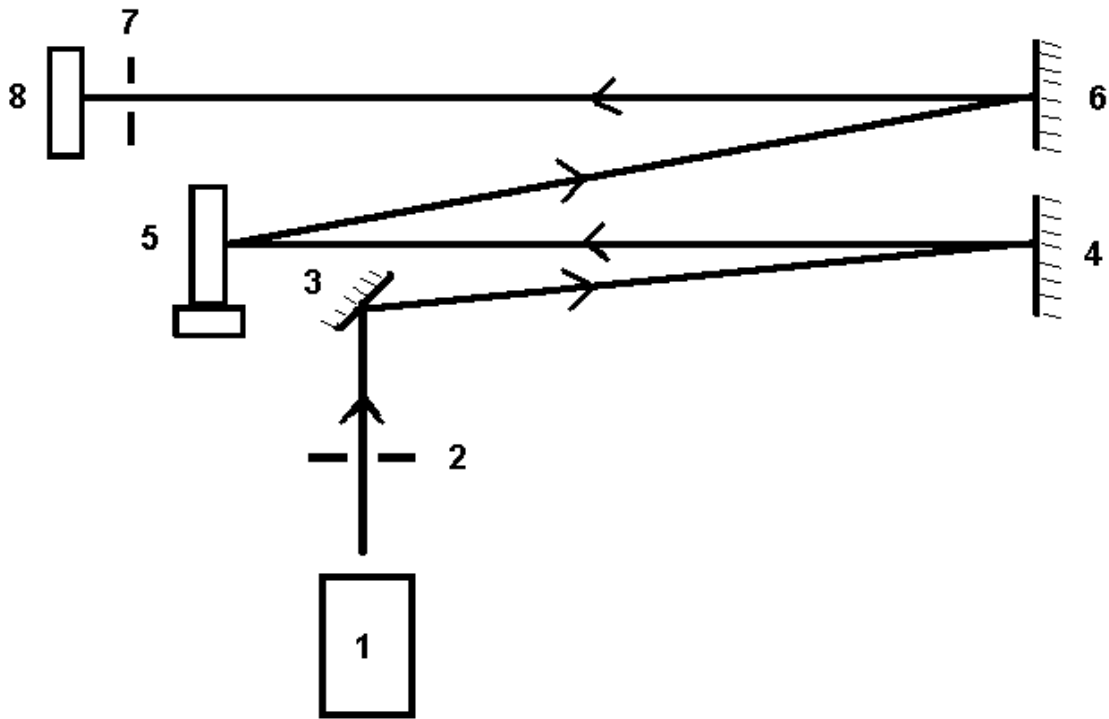


Figura 1.1: Esquema óptico de um espectrômetro de rede. 1) Fonte de luz. 2) e 7) Fendas de entrada e saída. 3) Espelho plano. 4) e 6) Espelhos concavos. 5) rede de difração plana. 8) detector: (placa fotográfica ou fotomultiplicadora).

placa de vidro ou polímero com sulcos ou relevos retos uniformemente separados por uma distância d . Quando a luz passa através da rede, feita por exemplo de vidro com riscos finíssimos igualmente espaçados, indo gerar um espectro no outro lado, falamos em rede de difração de transmissão. Quando a rede é metalizada e a luz interfere na reflexão falamos na rede de difração de reflexão.

Como pode ser visto na figura 1.2, no uso de rede de difração diferentes raios serão difratados e sofrerão interferência construtiva, se a diferença de caminho ótico $BD - AC$ for igual a $m\lambda$, onde λ é o comprimento de onda, e desta forma a equação de rede para interferência construtiva pode ser obtida como:

$$m\lambda = d(\text{sen}(\alpha) \pm \text{sen}(\beta)) \quad (1.1)$$

onde α e β são os ângulos dos raios difratados incidentes e refletidos sobre a rede. Nesta expressão o sinal positivo tem que ser tomado se os ângulos α e β estão no mesmo lado da normal da rede. No espectrômetro de rede plana PGS-2, por exemplo, o ângulo de difração é igual ao ângulo de incidência, porque a parte da radiação que incide no detector é difratada na direção do espelho concavo, com isso para comprimento de onda que incide diretamente sobre a fenda de saída tem-se $\alpha = \beta$, e a equação 1.1 pode ser simplificada para

$$m\lambda = 2d\text{sen}(\alpha) \quad (1.2)$$

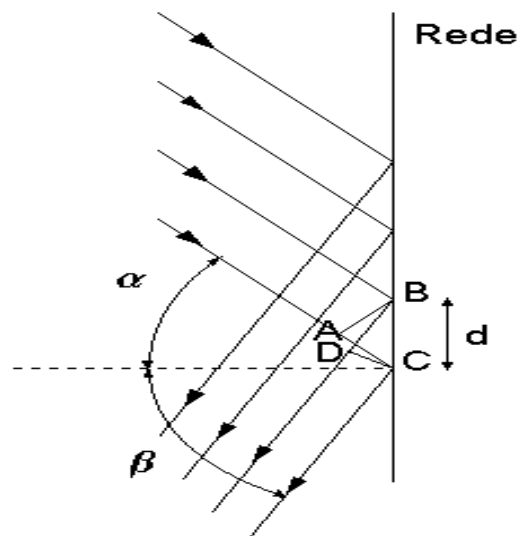


Figura 1.2: Feixe luminoso incidente sobre uma rede de difração com ângulo α e difratado com ângulo β .

Agora examinaremos a distribuição de intensidade $I(\beta)$ da luz refletido quando uma onda plana monocromática incide sobre uma rede de difração arbitrária.

A diferença de caminho entre aquelas ondas parcialmente refletidas por ranhuras vizinhas é $\Delta S = d(\text{sen}(\alpha) \pm \text{sen}(\beta))$ e a correspondente diferença de fase é

$$\phi = \frac{2\pi\Delta S}{\lambda} = \frac{2\pi d(\text{sen}(\alpha) \pm \text{sen}(\beta))}{\lambda} \quad (1.3)$$

As superposição das amplitudes refletidas vinda de todas as N ranhuras na direção do ângulo de reflexão β fornece a amplitude total refletida dada por,

$$A_R = \sqrt{R(\beta)} A_g \frac{1 - e^{iN\phi}}{1 - e^{-i\phi}} \quad (1.4)$$

onde $R(\beta)$ é a reflexividade da rede, que depende do ângulo β , A_g é a amplitude da onda parcial incidente sobre cada ranhura da rede. Contudo, a intensidade refletida é relacionada com a sua amplitude por $I_R = \epsilon_0 c A_R A_R^*$, a partir da equação 1.4 podemos encontrar

$$I_R = R(\beta) I_0 \frac{\text{sen}^2(N\phi/2)}{\text{sen}^2(\phi/2)} \quad (1.5)$$

com $I_0 = \epsilon_0 c A_g A_g^*$.

A título de exemplificação a figura 1.3 mostra a distribuição de intensidade I_R para uma rede de difração como $N = 30$ ranhuras, observa-se nesta figura que os máximos principais ocorrem para ângulos com $\phi = 2m\pi$, isto significa que para ângulo de incidência fixo a diferença de caminho entre feixes parciais originados de ranhuras vizinhas é para certos ângulos de reflexão β_m um múltiplo inteiro de comprimento de onda, onde o múltiplo inteiro m é chamado de ordem de interferência.

Por outro lado, os mínimos com intensidade $I_R = 0$ ocorrem em valores de ângulos para qual $\phi = N\phi/2 = \ell\pi$, com $\ell = 1, 2, \dots, N-1$, e significa que para cada ranhura da rede uma outra pode ser encontrada emitido luz na direção do ângulo β com mudança de fase de π , desta maneira todas aquelas contribuições de ondas parciais se anulam.

Em termos práticos as redes de difração utilizadas em espectroscopia tem números de ranhuras N muito alto (acima de 10^5). Assim a intensidade refletida $I_R(\lambda)$ em um dado comprimento de onda λ tem muitos cortes, e os máximos ocorrem somente naquelas direções de ângulos β_m , que estão de acordo com a equação 1.1. Para altos valores de ranhuras N , os pequenos máximos são com-

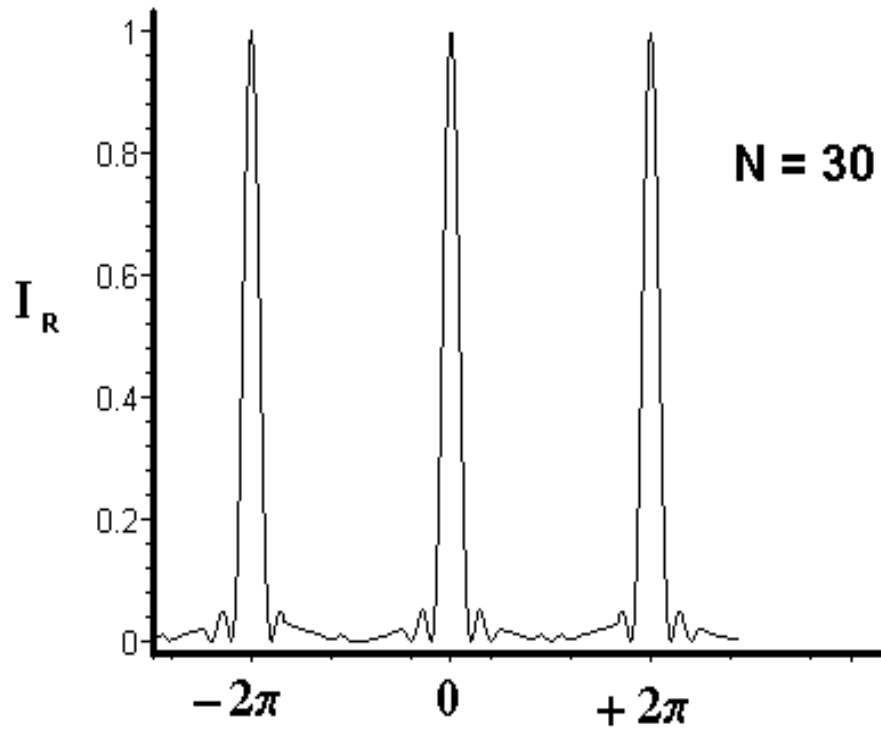


Figura 1.3: Distribuição de intensidade $I(\beta)$ para o número N de ranhuras.

pletamente negligíveis e a distância d entre sucessivas ranhuras é exatamente constante sobre o comprimento total da rede de difração.

Além disso, a dispersão angular em um dado ângulo de incidência pode ser obtida diferenciando a equação 1.1 em relação a λ , ou seja:

$$\frac{d\beta}{d\lambda} = \frac{m}{d \cos(\beta)} \quad (1.6)$$

e substituindo $(m/d) = (\sin(\alpha) \pm \sin(\beta))/\lambda$ na equação 1.1 podemos encontrar

$$\frac{d\beta}{d\lambda} = \frac{\sin(\alpha) \pm \sin(\beta)}{\lambda \cos(\beta)}. \quad (1.7)$$

Esta equação nos mostram que a dispersão angular é determinada somente pelos ângulos α e β e não pelo número N de ranhuras.

O poder de resolução pode ser derivado a partir da equação 1.6, isto se

aplicarmos o critério de Rayleigh, ou seja, se duas linhas com comprimentos de ondas λ e $\lambda + \Delta\lambda$ são resolvidas quando o máximo de intensidade $I(\lambda)$ coincidir como o mínimo de $I(\lambda + \Delta\lambda)$. Esta condição é equivalente a

$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \frac{Nd(\text{sen}(\alpha) \pm \text{sen}(\beta))}{\lambda} \quad (1.8)$$

como o uso da equação 1.1 esta equação pode ser reduzida para

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = mN. \quad (1.9)$$

A equação 1.9 nos mostra que o poder de resolução espectral teórico é o produto da ordem de difração m com o número total N de ranhuras iluminadas.

1.2 Espectroscopia por Transformada de Fourier

Uma técnica de muita importância no estudo de sistemas moleculares complexos, a técnica (ETF) representa uma alternativa muito elegante aos métodos tradicionais de análise de espectros moleculares. Utilizando um interferômetro tipo Michelson como espectrômetro, as vantagens derivam tanto de uma abertura larga na entrada do sinal como da presença do espectro inteiro na saída, chamadas de vantagem d'étendue e vantagem de multiplicação, respectivamente. Assim o espectrômetro por transformada de Fourier não é limitado, como os espectrômetros de prisma e de rede, pela presença de fendas estreitas que restringem tanto a irradiância como o intervalo de comprimentos de onda captados pelo detector.

O fluxo luminoso captado pelo detector, oriundo de uma fonte monocromática, é dado por

$$\Phi \propto B(\sigma)\cos^2(\pi\sigma\Delta) \propto B(\sigma) + B(\sigma)\cos(2\pi\sigma\Delta), \quad (1.10)$$

onde Δ é a diferença de caminho ótico entre os feixes, σ é o número de onda da fonte e $B(\sigma)$ é a distribuição espectral em torno do número de onda (σ). No caso de uma fonte policromática, de luminância $B(\sigma)$ entre (σ) e $\sigma + d\sigma$, teremos $d\Phi \propto B(\sigma)\cos^2(2\pi\sigma\Delta)d(\sigma)$.

Logo:

$$\Phi(\Delta) = \Phi_0 + \Phi_1(\Delta) = \int_0^\infty B(\sigma)d\sigma + \int_0^\infty B(\sigma)\cos(2\pi\sigma\Delta)d\sigma. \quad (1.11)$$

Podemos então notar que a luminância $B(\sigma)$ em função de σ será dada como a transformada inversa de Fourier de $\Phi_1(\Delta)$:

$$B(\sigma) \propto \int_0^\infty \Phi_1(\Delta)\cos(2\pi\sigma\Delta)d\Delta. \quad (1.12)$$

Como a diferença de caminho ótico é limitado (Δ_{max}), como mostra a figura 1.4, temos que:

$$B'(\sigma) \propto \int_0^{\Delta_{max}} \Phi_1(\Delta)\cos(2\pi\sigma\Delta)d\Delta. \quad (1.13)$$

Podemos ver que $B'(\sigma) = B(\sigma) \otimes A_0(\sigma)$ onde $A_0(\sigma)$ é a transformada da função degrau unitária de 0 a Δ_{max} .

A largura da linha espectral será então limitada por esta função de aparelho $A_0(\sigma)$, de largura $\delta\sigma = 1/2\Delta_{max}$, como pode ser visto na figura 1.5.

A resolução espectral será dada então, desprezando-se outros fatores, como

$$R_0 = \sigma/d\sigma = 2\Delta_{max}/\lambda \quad (1.14)$$

logo, a resolução espectral é limitada somente, a priori, pela diferença de caminho ótico.

Uma descrição completa e exemplos de utilização desta técnica são mostradas nas teses de C. E. Fellows [29] e R. F. Gutterres [30].

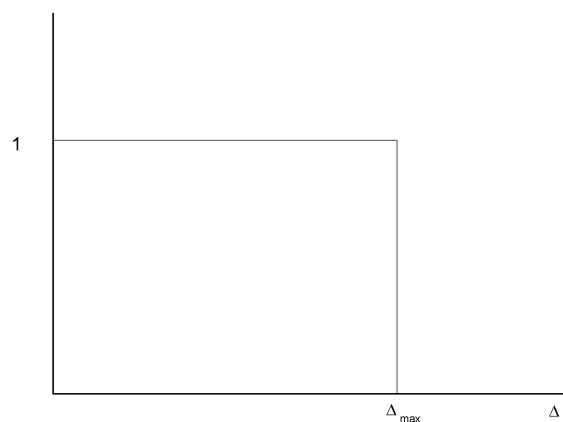
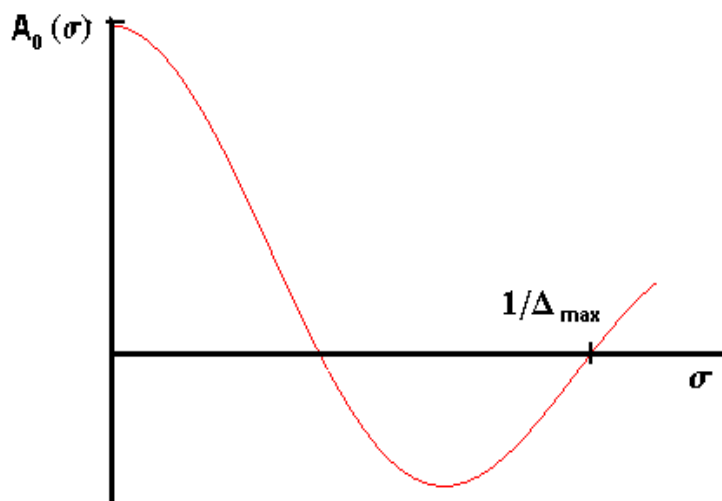


Figura 1.4: Limitação do caminho ótico.

Figura 1.5: Função de aparelho $A_0(\sigma)$.

1.2.1 Fluorescência induzida por laser

A descoberta dos lasers abriu um novo horizonte nos domínios da espectroscopia e notadamente na espectroscopia molecular. Numerosos métodos experimentais foram desenvolvidos a partir das qualidades particulares dos lasers, sendo um deles a fluorescência induzida por laser desenvolvida por Demtröder

et al. [45].

Esta técnica, consiste na observação do espectro de emissão de moléculas excitadas seletivamente pela radiação emitida por um laser. De fato, desde que a transição seja ressonante com a raia laser e que as regras de seleção sejam respeitadas, podemos ter um nível de energia ro-vibracional (v''_0, J''_0) do estado eletrônico fundamental excitado por uma raia laser para um nível ro-vibracional (v'_0, J'_0) de um estado eletrônico de mais alta energia. O nível (v'_0, J'_0) será então populado seletivamente por absorção, sendo o comportamento dinâmico deste nível dependente da competição entre os diferentes processos de desexcitação. No caso onde o fenômeno radioativo é predominante, a molécula decai em numerosos níveis ro-vibracionais do estado fundamental ou de estados intermediários, sempre respeitando as regras de seleção (as quais são, em primeira aproximação, dipolares elétricas), como mostra a figura 1.6. As coincidências de energia entre as possíveis transições e a raia laser são, geralmente, pequenas pois a raia laser possui uma pequena largura espectral. Assim sendo, somente poucos níveis de energia do estado superior são excitados. É por este motivo que esta técnica nos permite estudar melhor os estados inferiores ao invés do estado diretamente excitado pela raia laser.

Podemos resumir as principais vantagens desta técnica em dois pontos:

- A excitação seletiva torna os espectros relativamente mais simples de serem analisados. Os espectros produzidos por descargas, por exemplo, possuem por vezes um número muito grande de raias o que torna praticamente impossível atribuir as transições.
- A intensidade das radiações lasers utilizadas permitem a excitação de uma grande número de moléculas aos níveis excitados, logo a relação sinal sobre ruído é grande.

Sendo assim, a fluorescência induzida por laser, aliada à espectroscopia por transformada de fourier, se revelou uma técnica de grande performance no

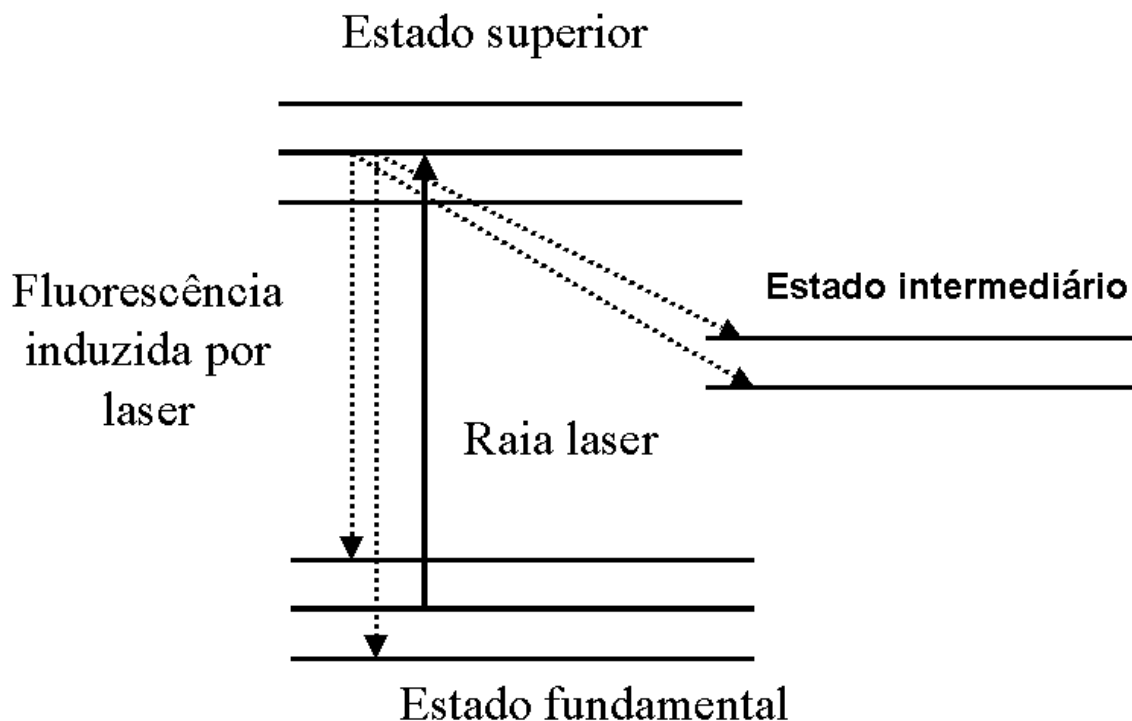


Figura 1.6: Esquema da técnica de fluorescência induzida por laser

estudo de moléculas e pode ser considerada um complemento à espectroscopia de absorção e ou de excitação tipo larga banda.

A seguir, descreveremos as montagens experimentais usadas nesta tese.

1.2.2 Descrição de montagem da fonte utilizada na produção da molécula de NaLi

A fonte utilizada na produção da molécula de NaLi foi um tubo aquecido (do inglês: heat pipe oven), sendo a utilização do heat - pipe como fonte espectroscópica proposta por Vidal e Cooper [15]. A fonte é constituída por um célula fechada em suas extremidades com janelas de quartzo fundido inclinadas, segundo o ângulo de Brewster, de modo a permitir a passagem da emissão luminosa gerada no interior deste tubo. Esta fonte também tem sido utilizada na produção de várias moléculas inclusive nas do tipo halogênio-alcalino ter-

roso, como por exemplo: as moléculas de BaI , CaF , $BaCl$, $BaBr$ e BaF como exemplificado por Gutterres [30].

A célula utilizada na produção da molécula $NaLi$ foi um tubo duplo-aquecido, onde explicações mais detalhadas a respeito da construção e funcionamento podem ser encontradas em Fellows [24] – [27]. A excitação ótica das moléculas do $NaLi$ foi realizado com um laser de Ar^+ (Spectra Physics 171-19) que excitava um laser de corante oscilando somente em condições de monomodo (Cohorent Radiation 599-21) operando com corante DCM. A figura 1.7, mostra o esquema da célula com as devidas modificações na tela de aço inoxidável.

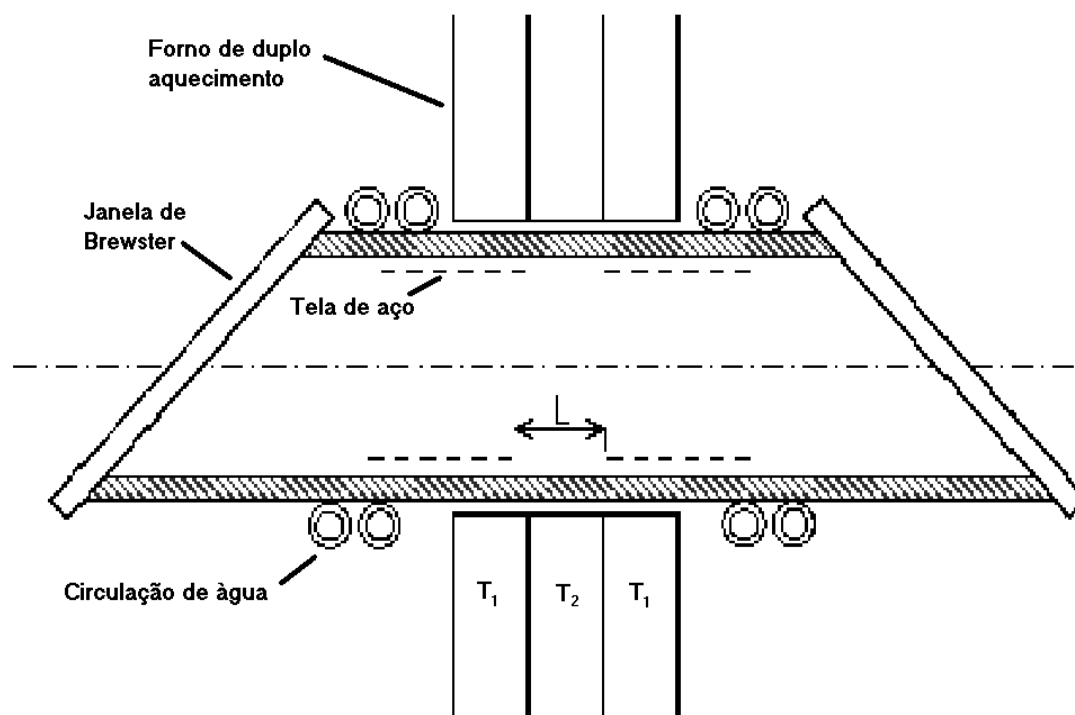


Figura 1.7: Dispositivo experimental

Aproximadamente iguais quantidade de lítio Li e sódio Na foram colocados no interior da célula. Para produzir uma quantidade suficiente de vapor de lítio, uma temperatura maior que $600^{\circ}C$ é requerida, resultando assim em uma condensação dos átomos de sódio nas extremidades do tubo que encontra-se

em menor temperatura. Para eliminar este problema a parte central do forno encontra-se com uma temperatura de operação na ordem de 150°C maior que a temperatura das extremidades. A temperatura destas partes é escolhida de tal forma que a pressão de vapor do sódio é igual a pressão do gás tampão ≈ 10 Torr (argônio). A produção do Nali foi obtida durante um longo período (por várias semanas) com grande estabilidade. Como pode ser visto na figura 1.7 as duas janelas de Brewster permitem a passagem do feixe laser através do forno. A fluorescência foi focalizada na entrada de uma íris de um espectrômetro por Transformada de Fourier construído no Laboratoire Aimé Cotton (Orsay, França), com diferença de caminho óptico máximo de 2 metros. Um diagrama da montagem experimental é mostrada na figura 1.8.

A fluorescência observada cobre uma região de 8400cm^{-1} em torno da linha laser com resolução de 0.02cm^{-1} a 0.08cm^{-1} . As incertezas dos números de ondas varia de 0.005cm^{-1} para as linhas mais fortes e de 0.03cm^{-1} para as linhas mais fracas. Os espectros foram gravados da região de 10500cm^{-1} para 18900cm^{-1} com resolução de 0.04484cm^{-1} sem apodização. A Figura 1.9 mostra uma porção do espectro FIL da molécula Na^7Li excitado pela linha do laser de corante monomodo oscilando em 15845.205cm^{-1} da transição entre os estados eletrônicos $A^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$, onde as ramas P e R podem ser observadas com relaxação rotacional. Lembramos ainda, que não faremos aqui um estudo detalhado a respeito da molécula do NaLi. Faremos apenas um estudo complementar aos feitos por Fellows [29].

1.3 Espectroscopia de emissão a partir de descarga de cátodo ôco

O efeito de cátodo ôco foi descoberto por Paschen em 1916 [14] e subsequentemente desenvolvida para o uso como fonte de luz espectroscópica. Uma

1.3. ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO A PARTIR DE DESCARGA DE CÁTODO ÔCO17

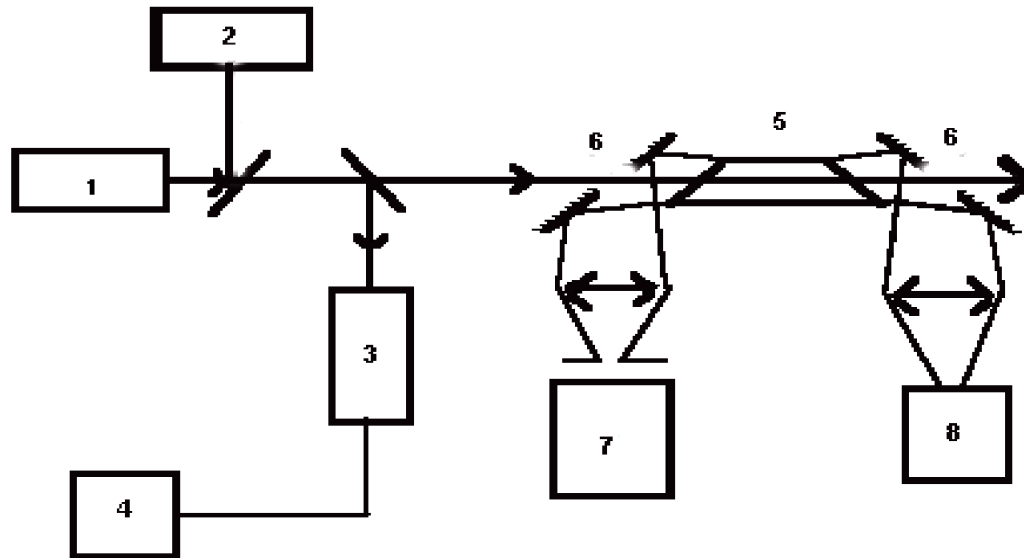


Figura 1.8: Um diagrama da montagem experimental.(1) Fonte laser (laser de Ar⁺ excitando o laser de corante). (2) Lambdameter. (3) Analizador espectral Fabry-Perot. (4) Osciloscópio gravador das franjas de transmissão (analisador espectral). (5) forno aquecido (Heat-pipe oven), (6) Espelhos perfurados coletores da luz fluorescente em ambas as direções com respeito ao feixe laser. (7) Espectrômetro por transformada de Fourier. (8) Fotomultiplicadora para testar a estabilidade da intensidade fluorescente.

descarga de cátodo ôco é uma subclasse de descarga glow¹ e suas características são semelhantes àquelas de um cátodo planar. Em uma descarga entre dois eletrodos planares existe três regiões principais a serem consideradas. Na região de queda do cátodo, onde os elétrons são acelerados e no limite desta região o potencial do plasma é essencialmente constante, e a energia cinética do elétrons é máxima, do outro lado do limite desta região encontra-se a região de glow negativo, onde os elétrons são lentos. O comprimento da região de glow

¹O nome descarga glow deve-se ao fato que o plasma é luminoso e pode ser produzida a partir da aplicação de uma diferença de potencial entre dois eletrodos em um gás.

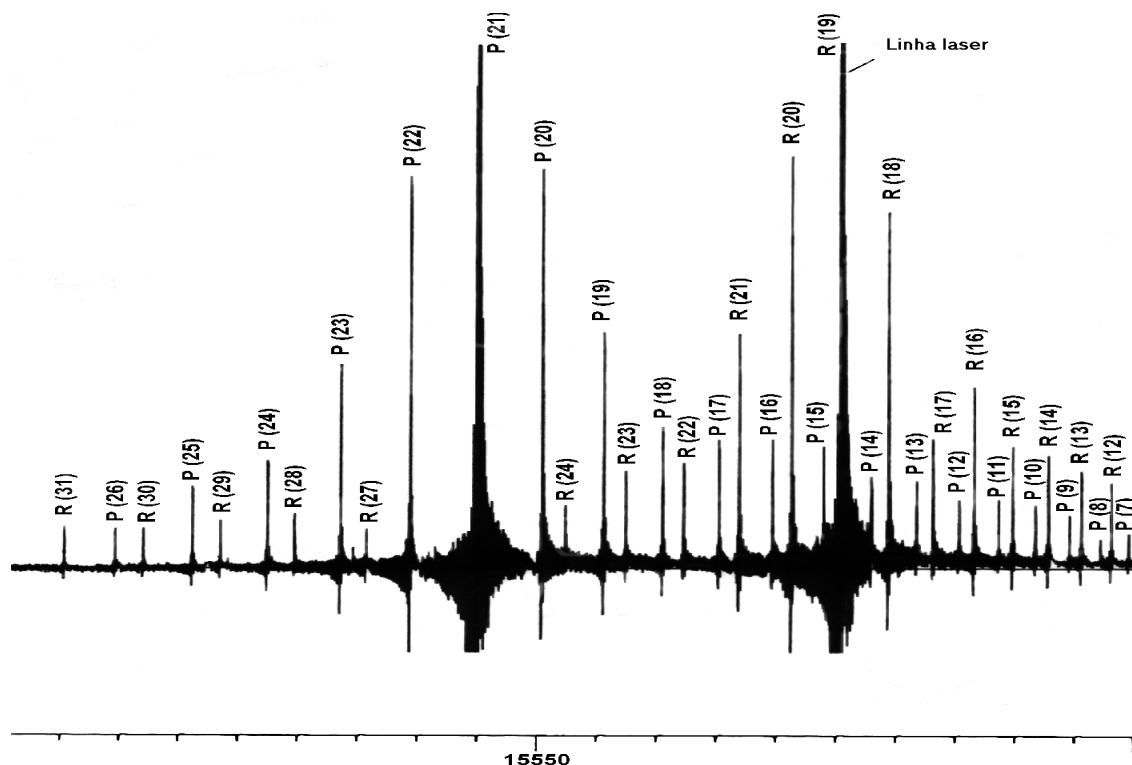


Figura 1.9: Uma porção do espectro FIL da molécula Na^7Li excitada pela linha do laser de corante monomodo oscilando em 15575.556cm^{-1} da transição $A^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$.

negativo é proporcional a voltagem aplicada. Portanto, uma descarga glow planar é limitada, devido ao fato que para longas distâncias entre os eletrodos a região glow torna-se difusa. A terceira região é a coluna positiva, na qual compõem o restante do espaço entre cátodo - ânodo.

Em uma descarga de cátodo ôco (DCO), o cátodo é uma cavidade ôca e a região de glow negativo da descarga glow é efetivamente dobrada no interior da cavidade. Sob influência de um campo elétrico radial os elétrons são acelerados das paredes do cátodo em direção ao centro do cátodo e desaceleram quando movem-se em direção oposta da paredes do cátodo. Isto tem o efeito de aumentar a energia média dos elétrons e multiplicar a intensidade do glow negativo. O aspecto de uma (DCO) em relação a uma descarga planar pode

ser resumida como segue: Primeiro, a (DCO) esta associada ao aumento da densidade de corrente e a eficiência da descarga; Segundo, para dadas dimensões de cátodo e voltagem, a corrente de descarga é influenciada somente pela pressão do gás; Terceiro, a (DCO) requer uma baixa voltagem de operação, simplificando o controle eletrônico como observado por Chen *et al.* [12].

O plasma produzido por uma (DCO), além de usado como fonte de luz para estudos espectroscópicos, têm importantes aplicações na área tecnológica e industrial, tal como, separação de isótopos e plasma químico, Tsui [13]. As principais características de uma descarga em cátodo ôco, tal como queda de voltagem, corrente de descarga, e a estrutura da descarga dependem da geometria dos eletrodos e do tubo de descarga, como também, da natureza do gás usado e do material dos eletrodos, von Engel [49].

Descreveremos a seguir a montagem do dispositivo experimental utilizado para obter os espectros de emissão do radical de MgF, onde a fonte espectral utilizada foi um dispositivo de cátodo ôco.

1.4 Descrição de montagem da fonte espectral

O bom funcionamento de uma fonte de cátodo ôco, de forma estável, já é por si uma coisa difícil de se obter. Problemas surgem desde correções no projeto da fonte espectral, vazamento de gás e, até mesmo, sistemas de registro que não funcionam corretamente. Diante disso, estas adversidades são façanhas que devem ser vencidas experimentalmente afim de se obter o espectro desejado.

A figura 1.10 mostra um diagrama esquemático da montagem do sistema utilizado na produção e aquisição dos espectro, que é composto por:

- Sistema de vácuo: bomba mecânica e Difusora.
- Sistema elétrico: fonte de tensão, variac (auto-transformador variável), osciloscópio e resistências.

- Cátodo ôco: cátodo e ânodo de aço inox, tubo de vidro e refrigeração do cátodo.
- espectrômetro: rede de difração, fendas, espelhos e motor de passo.
- Sistema de registro: fotomultiplicadora e fonte, placa analógica digital e computador.

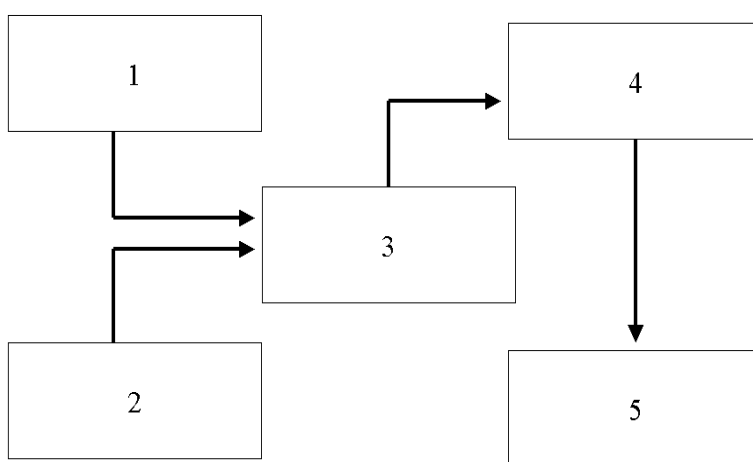


Figura 1.10: Diagrama da montagem do sistema de aquisição. 1) Sistema de vácuo. 2) Sistema elétrico. 3) Fonte espectral (cátodo ôco). 4) Espectrômetro. 5) Sistema de registro

A seguir descreveremos cada item especificado acima e sua disposição na montagem geral.

O sistema de vácuo utilizado nesta tese consiste de uma bomba mecânica (Edwards, Modelo E2M2) com capacidade de atingir vácuo final em torno de 10^{-2} mbar. Esta bomba é usada para produzir o vácuo primário, que dentro de nossa configuração de montagem atinge uma pressão em torno de 2×10^{-2} Torr. Esta é a condição mínima para o próximo estágio, exigido pela bomba difusora para que ela possa entrar em regime de difusão. A bomba difusora consiste de um sistema montado a partir de peças de duas bombas difusoras (Edwards modelo: 63-150M e Leybold-Heraeus Modelo: PD 170/1095). Tal montagem

nos permitiu obter um vácuo final da ordem de 10^{-5} Torr.² Os detectores de pressão utilizados foram um detector do tipo Pirani (Edwards modelo: PK 200 e PR 200) e estação de registro (Edwards modelo: 78/1) utilizados no estágio primário, e um detector tipo Penning (Edwards modelo: CP- 25-S) e estação de registro (Edwards modelo: 78) utilizados no estágio de difusão. Observamos ainda que os detectores Pirani foram posicionados antes e depois do tubo de descarga para se verificar o gradiente de pressão ΔP dentro do tubo de descarga. O conhecimento deste parâmetro nos permite entender melhor as condições de estabilidade atingida pelo cátodo após do estabelecimento da descarga e fluxo de gás, sendo no nosso caso utilizado o gás *Ar* (argônio) como gás tampão. Tendo em vista que os átomos de flúor liberados durante a descarga serem muito reativos, estes atacam o sistema de vácuo, podendo invadir e danificar o mesmo. Afim de amenizar este problema colocamos uma armadilha (trap) refrigerada com nitrogênio líquido entre o tubo de descarga e o sistema de vácuo.

O sistema elétrico consiste de uma fonte de tensão de 1000 Volts e corrente de 2 Amperes, montada no próprio laboratório. Na montagem do circuito colocamos uma resistência de $1K \Omega$ para limitar a corrente, uma vez que uma corrente desta ordem aplicada diretamente causa aquecimento excessivo dos eletrodos e do tubo de descarga, surgindo assim, altas instabilidades e rápido derretimento do cátodo utilizado. Diante disso, dependendo das condições de descarga estabelecidas, após a colocação da resistência a fonte de tensão nesta nova configuração fornece uma corrente de ≈ 1 Amperes, atingindo assim condições favoráveis para o aquecimento e estabilidade da descarga e o não derretimento do cátodo. Também utilizamos opcionalmente um osciloscópio

²O objetivo de utilizarmos as bombas mecânica e difusora, é o de podermos obter uma pressão dentro do tubo de descarga o mais baixa possível. Diminuindo assim, a presença de impurezas externas, que podem influenciar significativamente nos resultados, quando a descarga for estabelecida, produzindo impurezas além daquelas que liberadas naturalmente do material da qual é feito o cátodo.

digital (Tektronic modelo: TDS 2014) para monitorar a tensão aplicada no circuito e sobre o tubo de descarga, possibilitando assim, efetuar as medidas da tensão de rompimento de arco e a tensão e corrente estabelecida no circuito após o rompimento da descarga.

A fonte espectral utilizada em nossas experiências foi um dispositivo de cátodo ôco;³ que é composto por um cátodo de aço inox cilíndrico de 60 mm de comprimento por 10 mm diâmetro interno, com saída de fluxo de gás de 1.5 mm de diâmetro, ânodo de aço inox cilíndrico de dimensões 130 mm de comprimento por 15 mm de diâmetro, câmara refrigerada à água (necessário afim de evitar aquecimentos excessivos), de um tubo de vidro nas dimensões de 220 mm de comprimento por 45 mm de diâmetro, como mostrada na figura 1.11.

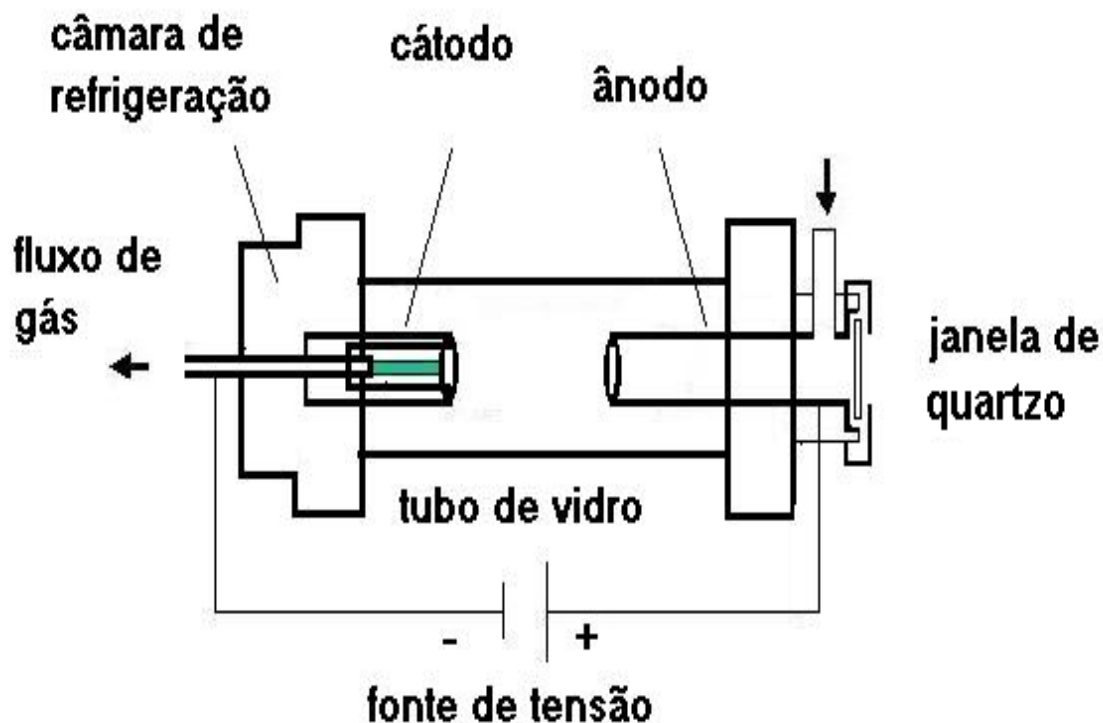


Figura 1.11: A fonte espectral: dispositivo de cátodo ôco.

³O dispositivo de cátodo ôco foi construído no Laboratório de espectroscopia e Laser - IF-UFF

O cátodo foi preenchido com o sal de MgF_2 prensado sendo feita uma abertura de 2.5 mm permitindo assim a passagem do fluxo de gás. A figura 1.12, mostra detalhes da configuração do cátodo ôco. ⁴

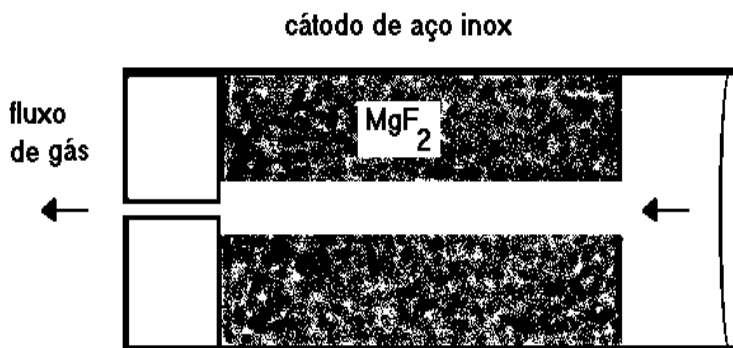


Figura 1.12: Detalhes do cátodo ôco.

A luz emitida da fonte de cátodo ôco foi analisada por um espectrógrafo PGS - 2, modificado após substituição da chapa fotográfica por uma fotomultiplicadora da marca (Hamamatsu modelo: R1464, voltagem máxima: 1.25KV, resposta espectral na região de $1850\text{Å} - 8500\text{Å}$). A partir disso, este aparelho transformou-se em um espectrômetro de 2m de distância focal, em simples passagem, e 4 m de distância focal em dupla passagem, com uma rede de difração de 1302 linhas/mm, com poder de resolução de aproximadamente 1.079Å em primeira ordem, 0.539Å em segunda ordem e 0.359Å em terceira ordem na região de trabalho de nosso interesse, ou seja, em torno de 3595Å . ⁵

Também foi realizado um trabalho árduo de automatização deste aparelho. Foram colocados um motor de passo em que cada passo, dado na direção do deslocamento da rede de difração, é equivalente a um ângulo de 0.025 graus

⁴Lembramos que chegamos a esta configuração para o cátodo após inúmeros testes de materiais, comprimentos e diâmetros interno e externo de cátodo. Devido a alta temperatura atingida pelo cátodo durante a descarga somente o cátodo aço inox suportou tal temperatura que é necessária para que possamos produzir o espectro da molécula MgF .

⁵Observamos que a detecção de sinal é limitado somente pela região de resposta espectral da fotomultiplicadora.

$\approx 6.7\text{\AA}$, ou seja, cada 1 grau percorrido pela rede de difração o motor realiza 40.000 passos $\approx 268\text{\AA}$. Além disso, tanto o controle do motor quanto os dos detectores de início de curso, detecção e registro do sinal é realizado por uma placa analógica digital (PAD) controlada por computador, sendo ambos placa e software construídos no próprio laboratório.⁶

Entretanto, as condições de descarga em uma fonte de cátodo ôco são diferente daquelas em outros tipos de descargas. Utilizando um cátodo cilíndrico, diante de um ânodo cilíndrico, que é o nosso caso, e aplicando uma diferença de potencial D.C, e uma pressão adequada, a qual, depende das dimensões do cátodo, a descarga é quase que completamente formada dentro do cátodo. A descarga então consiste de um espaço escuro negativo (negative dark space) encerrado na parede interna do cátodo e um brilho muito intenso (negative glow) preenchendo o cátodo. Dependendo das condições estabelecidas uma coluna positiva surge entre os dois eletrodos. Este tipo de descarga foi usado como uma fonte espectral pela primeira vez por Paschen [58]. A título de demonstração a figura 1.13, mostra um exemplo com a fonte espectral de cátodo ôco em funcionamento.

1.4.1 Descrição de montagem da fonte utilizada na produção do radical de MgCl

As espécies do MgCl foram produzidas em um sistema de tubo de descarga tipo *Schüller*, como exemplificado na figura 1.14. O tubo de descarga *Schüller* consiste de um tubo de quartzo fundido, onde uma descarga glow positiva é produzida por uma fonte de alta tensão. Uma pastilha de Mg foi colocada no centro do tubo de descarga e esta parte foi aquecida a uma temperatura acima de 800°C , afim de obter vapor de Mg. E uma descarga DC (3400V, 100mA) é então estabelecida através de um fluxo contínuo de uma mistura de He/Cl₂ na

⁶Construídos pelo Projetista: Macio de Paiva Lemos, que presta serviços ao Laboratório de Espectroscopia e Laser - IF-UFF.

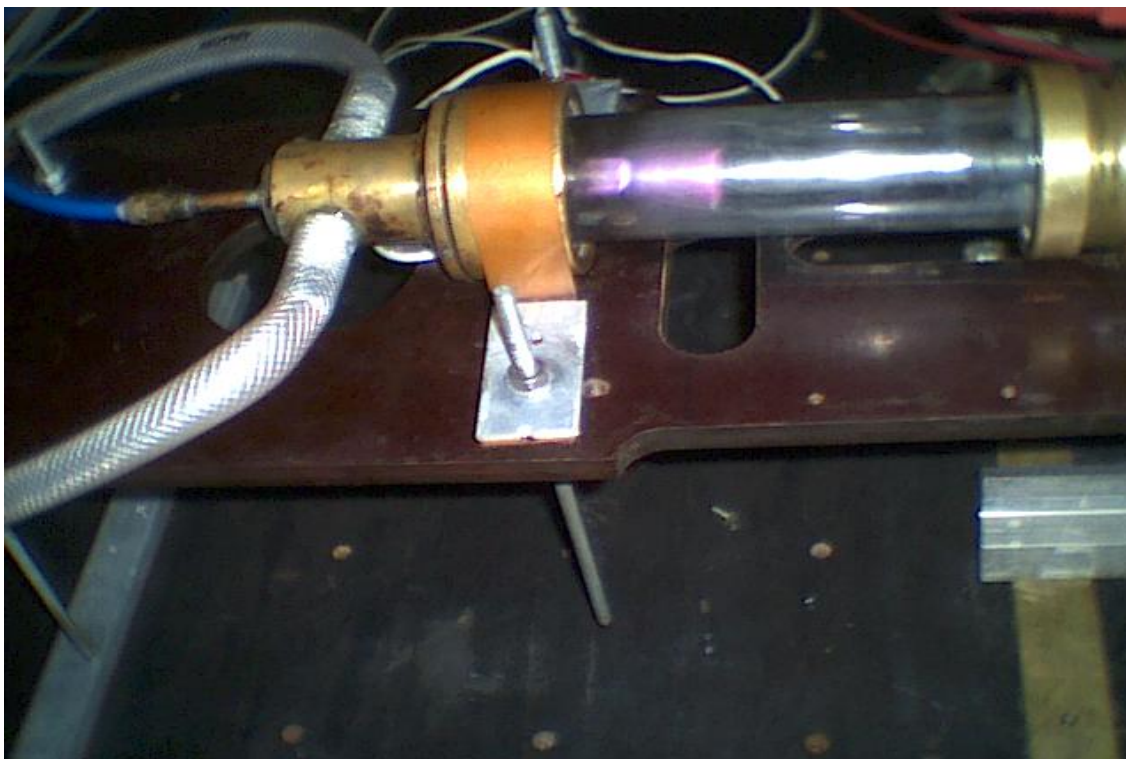


Figura 1.13: Fonte espectral de cátodo ôco em funcionamento.

proporção de (1% de Cl_2 em He), em uma pressão de 30 mbar. O espectro foi gravado por meio de um espectrômetro por transformada de Fourier (Bruker IFS 120 HR). O detector foi uma tubo fotomultiplicadora (HAMAMATSU R 928) com um filtro de larga banda, de vidro colorido, afim de bloquear a passagem da radiação com número de onda abaixo de 20000cm^{-1} . Os espectros foram gravados da região de 25570cm^{-1} para 28000cm^{-1} com resolução de 0.060cm^{-1} após apodização.

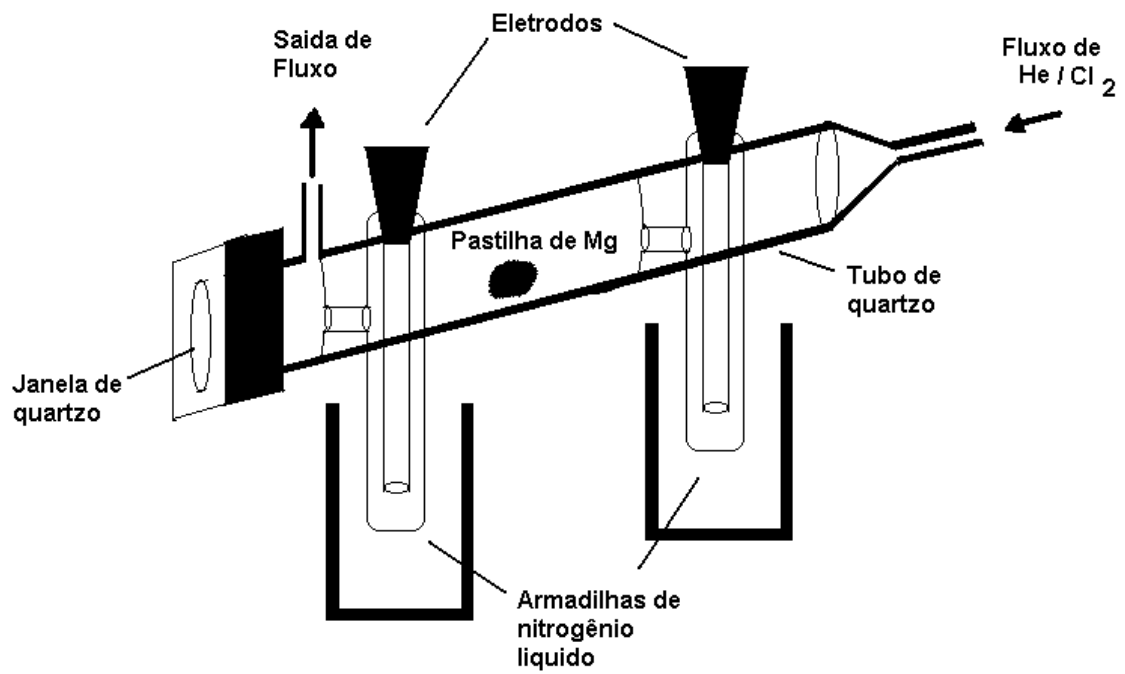


Figura 1.14: Fonte espectral de tubo de descarga tipo *Schüller*.

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos

No estudo das estruturas moleculares em geral, a espectroscopia ótica molecular cumpre um valioso papel e através desta que obtemos informações experimentais, tais como a geometria da molécula (comprimento das ligações) e os estados de energia. Tal desenvolvimento possui um significado especial no estudo de moléculas diatômicas, como por exemplo, a molécula de sódio lítio (NaLi) e os radicais de cloreto e fluoreto de magnésio (MgCl e MgF). No entanto, o espectro molecular está intimamente relacionado com os movimentos realizado pelas moléculas. Esses movimentos são estudados separadamente com o auxílio da aproximação de BORN-OPPENHEIMER, que será apresentado neste capítulo. Abordaremos também as simetrias e regras de seleção em moléculas diatômicas e, finalmente, estabeleceremos a expressão do Hamiltoniano e dos seu elemento de matriz em uma base conveniente.

2.1 A aproximação de Born-Oppenheimer

A descrição completa dos movimentos de uma molécula diatômica envolve diversos graus de liberdades os quais, em geral, apresentam múltiplos vínculos entre si. Sendo a molécula constituída de dois núcleos designados pelas letras A e B de massas M_A e M_B , cargas Z_A e Z_B , um número Z de elétrons de massa m , podemos escrever o Hamiltoniano total do sistema como:

$$H = H_0 + H_1 \quad (2.1)$$

onde:

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\alpha=1}^Z \nabla_{\alpha}^2 - \sum_A \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 + \frac{Z_A Z_B e^2}{|\bar{R}_A - \bar{R}_B|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\bar{r}_i - \bar{r}_j|} - \sum_{A,i} \frac{Z_A e^2}{|\bar{R}_A - \bar{r}_i|} \quad (2.2)$$

Os dois primeiros termos de H_0 na expressão 2.2 representam respectivamente, a energia cinética dos elétrons e dos núcleos sendo denotados por T_e e T_N os termos seguintes de H_0 representam o potencial de interação eletrostática entre todas as partículas carregadas do sistema e é denotado por V . O termo H_1 do hamiltoniano total do sistema representa todas as outras interações como spin-órbita e spin-rotação.

A primeira abordagem no sentido de encontrar solução do Hamiltoniano dado pela expressão 2.1 se traduz na aproximação de Born-Oppenheimer [9]. Nela o termo H_1 é desprezado e a função de onda do sistema é suposta como sendo o produto de duas partes, a nuclear¹, e a eletrônica, ou seja:

$$\Phi(r, R) = \psi_e(r, R) \chi_n(R). \quad (2.3)$$

Desta forma, a equação de Schrödinger do sistema pode ser escrita como duas equações separadas, uma para ψ_e e outra para χ_n :

$$H_e \psi_e = \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\alpha=1}^Z \nabla_{\alpha}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\bar{r}_i - \bar{r}_j|} - \sum_{A,i} \frac{Z_A e^2}{|\bar{R}_A - \bar{r}_i|} \right\} \psi_e = E_e(\bar{R}_{A,B}) \psi_e(\bar{R}_{A,B}) \quad (2.4)$$

$$H_n \chi_n = \left\{ - \sum_A \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 + \frac{Z_A Z_B e^2}{|\bar{R}_A - \bar{R}_B|} + E_e(\bar{R}_{A,B}) \right\} \chi_n = E_{total} \chi_n \quad (2.5)$$

¹o termo (nuclear) será sempre empregado com o sentido de (dos núcleos)

A aproximação de Born-Oppenheimer é justificada se considerarmos a diferença de velocidades relativas entre os núcleos e os elétrons. Dentro desta aproximação assumimos que coordenadas nucleares R são fixas para os elétrons, ou seja, que o potencial de interação coulombiana é a soma entre as diversas contribuições dos elétrons que se movem e dos núcleos estacionários. É claro que para diferentes valores de R teremos diferentes auto-valores de energia $E_e(\vec{R}_{A,B})$. Temos então que a quantidade E_e atua como um termo do potencial de interação nuclear no qual o movimento dos núcleos, que é muito mais lento que o movimento dos elétrons, é considerado. Em outras palavras, a energia potencial sob o qual os núcleos se movem é obtido, segundo a equação 2.5, pela simples adição da contribuição puramente eletrônica e do potencial de interação coulombiano nuclear.

2.1.1 O momento angular eletrônico

O movimento dos elétrons em um átomo dá-se sob a ação de um campo de força de simetria esférica. Como consequência o momento angular orbital eletrônico é uma constante de movimento (sendo os efeitos relativos ao spin eletrônico desprezíveis). Em uma molécula diatômica a simetria do campo sob o qual dá-se o movimento dos elétrons é reduzida à simetria axial sobre o eixo inter-nuclear e como consequência somente a projeção do momento angular orbital eletrônico sobre o eixo inter-nuclear é uma constante de movimento. A situação é análoga à de um átomo sob um campo elétrico intenso (que no caso da molécula diatômica é o campo eletrostático produzido pelos dois núcleos). Temos então que o momento angular orbital dos elétrons de uma molécula diatômica precessiona sobre o eixo inter-nuclear da molécula, como é ilustrado na figura 2.1. Assim sendo temos que Λ (projeção sobre o eixo inter-nuclear do momento angular eletrônico total L) é uma constante de movimento de modo que:

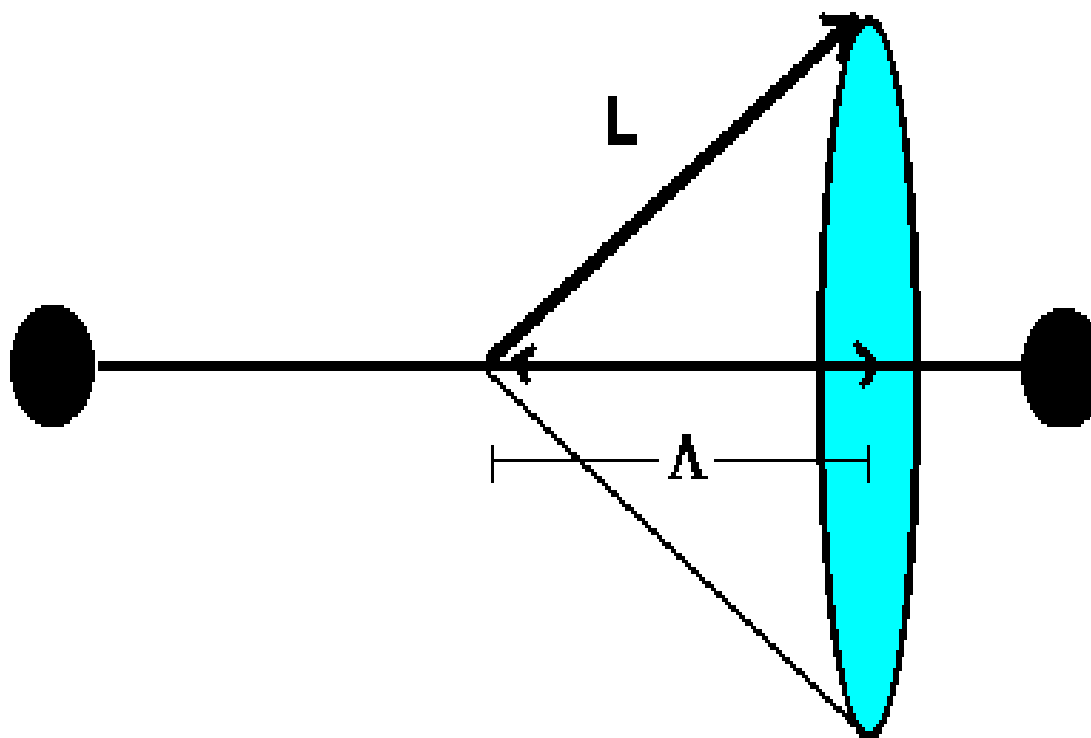


Figura 2.1: Precessão do momento angular eletrônico \mathbf{L} ao redor do eixo inter-nuclear.

$$L_z |L, \Lambda \rangle = \Lambda |L, \Lambda \rangle \quad (2.6)$$

$$H_e |L, \Lambda \rangle = E_{e,\Lambda}(\bar{R}_{A,B}) |L, \Lambda \rangle \quad (2.7)$$

onde $H_{e,\Lambda}$ é o Hamiltoniano dado pela equação 2.4. Sendo H_e invariante segundo uma rotação ao longo do plano inter-nuclear, temos que:

$$[H_e, \sigma] = 0 \quad (2.8)$$

onde σ é o operador de reflexão em relação a um plano que contenha o eixo inter-nuclear como veremos mais adiante, por outro lado:

$$[L_z, \sigma] = 2L_z\sigma \quad (2.9)$$

o que implica em:

$$H_e|L, -\Lambda \rangle = E_{e,\Lambda}(\bar{R}_{A,B})|L, -\Lambda \rangle. \quad (2.10)$$

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

- $|\Lambda| = 0$ (estado Σ)
- $|\Lambda| = 1$ (estado Π)
- $|\Lambda| = 2$ (estado Δ)

e assim sucessivamente.

2.1.2 O movimento nuclear na aproximação de Born-Oppenheimer

Na aproximação de Born-Oppenheimer abordamos primeiramente o problema eletrônico. Tendo este sido solucionado podemos então passar ao estudo do movimento nuclear, o que consiste, dentro da aproximação de Born-Oppenheimer, no estudo da equação 2.5, o qual pode ser escrita na forma:

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \left(\langle L, \Lambda | \mathbf{L}^2 | L, \Lambda \rangle - \frac{\partial}{\partial R} R^2 \frac{\partial}{\partial R} + \langle L, \Lambda | \mathbf{N}^2 | L, \Lambda \rangle - \Lambda^2 \right) + E_{e,\Lambda} - E_{total} \right\} \chi_n = 0 \quad (2.11)$$

onde L é o momento angular orbital da molécula. O primeiro termo da equação 2.11 atua sobre as coordenadas eletrônicas do sistema molecular, por outro

lado, os termos posteriores (a exceção de E_{total}) atuam diretamente sobre a distância inter-nuclear R. Assim sendo, temos que a função de onda pode ser escrita da forma:

$$\chi_n = \chi_{vib.} \cdot \chi_{rot.} \quad (2.12)$$

de modo que a equação 2.11 é reescrita como:

$$\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \langle L, \Lambda | \mathbf{N}^2 | L, \Lambda \rangle \chi_{rot.} = C \cdot \chi_{rot.} \quad (2.13)$$

e

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{2\mu R^2} \cdot \frac{\partial}{\partial R} R^2 \frac{\partial}{\partial R} + C + E'_{e,\Lambda} \right\} \chi_{vib.} = E_{total} \cdot \chi_{vib.} \quad (2.14)$$

onde:

$$E'_{e,\Lambda} = \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \left(\langle L, \Lambda | \mathbf{L}^2 | L, \Lambda \rangle - \Lambda^2 \right) + E_{e,\Lambda} \quad (2.15)$$

sendo C a constante de acoplamento.

Energia de rotação: O rotor rígido.

A solução da equação 2.13 nos fornece o valor da constante de acoplamento C, sendo esta a energia de rotação da molécula para um dado valor de N:

$$C = \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} N(N+1) = E_{rot.} \quad (2.16)$$

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

$$F(N) = \frac{E_{rot.}}{hc} = \frac{\hbar^2}{hc2\mu R^2} N(N+1) = BN(N+1) \quad (2.17)$$

sendo a constante B conhecida como *constante rotacional*. Esta solução é obtida a partir da aproximação do rotor rígido onde todos os movimentos de oscilação da molécula são desprezados.

Energia de vibração pura da molécula: O oscilador harmônico

Uma vez obtida a expressão de C podemos escrever a equação 2.14 na forma:

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{2\mu R^2} \cdot \left[\frac{\partial}{\partial R} R^2 \frac{\partial}{\partial R} + N(N+1) \right] + E'_{e(k,\Lambda)} \right\} \chi_{vib.} = E_{total} \cdot \chi_{vib.} \quad (2.18)$$

substituindo $\chi_{vib.}$ por $\epsilon_{vib.}/R$:

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{d^2}{dR^2} + \frac{N(N+1)}{R^2} \right] + E'_{e,\Lambda} \right\} \epsilon_{vib.} = E_{total} \cdot \epsilon_{vib.} \quad (2.19)$$

Podemos, a princípio, negligenciar a rotação da molécula colocando $N = 0$ e assim obtermos as soluções vibracionais puras. Neste caso temos que:

$$\left\{ \frac{d^2}{dR^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} E_{total} - E'_{e(k,\Lambda)} \right\} \epsilon_{vib.} = 0 \quad (2.20)$$

Definimos R_e como a distância inter-nuclear de equilíbrio. Em uma primeira abordagem consideramos as oscilações do sistema suficientemente pequenas de modo que $E'_{e,\Lambda}$ possa ser expandida em termos de R_e :

$$E'_{e,\Lambda} - U_0(R) \approx U_0(R_e) + \frac{1}{2} U_0''(R_e) [R - R_e]^2. \quad (2.21)$$

Estando $E'_{e,\Lambda}$ definido a menos de uma constante, podemos escrever a equação 2.20 como:

$$\left\{ \frac{d^2}{dR^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} E_{total} - U_0''(R_e) [R - R_e]^2 \right\} \epsilon_{vib.} = 0 \quad (2.22)$$

que é a equação do oscilador hamônico. Os auto valores de energia são dados por:

$$E(v) = \hbar \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (2.23)$$

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

Porém, na medida que R aumenta, temos que a aproximação de pequenas oscilações não é válida, sendo necessário o acréscimo de termos de mais alta ordem no potencial:

$$U_0(R) = U_0(R_e) + \frac{1}{2}U_0''(R_e)[R - R_e]^2 + \frac{1}{2}U_0'''(R_e)[R - R_e]^3 + \dots \quad (2.24)$$

Os auto valores de energia podem ser obtidos substituindo o potencial anarmônico dado por 2.24 na equação 2.19, desta forma temos que:

$$E = U_0(R_e) + \hbar\omega_e\left(v + \frac{1}{2}\right) - \hbar\omega_e x_e\left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \hbar\omega_e y_e\left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots \quad (2.25)$$

sendo os termos espectrais de energia de vibração pura (em cm^{-1}) dados por:

$$G(v) = \omega_e\left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e\left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e\left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots \quad (2.26)$$

2.1.3 $N \neq 0$: Rotor não rígido, o acoplamento vibração-rotação

Até o momento todos os cálculos foram feitos a partir da suposição de que os movimentos rotacionais e vibracionais são independentes. Tais movimentos são, entretanto, fortemente acoplados. O comportamento de uma molécula diatômica é melhor descrito por um rotor não rígido onde a distância internuclear cresce a medida que a energia rotacional aumenta.

Dentro da aproximação de Born-Oppenheimer, considerando os resultados obtidos nas seções precedentes, temos que os auto-valores de energia são dados por:

$$E = E_{elet.} + \hbar\omega_e\left(v + \frac{1}{2}\right) + \frac{\hbar^2}{2\mu R^2}N(N + 1) \quad (2.27)$$

onde $\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} = \hbar c B_e$. A partir da equação 2.20 pode-se deduzir que:

$$U(R) = E_{elet.} + \frac{1}{2}\mu\omega_e^2[R - R_e]^2 + \hbar c B_e N(N + 1) \quad (2.28)$$

Com a ajuda da teoria de perturbação [33] podemos calcular as correções relativas aos auto-valores de energia devido ao acoplamento rotação-vibração na equação 2.28. Desenvolvendo, a equação 2.28, em função de $[R-R_e]$, para os termos de rotação temos:

$$\begin{aligned}
 U(R) = & E_{elet.} + \frac{1}{2}\mu\omega_e^2[R - R_e]^2 - a[R - R_e]^3 + b[R - R_e]^4 \\
 & + \frac{\hbar^2}{2\mu R^2}N(N+1) - \frac{\hbar^2}{2\mu R^2}N(N+1)[R - R_e] \\
 & + \frac{\hbar^2}{2\mu R^2}N(N+1)[R - R_e]^2 + \dots
 \end{aligned} \tag{2.29}$$

A expressão dos auto-valores de energia pode ser obtida a partir das correções de ordem superior, de modo que:

$$\begin{aligned}
 E = & \hbar c(T_v + Bv + D_v) + \dots \\
 = & E_{elet.} + \hbar c\omega_e(v + \frac{1}{2}) - \hbar c\omega_e x_e(v + \frac{1}{2})^2 + \hbar c\omega_e y_e(v + \frac{1}{2})^3 + \dots \\
 & + \hbar c \left\{ B_e - \alpha_B(v + \frac{1}{2}) + \beta_B(v + \frac{1}{2})^2 + \dots \right\} N(N+1) \\
 & - \hbar c \left\{ D_e - \alpha_D(v + \frac{1}{2}) + \beta_D(v + \frac{1}{2})^2 + \dots \right\} [N(N+1)]^2 + \dots
 \end{aligned} \tag{2.30}$$

onde os termos espectrais são dados por $T = \frac{E}{\hbar c}$ e as constantes moleculares expressas em cm^{-1} .

Dunham [3] generalizou o problema para um potencial dado como uma expansão em série em função de $(R - R_e)$ em torno da distância de equilíbrio inter-nuclear R_e .² Ele mostrou que os termos de energias na expressão 2.30 também podiam ser descritos da seguinte forma:

$$T(v, J) = \sum_{i,j} Y_{i,j}(v + 1/2)^i [J(J + 1)]^j \tag{2.31}$$

²Para ser preciso, o potencial foi dado como $U(\epsilon) = \hbar c a_0 \epsilon (1 + a_1 \epsilon + a_2 \epsilon^2 + a_3 \epsilon^3 + \dots)$ onde $\epsilon = (R - R_e)/R_e$

onde o parâmetro $Y_{i,j}$ representa os chamados coeficientes de Dunham, que tem valores aproximados daqueles utilizados nas expansões de $F(J)$ e $G(v)$.

2.2 O spin eletrônico

Até o momento, o spin eletrônico foi negligenciado em todas as considerações feitas. De forma análoga aos sistemas atômicos, os spins individuais de cada elétron se combinam formando uma resultante \mathbf{S} , que é inteira ou semi-inteira segundo o número, par ou ímpar, de elétrons na molécula. A projeção de \mathbf{S} sobre o eixo inter-nuclear é denotado por Σ (não confundir com o número quântico Σ que designa o estado eletrônico com $\Lambda = 0$). Os valores permitidos para Σ são dados por [33]:

$$\Sigma = S, S - 1, S - 2, \dots, -S. \quad (2.32)$$

Sendo que o valor de Σ não é definido quando $\Lambda = 0$ [33].

A projeção do momento angular total de uma molécula diatômica é designada por Ω e é dada pela adição de Λ e Σ :

$$\Omega = |\Lambda + \Sigma|. \quad (2.33)$$

Para estados eletrônicos com $\Lambda \neq 0$ obtém-se $2S + 1$ valores de $\Lambda + \Sigma$ que correspondem a diferentes energias do estado molecular. Desta forma, um estado com $\Lambda \neq 0$ apresenta uma estrutura multiplete com $2S + 1$ componentes. Para estados eletrônicos com $\Lambda = 0$, não existe campo magnético na direção do eixo inter-nuclear (Σ não é definido e esta degenerescência não é levantada).

O spin eletrônico não altera a dupla degenerescência dos estados com $\Lambda = 0$. Cada componente é duplamente degenerada mesmo quando $\Omega = 0$ (sendo $\Lambda \neq 0$). Entretanto, quando $\Omega = 0$ temos que a degenerescência existe somente em primeira aproximação, assim observa-se então um pequeno desdobramento o

qual dá origem a dois estados.

2.3 Simetrias das funções de onda

Os elementos de simetria molecular nos permitem obter importantes resultados [35] tendo em vista que;

- As funções de onda devem ter a mesma simetria do Hamiltoniano total.
- As regras de seleção podem ser determinadas a partir das relações entre os elementos de simetria, não sendo necessário o cálculo, por muitas vezes de grande complexidade, das expressões integrais.

○ Hamiltoniano total

O Hamiltoniano total de um sistema, é invariante segundo uma rotação do conjunto de elementos de mesmo, obedece as seguintes equações:

$$[\mathbf{H}, \mathbf{J}^2] = 0 \quad (2.34)$$

$$[\mathbf{H}, \mathbf{J}_z] = 0 \quad (2.35)$$

onde $[\mathbf{A}, \mathbf{B}]$ representa o comutador entre os operadores A e B. \mathbf{J} é o momento angular total sendo \mathbf{J}_z sua projeção sobre o eixo O_z . Como $\mathbf{J}^2\Psi = J(J+1)\Psi$ e $\mathbf{J}_z\Psi = m_j\Psi$ [47] tem-se que J e m_j são os bons números quânticos da função de onda total Ψ .

Referenciais

No domínio da física molecular, dois referenciais são considerados habitualmente:

- Um referencial fixo, dito *do laboratório*, onde as coordenadas dos núcleos e dos elétrons são designadas por (X_N, Y_N, Z_N) e (X_i, Y_i, Z_i) , respectivamente.

- Um referencial móvel, ligado a molécula, dito *molecular*, onde a posição em relação ao referencial do laboratório é dada a partir dos ângulos de Euler (ϕ, θ, χ) , sendo a escolha de χ arbitrária, tomamos por convenção, $\chi = \pi/2$. As coordenadas dos núcleos e elétrons são designadas por (R, θ, ϕ) e por (x_i, y_i, z_i) , respectivamente.

A mudança de um referencial a outro se dá por intermédio da matriz de rotação (do referencial molecular para o do laboratório), dada por:

$$\begin{pmatrix} -\text{sen}\phi & -\text{cos}\phi\text{cos}\theta & \text{cos}\phi\text{sen}\theta \\ \text{cos}\phi & -\text{sen}\phi\text{cos}\theta & \text{sen}\phi\text{sen}\theta \\ 0 & \text{sen}\theta & \text{cos}\theta \end{pmatrix} \quad (2.36)$$

Os operadores de simetria

Os principais operadores de simetria de moléculas diatômicas são dados por:

- **I**: Operador de inversão de todas as coordenadas do sistema:

$$\mathbf{I}(X_N, Y_N, Z_N) = (-X_N, -Y_N, -Z_N)$$

$$\mathbf{I}(X_i, Y_i, Z_i) = (-X_i, -Y_i, -Z_i)$$

$$\mathbf{I}(R, \theta, \phi) = (R, \pi - \theta, \pi + \phi)$$

$$\mathbf{I}(x_i, y_i, z_i) = (x_i, -y_i, z_i)$$

- **P**: Operador de permutação dos núcleos:

$$\mathbf{P}(X_N, Y_N, Z_N) = (-X_N, -Y_N, -Z_N)$$

$$\mathbf{P}(X_i, Y_i, Z_i) = (X_i, Y_i, Z_i)$$

$$\mathbf{P}(R, \theta, \phi) = (R, \pi - \theta, \pi + \phi)$$

$$\mathbf{P}(x_i, y_i, z_i) = (-x_i, y_i, -z_i)$$

- $\sigma(x, y)$: Operador de reflexão em relação ao plano inter-nuclear no referencial molecular:

$$\sigma(\mathbf{x}, \mathbf{y})(x_i, y_i, z_i) = (x_i, -y_i, z_i)$$

i: Operador de inversão de coordenadas eletrônicas no referencial do laboratório:

$$\mathbf{i}(X_i, Y_i, Z_i) = (-X_i, -Y_i, -Z_i)$$

Tipos de simetria

As simetrias de um estado eletrônico de uma molécula diatômica são definidas com relação ao comportamento das funções de onda eletrônica, vibracional e rotacional sob a ação dos operadores de simetria. Faremos uma breve descrição dos diferentes tipos de simetria.

Paridade total Π

A paridade da função de onda total Ψ de uma molécula diatômica é definida segundo o comportamento da mesma em relação a uma inversão **I** de todas as coordenadas do sistema:

se $\mathbf{I} \Psi = + \Psi$, então o estado é dito par:

se $\mathbf{I} \Psi = - \Psi$, então o estado é dito ímpar:

Simetria **s, a**

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

Paridade **e, f**

A simetria (**e**), (**f**) foi definida por Brown *et al.* [36] e caracteriza a paridade dos níveis rotacionais em relação á paridade total Π da função de onda. Quando o número quântico rotacional J é inteiro, o nível rotacional é do tipo (**e**) se $\Pi = (-1)^J$ e (**f**) se $\Pi = -(-1)^J$. Sendo J semi-inteiro o nível rotacional é do tipo (**e**) se $\Pi = (-1)^{J-1/2}$ e (**f**) se $\Pi = -(-1)^{J-1/2}$.

Paridade de Krönig **+, -**

Esta simetria é definida unicamente para estados $\Sigma(\Lambda = 0)$ e é caracterizada pelo comportamento da função de onda eletrônica ψ_e segundo uma reflexão

dada por σ_V , em relação ao plano inter-nuclear.

Se ψ_e muda de sinal o estado é denotado por Σ^- .

Se ψ_e não muda de sinal o estado é denotado por Σ^+ .

Simetria gerade e ungerade

Esta simetria é exclusiva a 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 $i\psi_e = +\psi_e$ o estado é dito (**g**), ou seja gerade.

Se $i\psi_e = -\psi_e$ o estado é dito (**u**), ou seja ungerade.

Designação de estados eletrônicos

A quantidade $2S + 1$ é conhecida como multiplicidade (mesmo no caso de estados com $\Lambda = 0$), e os estados eletrônicos são designados da forma:

$$^{2S+1}\Lambda_{g,u}^{\pm} \quad (2.37)$$

onde 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 eletrônico excitado em energia, B é o segundo, assim sucessivamente, sendo que o estado eletrônico fundamental é designado pela letra X.

2.3.1 Regras de seleção

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

- **Regras de seleção relativas à função de onda total**

Paridade Π : somente os níveis de paridade oposta podem estar ligados por uma transição dipolar elétrica;

$$+ \leftrightarrow -$$

s, a: no caso de moléculas diatômicas homonucleares, as transições só são permitidas entre estados de mesma simetria;

$$s \leftrightarrow s$$

$$a \leftrightarrow a$$

• **Regras de seleção relativas à função de onda eletrônica**

g, u: no caso de moléculas diatômicas homonucleares, as transições só são permitidas entre estados de simetria inversa;

$$g \leftrightarrow u$$

$$u \leftrightarrow g$$

Paridade de Krönig: As transições dipolares elétricas são permitidas somente entre estados Σ de mesma paridade;

$$\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+$$

$$\Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-$$

• **Regras de seleção relativas ao movimento angular total**

Três ramos são formados a partir da regra de seleção, relativas a transições dipolares elétricas, sobre o momento angular total;

$\Delta J = 0, \pm 1$, de modo que transições com:

$\Delta J = -1$ correspondem ao ramo P

$\Delta J = 0$ correspondem ao ramo Q

$\Delta J = 1$ correspondem ao ramo R

onde J é o auto-valor relativo ao operador momento angular total.

2.3.2 Os fatores de Franck-Condon

Uma transição eletrônica implica em uma modificação na distribuição de cargas elétricas da molécula e como conseqüência temos uma variação no movimento vibracional dos núcleos.

O princípio de Franck-Condon [37, 38] descreve formalmente este fenômeno e, de uma forma geral, pode ser escrito como:

A transição eletrônica acontece em um intervalo de tempo inferior ao intervalo de tempo necessário para uma mudança do movimento nuclear, assim sendo, temos que os núcleos guardam as mesmas posições e velocidades imediatamente após a transição eletrônica.

A intensidade de uma transição entre dois estados eletrônicos depende do valor do momento de dipolo $\langle e'v' | \mu | e''v'' \rangle$, onde $|e'v'\rangle$ representa a autofunção do nível vibracional do estado eletrônico superior, $|e''v''\rangle$ representa a autofunção do nível vibracional do estado eletrônico inferior e μ o momento dipolar da molécula. Em uma molécula, o valor do momento de dipolo está ligado às posições r_i dos elétrons, e as posições R_j e das cargas Z_j dos núcleos. De forma que pode-se escrever o momento de dipolo total como:

$$\mu = -e \sum_i r_i + e \sum_j Z_j R_j = \mu_e + \mu_N \quad (2.38)$$

A função de onda correspondente ao estado $|ev\rangle$ é dada em termos da equação 2.3 $\psi_e(r, R)\chi_n(R)$ onde r e R representam, respectivamente, as coordenadas eletrônicas e nucleares. Sabemos ainda que função de onda puramente eletrônica $\psi_e(r, R)$ depende parametricamente de R . O momento de dipolo da transição pode ser calculado substituindo μ e $|ev\rangle$ pelas expressões explícitas;

$$\begin{aligned} \langle e'v' | \mu | e''v'' \rangle &= \int \psi_{e'}^*(r, R) \chi_{n'}^*(R) (\mu_e + \mu_N) \psi_{e''}(r, R) \chi_{n''}(R) d\tau_e d\tau_N \\ &= \int \chi_{n'}^*(R) \left\{ \int \psi_{e'}^*(r, R) \mu_e \psi_{e''}(r, R) d\tau_e \right\} \chi_{n''}(R) d\tau_N + \end{aligned}$$

$$+ \int \chi_{n'}^*(R) \left\{ \int \psi_{e'}^*(r, R) \mu_N \psi_{e''}(r, R) d\tau_e \right\} \chi_{n''}(R) d\tau_N \quad (2.39)$$

Considerando que μ_N não depende das coordenadas eletrônicas, temos que o segundo termo de 2.39 pode ser escrito na forma:

$$\begin{aligned} & \int \chi_{n'}^*(R) \left\{ \int \psi_{e'}^*(r, R) \mu_N \psi_{e''}(r, R) d\tau_e \right\} \chi_{n''}(R) d\tau_N \\ &= \int \chi_{n'}^*(R) \mu_N \left\{ \int \psi_{e'}^*(r, R) \psi_{e''}(r, R) d\tau_e \right\} \chi_{n''}(R) d\tau_N \end{aligned} \quad (2.40)$$

Sendo as funções ortogonais temos que a integral, dada pela equação 2.40, é nula, assim:

$$\langle e'v' | \mu | e''v'' \rangle = \int \chi_{n'}^*(R) \left\{ \int \psi_{e'}^*(r, R) \mu_e \psi_{e''}(r, R) d\tau_e \right\} \chi_{n''}(R) d\tau_N \quad (2.41)$$

que pode ser escrita na forma:

$$\langle e'v' | \mu | e''v'' \rangle = \int \chi_{n'}^*(R) \chi_{n''}(R) d\tau_N \int \psi_{e'}^*(r, R) \mu_e \psi_{e''}(r, R) d\tau_e \quad (2.42)$$

A segunda integral é o momento de transição eletrônica $\mu_{e'e''}$ (seu quadrado é proporcional a probabilidade de transição eletrônica). Como as funções de onda eletrônicas dependem parametricamente da distância inter-nuclear R temos que $\mu_{e'e''}$ dependerá também de R. A aproximação de Franck-Condon está baseada na suposição de que a variação de $\mu_{e'e''}$ acontece de forma lenta, em relação a variação de R. Conseqüentemente o valor de $\mu_{e'e''}$ pode ser substituído por uma constante $\bar{\mu}_{e'e''}$. Assim, temos que o momento dipolar de transição total é dado por:

$$\langle e'v' | \mu | e''v'' \rangle = \bar{\mu}_{e'e''} \int \chi_{n'}^*(R) \chi_{n''}(R) d\tau_N = \bar{\mu}_{e'e''} S_{v'v''} \quad (2.43)$$

onde $S_{v'v''}$ é a integral de recombrimento entre os dois estados vibracionais implicados na transição. A intensidade luminosa da transição é proporcional ao quadrado do momento de dipolar, ou seja:

$$I \approx \bar{\mu}_{e'e''}^2 S_{v'v''}^2 \quad (2.44)$$

onde $S_{v'v''}^2$ é o fator de Franck-Condon para os níveis vibracionais cujos números quânticos correspondentes são v' e v'' .

2.3.3 O Hamiltoniano molecular

A expressão final do Hamiltoniano molecular engloba as contribuições eletrônicas, ro-vibracionais e de estrutura fina, a qual expressa as interações dos momentos magnéticos e elétricos quadripolares nucleares com o spin eletrônico da molécula. Em geral a contribuição fina é de menor intensidade que as outras e raramente pode ser resolvida em espectroscopia ótica (sendo normalmente mascarada pelo efeito Doppler). Passaremos a considerar no Hamiltoniano total H_{total} , a seguir, as diferentes contribuições, negligenciando, porém a estrutura fina, ou seja:

$$H_{total} = H_{elet.} + H_{vib.} + H_{rot.} + H_{ef} \quad (2.45)$$

onde H_{ef} é a parcela do Hamiltoniano que expressa as interações dos momentos magnéticos dos elétrons com o momento angular total da molécula:

$$H_{ef} = H_{s-o} + H_{s-s} + H_{s-rot} \quad (2.46)$$

sendo H_{s-o} a parcela do Hamiltoniano relativa à interação entre o spin eletrônico e o momento angular orbital, H_{s-s} a parcela do Hamiltoniano relativa à interação entre momento magnético dos elétrons, H_{s-rot} a parcela do Hamiltoniano relativa à interação entre o spin eletrônico e o momento angular nuclear de rotação.

Momento angulares de uma molécula diatômica

Os diferentes momentos angulares (com suas respectivas notações) que intervêm em uma molécula diatômica, assim como seus auto-valores e as respectivas projeções sobre o eixo inter-nuclear, estão listados na tabela 2.1 [47], onde temos:

$\mathbf{L} = \sum l_i$ é o momento orbital dos elétrons,

$\mathbf{S} = \sum s_i$ é o momento associado ao spin eletrônico,

\mathbf{R} é o momento associado à rotação dos núcleos e \mathbf{J} é o momento angular total. Os momentos angulares descritos acima obedecem as seguintes relações de comutação:

Tabela 2.1: Momentos angulares de molécula diatômica

<i>momento angular</i>	<i>operador</i>	<i>auto-valor</i>	<i>projeção em relação ao eixo inter-nuclear</i>
<i>orbital eletrônico</i>	\mathbf{L}	L	Λ
<i>spin eletrônico</i>	\mathbf{S}	S	Σ
<i>nuclear de rotação</i>	\mathbf{R}	R	zero
<i>total sem spin</i>	$\mathbf{N}=\mathbf{R}+\mathbf{L}$	N	Λ
<i>total</i>	$\mathbf{J} = \mathbf{R} + \mathbf{L} + \mathbf{S}$	J	$\Omega = \Lambda + \Sigma$

$$[A_x, A_y] = iA_z$$

$$[A_y, A_z] = iA_x$$

$$[A_z, A_x] = iA_y$$

onde x, y, z são coordenadas relativas ao referencial molecular.

Os auto valores de A^2 e A_z são dados por:

$$\begin{aligned} A^2|A\alpha\rangle &= A(A+1)|A\alpha\rangle \\ A_z|A\alpha\rangle &= \alpha|A\alpha\rangle \end{aligned} \quad (2.47)$$

onde A e α são os auto-valores de A^2 e A_z , sendo A_z a projeção de \mathbf{A} sobre o eixo inter-nuclear. A auto-função $|A\alpha\rangle$ é comum aos operadores A^2 e A_z .

No lugar de utilizar os operadores A_x e A_y introduzimos, por comodidade, as combinações lineares A^\pm :

$$A^\pm = A_x \pm iA_y \quad (2.48)$$

cuja atuação sobre as auto-funções $|A\alpha\rangle$ é tal que:

$$\mathbf{A}^{\pm} = \sqrt{A(A+1) - \alpha(\alpha \pm 1)} |A\alpha \pm 1\rangle \quad (2.49)$$

2.3.4 Os casos de Hund

Ao considerarmos o spin eletrônico devemos redefinir a base de auto-funções, agora fora da aproximação de Born-Oppenheimer, em função dos diferentes tipos de acoplamentos entre momentos angulares da molécula. Os *casos de Hund* são casos limites de acoplamentos entre os distintos momentos angulares da molécula e podem ser definidos a partir de duas considerações principais; o conjunto de bons números quânticos e a expressão do Hamiltoniano de rotação. Os quatro principais tipos de casos de *Hund*, de acordo com Herzberg [33], serão apresentados a seguir.

Caso (a) de Hund

Dentro deste caso limite temos que o momento orbital \mathbf{L} e o momento de spin eletrônico \mathbf{S} estão fracamente acoplados entre si e fortemente acoplados ao eixo inter-nuclear. A projeção do momento angular sobre o eixo inter-nuclear, 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 2.2(a). Os bons números quânticos são Ω , Λ , Σ e S , sendo as auto-funções definidas como o produto de uma parcela relativa ao momento orbital $|\Lambda\rangle$, uma parcela relativa ao spin eletrônico $|S\Sigma\rangle$, uma parcela vibracional $|v\rangle$ e uma parcela rotacional $|J\Omega M\rangle$:

$$|\psi(n^{2S+1}\Lambda_{\Omega}); vJM\rangle = |nJS\Omega\Lambda\Sigma\rangle \quad (2.50)$$

onde n representa os diferentes índices restantes (vibracional, configuração eletrônica).

Os níveis de energia associados a H_e formam $2S+1$ sub-estados com $\Omega = |\Lambda - S|, |\Lambda - (S + 1)|, \dots, |\Lambda + S|$ formando a estrutura fina do estado considerado.

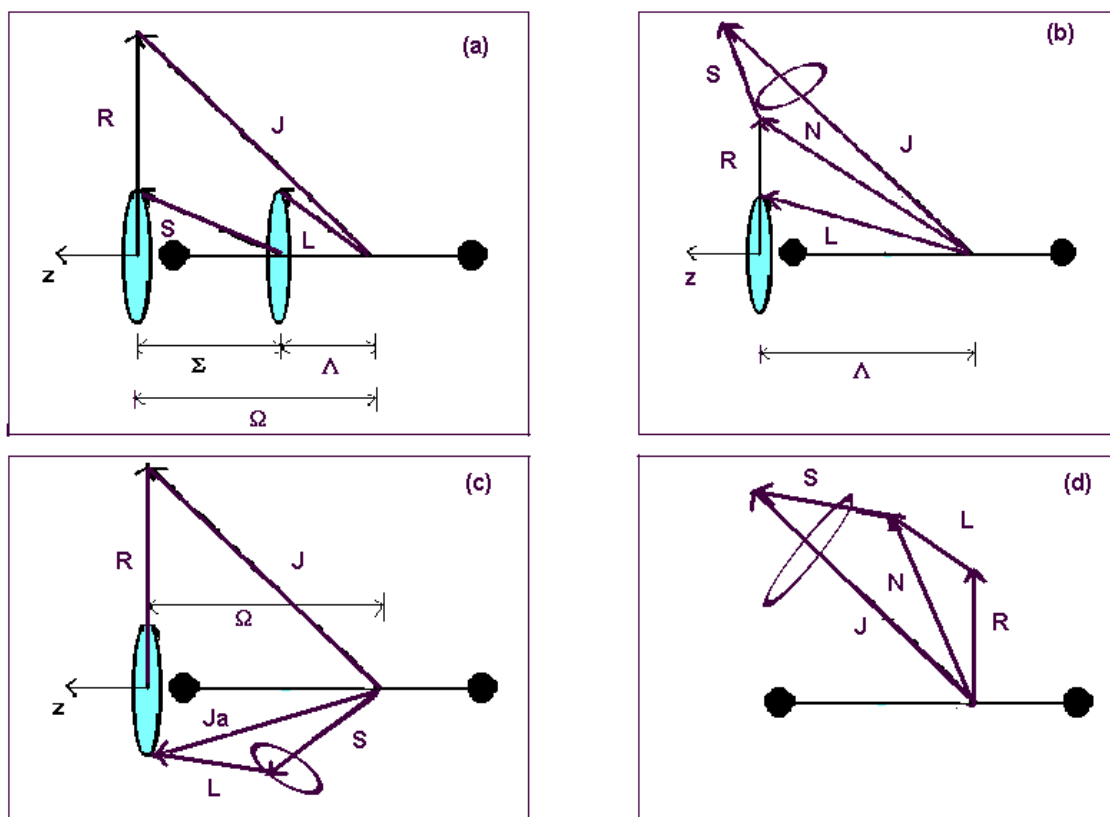


Figura 2.2: Ilustração dos principais casos de Hund.

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 a energia rotacional.

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 \mathbf{S} está fracamente associado ao eixo internuclear. A projeção Λ do momento orbital eletrônico \mathbf{L} está acoplada com o momento nuclear \mathbf{R} formando o momento angular sem spin \mathbf{N} que se acopla, finalmente, com \mathbf{S} , formando \mathbf{J} , como ilustra a figura 2.2(b). O número quântico Ω não pode mais ser definido e a base das auto-funções é definida como $|nJSRv\rangle$,

sendo desacoplado do eixo inter-nuclear e pode ser tratado a parte de modo que: $|nJSRv\rangle = |nJR\rangle |v\rangle |S\rangle$

Caso (c) de Hund

O caso (c) de Hund se aplica a moléculas onde a parcela de energia decorrente da interação spin-órbita é bem maior que 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. \mathbf{L} e \mathbf{S} se acoplam formando \mathbf{J}_e que precessiona em torno do eixo inter-nuclear definindo assim a projeção Ω do momento eletrônico total. A interação do momento nuclear rotacional \mathbf{R} com Ω define o momento angular total \mathbf{J} , como ilustra a figura 2.2(c). Os números quânticos Λ e Σ não são aqui definidos e a base de auto-funções é dada por $|nJ\Omega v\rangle$.

Caso (d) 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 \mathbf{L} e o nuclear rotacional \mathbf{R} são fortemente acoplados. A resultante \mathbf{N} e o momento de spin \mathbf{S} se acoplam formando \mathbf{J} , como ilustra a figura 2.2(d), a base de auto-funções é dada por $|NSJv\rangle$.

2.3.5 A transformação de Wang

O Hamiltoniano total é invariante a uma reflexão com relação a um plano que contém o eixo inter-nuclear, em outras palavras, H_{total} comuta com σ e existe um conjunto de auto-funções comum a H_{total} e a σ . A base proposta por Wang [47] é uma base de funções pares ou ímpares em relação ao operador σ . Tais funções são combinações lineares de funções de onda do caso (a) de Hund e estão em concordância com a converção de simetria definida por Brown *et al.* [36]:

$$|\Psi_p^{e,f}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|\Lambda S \Sigma J M \Omega \rangle \pm |-\Lambda S - \Sigma J M - \Omega \rangle] \quad (2.51)$$

sendo $|\Psi_p^{e,f}\rangle$ a chamada base simetrizada de Wang.

A transformação de Wang se revela um instrumento de grande interesse no cálculo das interações entre diferentes estados eletrônicos. Tal problema é simplificado pois a matriz do Hamiltoniano se decompõe em dois blocos (um e e outro f).

2.3.6 Os elementos de matriz do Hamiltoniano

O Hamiltoniano total de uma molécula é representado por uma matriz que, dentro de uma base apropriada, apresentará a forma bloco diagonal na aproximação de Born-Oppenheimer. Cada bloco corresponde a um nível eletrônico, vibracional e rotacional. As interações entre os diferentes movimentos eletrônicos e nucleares, negligenciados na aproximação de Born-Oppenheimer, são expressas em termos não diagonais que conectam estados vibracionais e eletrônicos. Estes elementos são de fraca magnitude sendo, porém, de imprescindível importância no correto estudo de uma molécula.

No caso dos radicais de (MgF e MgCl) foram observados transições envolvendo os estados eletrônicos $^2\Sigma$ e $^2\Pi$. Discutiremos a seguir a expressão do Hamiltoniano desses estados. O acoplamento do momento angular e do estado eletrônico $^2\Pi$ é representado em termos da base do caso (a) de Hund. As funções de base são auto-funções de J^2 , S^2 , J_z , S_z e L_z e os níveis de energia são caracterizados pelos números quânticos ν e J , além da paridade e e f . No estado eletrônico $^2\Sigma$, temos $\Lambda = 0$ e $S \neq 0$, logo, não podemos representar as auto-funções dos diferentes estados $^2\Sigma$ estudados em termos da base do caso (a) de Hund, sendo a base do caso (b) a que melhor representa o acoplamento entre os momentos angulares N e S .

2.3.7 Os elementos de matriz de $H_{elet.}$ e H_v do estado ${}^2\Sigma$

Os termos relativos a $H_{elet.}$ e H_v formam a parte mais importante dos elementos diagonais da matriz do Hamiltoniano. No caso (b) de Hund temos que:

$$T_v = \langle nJSN\Lambda | H_{elet.} + H_v | nJSN\Lambda \rangle . \quad (2.52)$$

Os elementos de matriz de $H_{rot.}$ e a interação spin- rotação

A parcela rotacional do Hamiltoniano dos estados ${}^2\Sigma$, o qual é obtido do caso (b) de Hund, pode ser calculado de forma simples. Tendo em vista que em estados ${}^{2S+1}\Sigma$ temos $\mathbf{L} = 0$ e que, desta forma $\mathbf{N} = \mathbf{R}$, obtém-se que $H_{rot.}$ possui somente elementos diagonais dados por:

$$H_{rot.} = B_v N(N + 1) \quad (2.53)$$

onde B_v é a constante rotacional para um dado valor do número quântico de vibração. Cada valor de N possui degenerescência $(2S+1)$ com J variando de $N-S \leq J \leq N+S$. No caso dos estados ${}^2\Sigma$ cada valor de N é duplamente degenerado com J assumindo os valores $N - 1/2$ e $N + 1/2$. Tal degenerescência é levada pelo termo relativo à interação spin-rotação:

$$H_{s-rot.} = \gamma N \cdot S \quad (2.54)$$

o qual possui (no caso (b) de Hund) somente elementos diagonais de matriz pois:

$$N \cdot S = \frac{1}{2}(\mathbf{J}^2 - \mathbf{N}^2 - \mathbf{S}^2). \quad (2.55)$$

Desta forma, a expressão de energia das duas componetes F_1 e F_2 dos estados Σ assume a forma:

$$E_{F_1} = B_v N(N + 1) - \frac{\gamma}{2}(N + 1) \quad (2.56)$$

quando $J = N + 1/2$, e

$$E_{F_2} = B_v N(N + 1) + \frac{\gamma}{2}(N) \quad (2.57)$$

quando $J = N - 1/2$.

2.3.8 Os elementos de matriz de $H_{elet.}$ e H_v do estado ${}^2\Pi$

De forma análoga ao caso (b) de Hund, os termos relativos a $H_{elet.}$ e H_v formam a parte mais importante dos elementos diagonais da matriz do Hamiltoniano.

$$\langle nJS\Omega\Lambda\Sigma | H_{elet.} + H_v | nJS\Omega\Lambda\Sigma \rangle = T_v. \quad (2.58)$$

Os elementos de matriz de H_{ef}

Trataremos agora os termos da parcela de estrutura fina do Hamiltoniano, negligenciaremos a interação entre os momentos magnéticos dos elétrons pois a magnitude deste termo é muito pequena. O acoplamento spin-rotação pode ser negligenciado pois estamos considerando o Hamiltoniano do estado eletrônico ${}^2\Pi$ que aqui estudaremos na base do caso (a) de Hund.

Os termos decorrentes da interação spin-órbita são, do ponto de vista energético, os termos de maior magnitude após a parcela eletrônica-vibracional no caso (a) de Hund. Calcularemos os elementos de matriz relativos ao caso (a) de Hund pois os estados eletrônicos ${}^2\Sigma$, descritos em termos do caso (b) possuem $\mathbf{L} = 0$ e conseqüentemente a interação spin-órbita é nula. As parcelas relativas a H_{ef} são conseqüência de interações microscópicas complexas sendo representadas, em geral, de forma fenomenológica [39, 40, 41]. O Hamiltoniano decorrente da interação spin-órbita é dado por:

$$H_{s-o} = A(r)\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = A(r)[L_z S_z + \frac{1}{2}(L^+ S^- + L^- S^+)] \quad (2.59)$$

de modo que os elementos diagonais de H_{s-o} são dados por:

$$\langle nJS\Omega\Lambda\Sigma|A(r)L_zS_z|nJS\Omega\Lambda\Sigma \rangle = A_v\Lambda\Sigma \quad (2.60)$$

onde $A_v = \langle n|A(r)|n \rangle$ é dito constate spin-órbita para um determinado valor do número quântico de vibração. Os elementos não-diagonais conectam por intermédio de $L^+S^- + L^-S^+$, estados com $\Delta\Lambda = -\Delta\Sigma$ e $\Delta\Omega = -\Delta S = 0$, logo:

$$\langle nJS\Omega\Lambda\Sigma|A(r)\frac{1}{2}(L^+S^- + L^-S^+)|nJS\Omega\Lambda \mp \Sigma\pm \rangle \quad (2.61)$$

representam os elementos não diagonais da matriz.

Os elementos de matriz de $H_{rot.}$

A expressão da parcela do Hamiltoniano relativa ao movimento de rotação é dada por:

$$H_{rot.} = B(R) \cdot |\mathbf{R}|^2 = B(R) \cdot (R_x^2 + R_y^2 + R_z^2) \quad (2.62)$$

onde $B(R) = \frac{\hbar}{4\pi\mu R^2}$ é a parte radial do operador associado a energia de rotação e R é a distância inter-nuclear. Sendo o eixo z confundido com o eixo inter-nuclear temos que a projeção R_z^2 é nula.

Conhecendo a relação entre o momento angular \mathbf{J} e \mathbf{R} , \mathbf{L} , \mathbf{S} , e ainda escrevendo os operadores na forma A^\pm , obtém-se a parcela rotacional do Hamiltoniano $H_{rot.}$ na forma:

$$H_{rot.} = B(R) \cdot (\mathbf{J}^2 - J_z^2 + \mathbf{L}^2 - L_z^2 + \mathbf{S}^2 - S_z^2 + L^+S^- + L^-S^+ - J^+S^- - J^-S^+ - J^+L^- - J^-L^+). \quad (2.63)$$

Os elementos diagonais de $H_{rot.}$ são dados por:

$$\langle nJS\Omega\Lambda\Sigma|\mathbf{J}^2 - J_z^2 + \mathbf{S}^2 - S_z^2|nJS\Omega\Lambda\Sigma \rangle = B_v[J(J+1) - \Omega^2 + S(S+1) - \Sigma^2] \quad (2.64)$$

onde $B_v = \langle n|B(R)|n \rangle$. O termo $B(R)(\mathbf{L}^2 - L_z^2)$, que provém da decomposição do operador \mathbf{R}^2 do momento angular nuclear, é independente da rotação e o ope-

rador L^2 não possui auto-valores na base do caso (a) de Hund e por convenção [47], a parcela $B(R)(L^2 - L_z^2)$ é incluída dentro do termo diagonal T_v .

Os elementos não-diagonais de $H_{rot.}$ traduzem as interações entre estados vizinhos e são dados por:

$$\begin{aligned}
& \langle nJS\Omega\Lambda\Sigma|B(r)(L^+S^- + L^-S^+ - J^+S^- - J^-S^+ - J^+L^- - J^-L^+)|nJS'\Omega'\Lambda'\Sigma' \rangle \\
& = \langle nJS\Omega\Lambda\Sigma|B(r)(L^+S^- + L^-S^+)|nJS'\Omega\Lambda \mp 1\Sigma \pm 1 \rangle \\
& - \langle nJS\Omega\Lambda\Sigma|B(r)(J^+S^- - J^-S^+)|nJS'\Omega \mp 1\Lambda\Sigma \pm 1 \rangle \\
& - \langle nJS\Omega\Lambda\Sigma|B(r)(J^+L^- - J^-L^+)|nJS'\Omega \mp 1\Lambda \mp 1\Sigma \rangle \\
& = \sqrt{S(S+1) - \Sigma(\Sigma+1)} \langle nJS\Omega\Lambda\Sigma|B(r)(L^\pm)|nJS'\Omega\Lambda \mp 1\Sigma \rangle \\
& - B_v \sqrt{J(J+1) - \Omega(\Omega \pm 1)} \sqrt{S(S+1) - \Sigma(\Sigma \pm 1)} \\
& - \sqrt{J(J+1) - \Omega(\Omega \pm 1)} \langle nJS\Omega\Lambda\Sigma|B(r)(L^\pm)|nJS'\Omega\Lambda \mp 1\Sigma \rangle
\end{aligned} \tag{2.65}$$

Distorção centrífuga (transformação global)

Ao considerarmos o spin eletrônico, devemos tratar a distorção centrífuga incluindo de forma simultânea os Hamiltonianos $H_{rot.}$ e H_{s-o} . O cálculo de perturbação de terceira ordem de $H_{rot.} + H_{s-o}$ nos conduz aos seguintes elementos de matrizes (Zare *et al.* [42]):

$$\begin{aligned}
& \langle nJS\Omega\Lambda\Sigma|H_{rot.} + H_{s-o}|nJS\Omega\Lambda\Sigma \rangle \\
& = -D_v[f_1^2(\Omega, \Sigma) + f_2(\Omega, \Sigma) + f_3(\Omega, \Sigma)] \\
& + H_v[f_1^3(\Omega, \Sigma) + 2f_1(\Omega, \Sigma)(f_2(\Omega, \Sigma) + f_3(\Omega, \Sigma)) \\
& f_1(\Omega + 1, \Sigma + 1)(f_2(\Omega, \Sigma) + f_1(\Omega - 1, \Sigma - 1)f_3(\Omega, \Sigma))] \\
& + a_{D_v}\Lambda^2\Sigma^2 + A_{D_v}\Lambda\Sigma f_1(\Omega, \Sigma)
\end{aligned} \tag{2.66}$$

$$\begin{aligned}
& \langle nJS\Omega\Lambda\Sigma|H_{rot.} + H_{s-o}|nJS\Omega\Lambda\Sigma \pm 1 \rangle \\
& = -D_v[f_4(\Omega, \Sigma)[f_1(\Omega, \Sigma) + f_1(\Omega \pm 1, \Sigma \pm 1)] \\
& + H_v[f_4(\Omega, \Sigma)[f_1^2(\Omega, \Sigma) + (f_1(\Omega, \Sigma)f_1(\Omega \pm 1, \Sigma \pm 1)) \\
& + f_1^2(\Omega \pm 1, \Sigma \pm 1) + f_4(\Omega + 1, \Sigma + 1)(1 + f_4(\Omega, \Sigma))] \\
& + A_{D_v}\Lambda(\Sigma \pm 1/2)f_4(\Omega, \Sigma)
\end{aligned} \tag{2.67}$$

$$\begin{aligned}
& \langle nJS\Omega\Lambda\Sigma|H_{rot.} + H_{s-o}|nJS\Omega\Lambda\Sigma \pm 2 \rangle \\
& = -D_v f_4(\Omega, \Sigma) f_4(\Omega \pm 1, \Sigma \pm 1) \\
& + H_v f_4(\Omega, \Sigma) f_4(\Omega \pm 1, \Sigma \pm 1) [f_1(\Omega, \Sigma) f_1(\Omega \pm 1, \Sigma \pm 1) \\
& + f_1^2(\Omega \pm 2, \Sigma \pm 2)]
\end{aligned} \tag{2.68}$$

$$\begin{aligned}
& \langle nJS\Omega\Lambda\Sigma|H_{rot.} + H_{s-o}|nJS\Omega\Lambda\Sigma \pm 3 \rangle \\
& = H_v f_4(\Omega, \Sigma) f_4(\Omega \pm 1, \Sigma \pm 1) f_4(\Omega \pm 2, \Sigma \pm 2)
\end{aligned} \tag{2.69}$$

onde a_{D_v} e A_{D_v} são os parâmetros de distorção centrífuga e f_1, f_2, f_3, f_4 são funções dos números quânticos definidos da seguinte maneira:

$$f_1(\Omega, \Sigma) = J(J+1) - \Omega^2 + S(S+1) - \Sigma^2 \quad (2.70)$$

$$f_2(\Omega, \Sigma) = [J(J+1) - \Omega(\Omega+1)][S(S+1) - \Sigma(\Sigma+1)] \quad (2.71)$$

$$f_3(\Omega, \Sigma) = [J(J+1) - \Omega(\Omega-1)][S(S+1) - \Sigma(\Sigma-1)] \quad (2.72)$$

$$f_4(\Omega, \Sigma) = \sqrt{J(J+1) - \Omega(\Omega-1)}\sqrt{S(S+1) - \Sigma(\Sigma-1)} \quad (2.73)$$

2.3.9 O desdobramento tipo Λ

Um nível ro-vibracional de energia de um dado estado eletrônico é descrito em termos da base do caso (a) de Hund por $|nJS\Omega\Lambda\Sigma\rangle$. Tal nível de energia será representado de forma equivalente por $|nJS - \Omega - \Lambda - \Sigma\rangle$. Em conseqüência da indiscernibilidade entre estados com projeção $\pm\Omega$, do momento angular total sobre o eixo inter-nuclear, existe uma degenerescência do nível de energia relativo a estes estados. A ambigüidade de sinal de Ω é decorrente da invariância do Hamiltoniano dada uma reflexão em relação ao eixo inter-nuclear e a mesma é levantada pela interação entre estados eletrônicos vizinhos dando origem a estados e e f , separados por um espaçamento de energia conhecido como desdobramento tipo Λ . O cálculo dessas interações dá-se via teoria de perturbação de segunda ordem [47] e implica em termos adicionais no Hamiltoniano relativos à parâmetros que são designados por o, p, q . O desdobramento tipo Λ foi observado em espectros de algumas moléculas diatômicas, particularmente em estado eletrônico Π .

O desdobramento tipo Λ nos estados eletrônicos ${}^2\Pi$

O desdobramento tipo Λ no caso do estado eletrônico ${}^2\Pi$ é consequência da interação entre estados eletrônicos ${}^2\Pi$ e ${}^2\Sigma^\pm$. A descrição desta interação no caso de estados ${}^2\Pi$, envolve três parâmetros [76]:

$$o_v = \sum_{n'v'} \frac{|\langle n^2\Pi v | \frac{1}{2}A(R)L_+ | n'^2\Sigma^\pm v' \rangle|^2}{E_{nv} - E_{nv'}} \quad (2.74)$$

$$p_v = 4 \sum_{n'v'} \frac{\langle n^2\Pi v | \frac{1}{2}A(R)L_+ | n'^2\Sigma^\pm v' \rangle \langle n^2\Pi v | \frac{1}{2}B(R)L_+ | n'^2\Sigma^\pm v' \rangle}{E_{nv} - E_{nv'}} \quad (2.75)$$

$$q_v = 2 \sum_{n'v'} \frac{|\langle n^2\Pi v | \frac{1}{2}B(R)L_+ | n'^2\Sigma^\pm v' \rangle|^2}{E_{nv} - E_{nv'}} \quad (2.76)$$

Fazendo uso das transformadas de Van Vleck podemos escrever uma expressão efetiva do Hamiltoniano do desdobramento tipo Λ na forma Brown,[44]:

$$\begin{aligned} H_\Lambda^v &= \frac{1}{2}q_v(J_+ + J_-)^2 \\ &- (\frac{1}{2}q_v + \frac{1}{4}p_v)[(J_+ + J_-)(S_+ + S_-) + (S_+ + S_-)(J_+ + J_-)] \\ &+ (\frac{1}{2}q_v + \frac{1}{2}p_v + \frac{1}{2}o_v)(S_+ + S_-)^2 \end{aligned} \quad (2.77)$$

O parâmetro o_v não pode ser determinado a partir dos dados espectroscópicos pois sua variação está totalmente correlacionada com a variação da energia \mathbf{T} de origem do estado eletrônico ${}^2\Pi$ e da constante relativa a interação spin-órbita \mathbf{A} , consequentemente podemos omiti-lo. Assim, temos que os elementos de matriz são dados por:

$$\langle n^2\Pi_{3/2} | H_\Lambda^v | n^2\Pi_{3/2} \rangle = \frac{q_v}{2} [(J + 1/2)^2 - 1] \quad (2.78)$$

$$\langle n^2\Pi_{1/2} | H_\Lambda^v | n^2\Pi_{1/2} \rangle = \frac{q_v}{2} [(J + 1/2) + 1/2 \pm 1/2]^2 \pm \frac{p_v}{2} [(J + 1/2) \pm 1] \quad (2.79)$$

$$\begin{aligned} \langle n^2\Pi_{1/2} | H_\Lambda^v | n^2\Pi_{3/2} \rangle &= \pm \frac{q_v}{2} [(J + 1/2)^2 - 1]^{1/2} + [(J + 1/2) \pm 1] \\ &+ \frac{p_v}{4} [(J + 1/2)^2 - 1]^{1/2} \end{aligned} \quad (2.80)$$

onde os sinais \pm são relativos aos níveis de paridade e e f , sendo e sobre f .

Capítulo 3

Estudo complementar da molécula NaLi

Neste capítulo faremos um estudo complementar aos trabalhos realizados na molécula de *NaLi* por Fellows *et al.* [29], onde a existência de perturbações no espectro do sistema $A^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ foi observado. Assim sendo, faremos um estudo deste sistema onde analisaremos as probabilidades de transição, tempos de vida radioativo médio e os parâmetros colisionais, tais como, probabilidades e seções de choque induzidos por colisão. Analisaremos também os possíveis fatores que causam anomalias na intensidade do sistema de transição entre os estados eletrônicos $A^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$. Antes de entrarmos no objeto de estudo deste capítulo, faremos um breve resumo dos trabalhos já realizados a respeito da molécula alcalina mista *NaLi*.

3.1 Resumo

A primeira tentativa de obter experimentalmente o espectro da molécula de *NaLi* foi em de 1928, por Walter e Barratt [6], e mais tarde por Phillips [7] em 1951 utilizando espectroscopia de absorção. Segundo explicações de Phillips, a identificação da molécula de *NaLi* é dificultada devido a existência das bandas de Na_2 e Li_2 nas regiões espectrais do visível, infravermelho próximo e ultravioleta. A primeira observação do espectro da molécula do *NaLi* foi feita por

Hessel [11] em 1971, onde excitando uma mistura de sódio e lítio em um forno (heat-pipe) com a linha 496.5 nm de um laser de argônio ionizado, e observou as linhas das séries P , R e Q que pertencem ao sistema de transição entre os estados eletrônicos $B^1\Pi - X^1\Sigma$ através de fluorescência induzida por laser. Linhas fluorescentes dos níveis vibracionais do estado fundamental $0 \leq v'' \leq 8$ foram atribuídas e foi determinado um primeiro conjunto de constantes moleculares para o estado fundamental do Na^7Li . Vários estudos da molécula de $NaLi$ foram feitos desde o trabalho de Hessel. O primeiro deste, por Dagdigian [17], mediu a polarizabilidade do Na^7Li nos estados $(J = 1, M = 0)$ e $(J = 2, M = 0)$ do estado fundamental $X^1\Sigma^+$ usando um feixe supersônico molecular com um seletor de estado quadrupolar elétrico. A partir destas medidas foram determinados o momento de dipolo elétrico ($\mu_0 = 0.47 \pm 0.03D$) e a polarizabilidade molecular ($\alpha_s = 43 \pm 5\text{\AA}^3$). Brooks [18] observou ressonância nuclear para 7Li em Na^7Li e apresentou um valor de eqQ/h (7Li em $NaLi$) = $54 \pm 5kHz$. Valores melhorados para o momento de dipolo elétrico molecular e polarizabilidade molecular foram obtidos por Graff [19] onde este encontrou ($\mu_0 = 0.4463 \pm 0.02D$) e ($\alpha_s = 40 \pm 5\text{\AA}^3$). Neste mesmo artigo Graff encontrou um valor de eqQ/h (7Li em Na^7Li) = $28 \pm 4kHz$, muito diferente daquele valor obtido por Brooks. Também foi determinado o coeficiente Stark do estado vibrônico fundamental ($\mu_0^2/B_0 = 2740 \pm 5\text{\AA}^3$). Numa tentativa de analisar as transições rotacionais induzidas por colisões do Na^7Li eletronicamente excitado, Ottinger [21] registrou os espectros de fluorescência induzida por laser na transição entre os estados eletrônicos $B^1\Pi$ e $X^1\Sigma$ e observou que, devido ao grande número de transições permitidas quando comparados com Na_2 e Li_2 , existiam mais casos de transições com $+\Delta J$ e $-\Delta J$ tendo grandes diferenças na seção de choque do que em moléculas diatômicas homonucleares. Depois disso, Zmbov [20] determinou a energia de dissociação para o estado eletrônico fundamental $X^1\Sigma^+$ ($D_0'' = 86.6 \pm 6kJmol^{-1}$) e o potencial de ionização de $4.94 \pm 0.10eV$, num estudo de espectroscopia de massa.

Foram utilizados em todos estes experimentos as constantes obtidas por Hessel. A primeira tentativa de obter novas constantes espectroscópicas foi feito por Engelke et al [22]. Usando um heat-pipe de injeção e um feixe molecular para produzir as moléculas do Na^7Li , os espectros FIL foram obtidos depois da excitação com linhas de um laser de Ar^+ . Estudos posteriores na molécula de $NaLi$ foram realizados por Fellows *et al.* [24, 25, 26, 27], utilizando espectroscopia de alta resolução, através da técnica FIL aliada a ETF. Nestes estudos constantes moleculares para o estado eletrônico $A^1\Sigma^+$ [25] foram obtidas, assim como um aprimoramento das constantes moleculares do estado eletrônico fundamental $X^1\Sigma^+$, foram reportados. Neste trabalho iremos utilizar estes conjuntos de constantes espectroscópicas no estudo da transição entre os estados eletrônicos $A^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$.

3.2 Sistema de transição $A^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$ para a molécula $NaLi$.

Os números quânticos e as propriedades de simetria nos espectros de moléculas diatômicas são governadas pelas regras de seleção. Se estas regras de seleção são conhecidas, tanto os números quânticos quanto as propriedades de simetrias podem ser determinadas a partir de observações das bandas espectrais. Para transições mais intensas, as regras de seleção são obtidas a partir de cálculos do elemento de matriz do momento de dipolo elétrico. Para a transição $^1\Sigma \rightarrow ^1\Sigma$, não existe desacordo em distinguir entre os casos de Hund (a) e (b), ou seja, eles podem ser tratados, de acordo com a escolha de um ou outro caso. Se nós adotarmos o caso (b), para ambos os estados tratados, a seguinte regra de seleção que age nos números quânticos é $\Delta J = \pm 1$. Por outro lado, no caso de fluorescência induzida por colisões, para aquelas ramas com, $\Delta J = \pm 1$ ocorre a formação de linhas satélites em torno daquelas linhas que correspondem as linhas principais. Assim, no sistema de transição $A^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$ da molécula

do *NaLi*, ocorrerá somente aquelas transições com $\Delta J = \pm 1$, apresentando estrutura de bandas formadas pelas ramas *P* e *R*, como é exemplificado na figura 3.1. Nesta figura é mostrado parte do espectro de fluorescência, induzido pela raia laser em 15575.556cm^{-1} (6420\AA) no sistema $A^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$ ($v' = 8, v'' = 0$) da molécula do *NaLi*. Os traços na parte superior do espectro indicam os números quânticos rotacionais das respectivas ramas *P* e *R*.

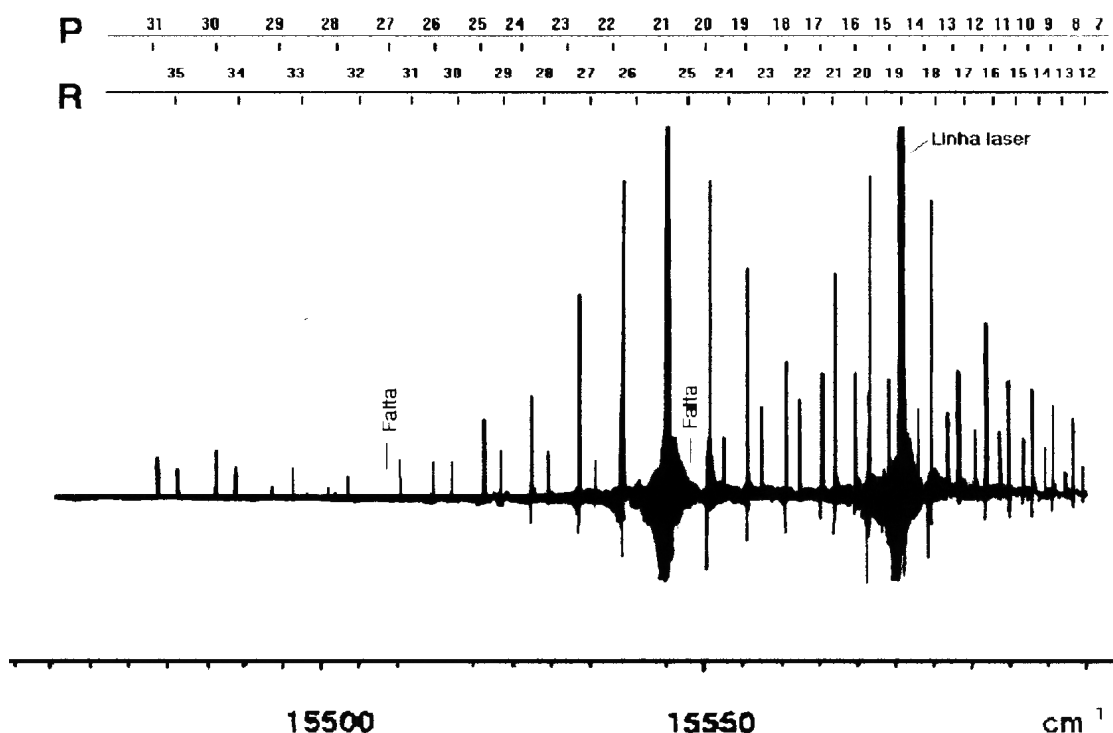


Figura 3.1: Espectro das ramas *R* e *P*, para o sistema de transição entre os estados eletrônicos $A^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$ $8 - 0$ da molécula *NaLi*. Induzida pela linha laser 15575.556cm^{-1} .

Para aproximadamente todo o espectro observado, as ramas *P* e *R* mostram a presença de linhas satélites induzidas por colisões, fornecendo adicionais informações à cada progressão v'' . Portanto, o espectro consiste de uma série de ramas *P* e *R*, para o sistema de transição entre os estados eletrônicos $A^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$.

As constantes espectroscópicas para os estados eletrônicos $A^1\Sigma^+$ e $X^1\Sigma^+$ foram obtidos da seguinte forma. Para o estado eletrônico $X^1\Sigma^+$ o cálculo das constantes moleculares [29] foi realizado através de um ajuste de mínimos quadrados, usando-se a expressão de Dunham (equação 2.31) para as diferenças entre os termos de energia referentes à cada estado, onde:

$$\sigma = T' - T''_X \quad (3.1)$$

e T''_X é dado por,

$$T''_X = \sum_{i,j} Y_{i,j} [\rho(v + 1/2)]^i [\rho^2 J(J + 1)]^j. \quad (3.2)$$

O termo de energia T' é deixada livre no ajuste e seu valor calculado será a energia do nível rovibracional do estado eletrônico diretamente excitado pela raia laser no processo de FIL.

Os números de onda para ambas espécies isotópicas foram simultaneamente reduzidos também utilizando a equação 2.31 e levando em conta as contribuições de isótopos que é $\rho = 1$ para Na^7Li e $\rho = 1.06183215$ para Na^6Li . As atribuições foram mudadas até que os erros r.m.s fossem minimizados. Neste procedimento utilizou-se um total de 6417 linhas para se obter os coeficientes de Dunham para o estado fundamental $X^1\Sigma^+$, dados na segunda e quinta coluna da tabela 3.1.

As constantes moleculares do estado eletrônico $A^1\Sigma^+$ foram obtidas da seguinte forma [25]: A partir dos valores de T' obtidos nos ajustes do estado eletrônico fundamental $X^1\Sigma^+$, aqueles oriundos do estado $A^1\Sigma^+$, pela excitação direta através da raia laser, foram tomados e seus valores de energias ajustados através de um polinômio tipo Dunham como se segue:

$$T_A = T_0 + \sum_{i,j} Y_{i,j} [\rho(v + 1/2)]^i [\rho^2 J(J + 1)]^j \quad (3.3)$$

Aproximadamente 50 valores de T'_A foram ajustados e os valores obtidos para as constantes são listadas na terceira e sexta coluna da tabela 3.1

As transições para o estado fundamental $X^1\Sigma^+$ partindo do estado eletrônico excitado $A^1\Sigma^+$ são acompanhadas por relaxação rotacional que seriam normalmente distribuídas, na ausência de qualquer perturbação. Contudo, a série P , R as vezes apresenta ausência ou enfraquecimento de intensidade para algumas linhas rotacionais.¹ Este fenômeno pode ser atribuído à perturbação causada por anomalia populacional ou até mesmo a predissociação acidental do estado eletrônico $A^1\Sigma^+$.

De acordo com os cálculos teóricos de Schmidt-Mink [32], o estado $A^1\Sigma^+$ se encontra em uma região de energia próximo ao estado $b^3\Pi$, que por sua vez é próximo energeticamente do estado contínuo $1^3\Sigma$.

Os termos de energia G_v e B_v , exemplificados na tabela 3.2 e as curvas de energia potencial dos estados eletrônicos $X^1\Sigma^+$ e $A^1\Sigma^+$ foram calculados a partir das constantes descritas na tabela 3.1 e utilizando o método RKR. A curva de energia potencial do estado eletrônico $b^3\Pi$ foi calculada utilizando as constantes descritas por Schmidt-Mink [32] e o método RKR. A curva de energia potencial do estado eletrônico contínuo $1^3\Sigma^+$ foi obtida dos valores tabelados por Schmidt-Mink [32]. A figura 3.2 exemplifica o esquema das curvas de energia envolvidos neste processo.

A título de comparação, a tabela 3.3 mostra os resultados teóricos obtidos por Schmidt-Mink e experimentais mais recentes obtidos por Fellows [29] para os estados eletrônicos $X^1\Sigma^+$ e $A^1\Sigma^+$ e que apresentam ótima concordância. Desta forma, podemos considerar que os valores de energia dos estados $1^3\Sigma^+(a)$ e $1^3\Pi(b)$ podem ser considerados como válidos para as análises que faremos a seguir.

¹Como é observado no par de linhas P , R proveniente de $(v',J') = (8, 26) \rightarrow (v'', J'') = (v'', 26 \pm 1)$, do espectro excitado pela linha laser 15575.556cm^{-1} do sistema de transição entre os estados eletrônicos $A^1\Sigma^+-X^1\Sigma^+$.

Tabela 3.1: Coeficientes de Dunham.

Y_{ij}	$X^1\Sigma^+(cm^{-1})^*$	$A^1\Sigma^+(cm^{-1})^*$	Y_{ij}	$X^1\Sigma^+(cm^{-1})^*$	$A^1\Sigma^+(cm^{-1})^*$
$Y_{0,0}$	0	14205.280(00)	$Y_{9,1}$	9.286623741(-15)	—
$Y_{1,0}$	256.4577125(00)	188.032800(00)	$Y_{10,1}$	-5.326452775(-16)	—
$Y_{2,0}$	-1.580845559(00)	-0.92600(00)	$Y_{11,1}$	-3.298356317(-17)	—
$Y_{3,0}$	-0.1412766424(-01)	0.20800(-02)	$Y_{12,1}$	1.646899433(-18)	—
$Y_{4,0}$	0.11714732(-02)	-0.3914(-04)	$Y_{13,1}$	-2.659488234(-20)	—
$Y_{5,0}$	-0.8917886748(-04)	—	$Y_{14,1}$	1.527331124(-22)	—
$Y_{6,0}$	0.3270248875(-05)	—	$Y_{0,2}$	-0.3184897239(-05)	-0.23795(-05)
$Y_{7,0}$	-0.4500752424(-07)	—	$Y_{1,2}$	-0.5876226640(-07)	0.11470(-07)
$Y_{8,0}$	-0.9643387672(-09)	—	$Y_{2,2}$	0.7342315834(-08)	-0.31754(-09)
$Y_{9,0}$	3.069211266(-11)	—	$Y_{3,2}$	0.2878816397(-09)	—
$Y_{10,0}$	7.252211760(-13)	—	$Y_{4,2}$	-0.2602141857(-09)	—
$Y_{11,0}$	-4.854608185(-14)	—	$Y_{5,2}$	3.391962559(-11)	—
$Y_{12,0}$	1.025255632(-15)	—	$Y_{6,2}$	-2.214642060(-12)	—
$Y_{13,0}$	-1.090410512(-17)	—	$Y_{7,2}$	8.411005040(-14)	—
$Y_{14,0}$	5.142022685(-20)	—	$Y_{8,2}$	-1.903415401(-15)	—
$Y_{0,1}$	0.375785123(00)	0.27590(00)	$Y_{9,2}$	2.405265907(-17)	—
$Y_{1,1}$	-0.3022078639(-02)	-0.23237(-02)	$Y_{10,2}$	-1.319242141(-19)	—
$Y_{2,1}$	-0.6300758605(-04)	0.10559(-04)	$Y_{0,3}$	1.553156748(-11)	2.1361(-11)
$Y_{3,1}$	0.7730518910(-05)	-0.25130(-06)	$Y_{1,3}$	1.080199206(-11)	1.4601(-13)
$Y_{4,1}$	-0.7229416504(-06)	—	$Y_{2,3}$	-3.184700783(-12)	—
$Y_{5,1}$	0.2653126012(-07)	—	$Y_{3,3}$	-3.971760179(-13)	—
$Y_{6,1}$	0.2848666757(-09)	—	$Y_{4,3}$	-2.360545815(-14)	—
$Y_{7,1}$	-5.972530277(-11)	—	$Y_{5,3}$	6.628023317(-16)	—
$Y_{8,1}$	1.578537000(-12)	—	$Y_{6,3}$	-7.205435326(-18)	—

* 1.578537000(-12) = $1.578537000 \times 10^{-12}$. **Fonte:** [29].

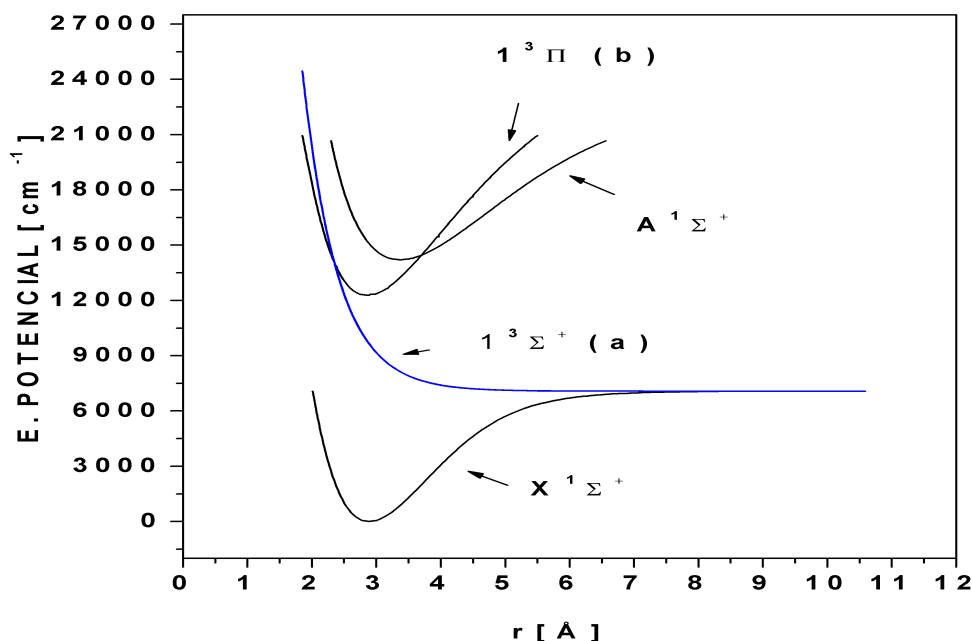


Figura 3.2: Um esquema das curvas de energia para os estados eletrônicos da molécula do *NaLi*. As curvas de $X^1\Sigma^+$, $A^1\Sigma^+$ e $1^3\Pi(b)$ são (RKR) e de $1^3\Sigma^+(a)$ é *ab-initio*.

Iremos combinar as funções de ondas calculadas resolvendo a equação de Schrödinger independente do tempo, utilizando potencial RKR; com o momento de transição dipolar *ab-initio* calculado a partir de uma representação adiabática, do sistema de transição $A^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$ da molécula *NaLi* para calcular as probabilidades de transição do estado $A^1\Sigma^+$.

3.3 Probabilidade de transição

Para o cálculo da probabilidade de transição rovibracional de moléculas diatômicas é necessário o conhecimento do momento dipolar como uma função da separação interatômica. Se por outro lado, cálculos *ab-initio* da função do momento dipolar representam um desafio para os físicos teóricos, em virtude

Tabela 3.2: $G(v)$ e $B(v)$ obtidos a partir dos coeficientes de Dunham, para o estado fundamental $X^1\Sigma^+$ e para o primeiro estado excitado $A^1\Sigma^+$. **Fonte:** [29].

v	G_v	$B_v * 10^2$	G_v	$B_v * 10^2$
	$X^1\Sigma^+$		$A^1\Sigma^+$	
0	127.806	37.43002	93.817	27.47410
1	381.079	37.11105	280.004	27.24382
2	631.066	36.79080	464.354	27.01542
3	877.738	36.46641	646.880	26.78874
4	1121.065	36.13706	827.591	26.56363
5	1361.015	35.80265	1006.496	26.33995
6	1597.551	35.46308	1183.602	26.11754
7	1830.631	35.11801	1358.917	25.89626
8	2060.212	34.76681	1532.638	25.67595
9	2286.245	34.40883	1704.195	25.45647
10	2508.676	34.04341	1874.167	25.23767
11	2727.449	33.67000	2042.366	25.01939
12	2942.503	33.28811	2208.794	24.80148
13	3153.772	32.89721	2373.452	24.58380
14	3361.187	32.49661	2536.341	24.36619
15	3564.674	32.08549	2697.460	24.14851
16	3764.152	31.66288	2856.807	23.93060
17	3959.535	31.22769	3014.381	23.71232
18	4150.728	30.77880	3170.177	23.49352
19	4337.633	30.31509	3324.191	23.27404
20	4520.143	29.83542	3476.418	23.05373

da sensibilidade das funções de base escolhidas para a representação das funções de ondas calculadas, por outro lado, as medidas experimentais não tem sido suficientes para obter resultados exatos em grandes separações interatômicas. Em geral, nas proximidades das separações inter-nucleares de equilíbrio R_e concordâncias entre os resultados experimentais e teóricos tem sido alcançados nos valores do momento dipolar.

Os resultados teóricos do momento de transição dipolar do sistema $A^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$ da molécula $NaLi$, foram calculados com uma base não tão grande u-

Tabela 3.3: Comparação teórica e experimental para o estado fundamental e primeiro estado excitado da molécula de Nali. Onde as constantes são dadas em cm^{-1} , R_e em Å e μ_e em Debye. **Fonte:** [29].

<i>Estados</i>	T_e	$B_e \times 10^2$	$\alpha_e \times 10^{-3}$	ω_e	$\omega_e x_e$	D_e	R_e	μ_e
$X^1\Sigma^+$								
<i>Schmidt-Mink</i>	0	37.55	3.13	256.80	1.608	7093	2.890	0.478
<i>Fellows</i>	0	37.58	3.14	256.54	1.622	7105.5	2.889	–
$A^1\Sigma^+$								
<i>Schmidt-Mink</i>	14208	27.59	2.36	188.34	0.959	7795	3.371	1.376
<i>Fellows</i>	14205.28	27.59	2.32	188.03	0.926	7791	3.373	–

sando o método CCSD (couple cluster) com o Programa Dalton.² O momento de transição dipolar é dado na figura 3.3, apresentando valores maiores para R pequeno e diminuindo rapidamente com R grande. Onde em $R_e = 3.373\text{Å}$ do estado $A^1\Sigma^+$ o valor esta em torno de $9.7D$. Um máximo de $10.72D$ ocorre em torno de 5.24Å .

O operador de transição dipolar para a transição $A^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$ é simplesmente $\sum_i z_i$ em unidade atômica, onde a soma é efetuada sobre todos os elétrons. Desde que a distribuição do caroço eletrônico seja totalmente localizada e variando muito pouco com a transição, o valor integral do momento de transição $\mu_{A-X} = \langle A^1\Sigma^+ | \sum_i z_i | X^1\Sigma^+ \rangle$ é determinado primeiramente pelos elétrons de valência.

Contudo, o momento de transição dipolar medido sobre os níveis rovibracional dos estados eletrônicos envolvidos, $\mu_{v'J',v''J''}$, conforme mostrado por Spielfiedel *et al.* [51] pode ser obtido por:

$$\mu_{v'J',v''J''} = \langle v'J' | \vec{\mu} | v''J'' \rangle. \quad (3.4)$$

²Realizado pelos Professores. Frederico Vasconcellos Prudente e Ângelo Maniero - Departamento de Física do-Estado Sólido-Instituto de Física - Universidade Federal da Bahia.

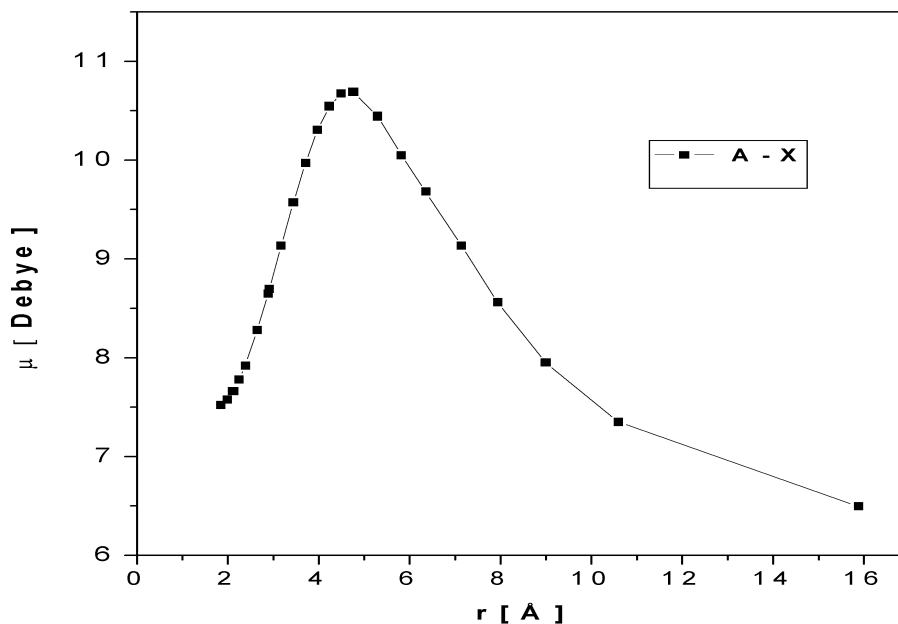


Figura 3.3: Momento de transição eletrônico do sistema $A - X$ para a molécula do $NaLi$, em função da distância internuclear.

Onde $\langle v' J' |$ e $\langle v'' J'' |$ representam as autofunções rovibracionais dos estados $A^1\Sigma^+$ e $X^1\Sigma^+$ respectivamente. Como usual, para melhor precisão, $\mu_{v' J', v'' J''}$ foi tomado do momento de transição dipolar *ab-initio*, enquanto as funções de ondas foram calculadas através do método RKR, a partir das constantes moleculares experimentais usando o código RKR1 [63]. Para ambos os estados foram utilizados os coeficientes de Dunham tomados da tabela 3.1.

Quando uma molécula é excitada para um específico nível rovibracional de um estado eletrônico superior, este nível emite uma série de linhas correspondentes àquelas possíveis transições terminadas em todos os níveis rovibracionais dos estados eletrônicos inferiores, que satisfazem as regras de seleção para os níveis rotacionais do específico sistema de banda molecular [33].

É sabido [45] que o valor local da intensidade $I_{v',J',v'',J''}$ de uma linha de emissão, que aparece devido a transição rovibracional $(v', J') \rightarrow (v'', J'')$ entre os estados eletrônicos envolvidos, é dado como o produto da densidade populacional do nível superior $N_{v',J'}$ (em cm^{-3}) e a correspondente probabilidade de transição, ou coeficiente de Einstein para emissão espontânea $A_{v',J',v'',J''}$ (em s^{-1}), vezes a energia da raia molecular $(h\nu_{v',J',v'',J''})$ [33]:

$$I_{v',J',v'',J''} = N_{v',J'} A_{v',J',v'',J''} h\nu_{v',J',v'',J''} \quad (3.5)$$

A probabilidade de transição $A_{v',J' \rightarrow v'',J''}$ pode ser relacionada com a linha de força eletrônica-rovibracional $S_{v',J' \rightarrow v'',J''}$ pela seguinte expressão [45]:

$$A_{v',J',v'',J''} = \frac{64\pi^4 \nu_{v',J',v'',J''}^3}{3h} S_{v',J',v'',J''}, \quad (3.6)$$

onde $\nu_{v',J',v'',J''}$ é a frequência de transição (em cm^{-1}), e h (em ergs) é a constante universal. A linha de força eletrônica-rovibracional é dada por:

$$S_{v',J',v'',J''} = q_{v',v''} \mu_e(\bar{r}_{v',v''})^2 H_{J',J''} \quad (3.7)$$

onde $q_{v',v''} = | \langle v' | v'' \rangle |^2$ é o fator de Franck-Condon e $\mu_e(\bar{r}_{v',v''})^2$ é o quadrado do momento dipolar de transição eletrônica e $H_{J',J''}$ é o fator Hönl-London.

Os fatores de Hönl-London $H_{J',J''}$ são funções analíticas dos números quânticos rotacionais, dependendo somente do tipo de transição eletrônica, como $\Sigma - \Sigma$, $\Pi - \Sigma$, etc [33]. Por exemplo, no caso da transição eletrônica $\Sigma - \Sigma$ estes fatores podem ser escritos como [33]:

$$H_{J',J''} = \begin{cases} J' & \text{para } J' - 1 \text{ R-rama} \\ J' + 1 & \text{para } J' + 1 \text{ P-rama} \end{cases} \quad (3.8)$$

Com os valores de $S_{v',J',v'',J''}$, calculados a partir da equação 3.7, a probabilidade de transição molecular pode ser escrita em uma forma simplificada como:

$$A_{v'J',v''J''} = \frac{64\pi^4(\nu_{v'J',v''J''})^3}{3h} q_{v'v''} \mu_e(\bar{r}_{v'v''})^2 H_{J'J''} \quad (3.9)$$

Utilizando o método RKR ou qualquer outro método de cálculo da curva de energia potencial, para os estados eletrônicos envolvidos na transição, o fator de Franck-Condon e o momento de transição eletrônica para uma particular transição pode se calculado e então a linha de força pode ser obtida da equação 3.7. Assim sendo, a probabilidade de transição também pode ser obtida pelo uso da equação 3.9. Como várias transições do nível de energia superior $E_{v'J'}$ para diferentes níveis de energia inferior $E_{v''J''}$ são possíveis, a probabilidade de emissão espontânea do nível rovibracional do estado eletrônico superior é relacionada com o tempo de vida radioativo (do nível superior em emissão) por:

$$A_{v'J'} = \frac{1}{\tau_{v'J'}} = \sum_{v''J''} A_{v'J',v''J''}, \quad (3.10)$$

onde $\tau_{v'J'}$ é o tempo de vida radioativo médio do nível de energia $E_{v'J'}$.

Desta maneira a probabilidade de transição, e a intensidade de uma transição molecular para um certo Δv em uma transição de estados vinculados é governada pelo quadrado da sobreposição vibracional (overlap), ou seja, pelo fator de Franck-Condon. Do ponto de vista espectroscópico isto é importante pelo fato de que a magnitude de perturbações ou interações entre diferentes estados depende desta sobreposição vibracional.

A força de oscilador $f_{v',v''}$ da banda pode ser calculada a partir de valores de $A_{v'J',v''J''}$, conforme mostrado por Douglass [52] usando a seguinte relação;

$$f_{v',v''} = \frac{1.51g'A_{v'J',v''J''}}{g''\nu_{v'J',v''J''}^2} \quad (3.11)$$

onde $A_{v'J',v''J''}$ e $\nu_{v'J',v''J''}$ são dados em s^{-1} e cm^{-1} , respectivamente, e g representa a degenerescência orbital. Para o estado $^1\Sigma^+$ $g' = g'' = 1$.

Desta forma, podemos ver que, de posse dos números de onda das linhas espectral de uma dada transição ro-vibracional entre dois estados eletrônicos,

dos fatores de Franck-Condon, do momento de transição dipolar elétrico em função da distância inter-nuclear e dos fatores de Hönl-London, podemos calcular os valores de $A_{v',J',v'',J''}$ para a dada transição. E a partir disso, as intensidades $I_{v',J',v'',J''}$ das linhas, podem ser calculadas. Aplicamos estes cálculos para transição entre os estados eletrônicos $A^1\Sigma^+$ e $X^1\Sigma^+$ da molécula de *NaLi*. A título de comparação, a figura 3.4 mostra as intensidades relativas experimentais e calculadas, para as séries fluorescentes $P(v'', J'' = 21)$ e $R(v'', J'' = 19)$ obtida a partir do nível ro-vibracional ($v' = 8, J' = 20$) do estado eletrônico $A^1\Sigma^+$ excitada a partir da linha laser $15575.556 \text{ cm}^{-1}$, sintonizado no nível ro-vibracional ($v'' = 0, J'' = 19$) do estado eletrônico fundamental $X^1\Sigma^+$. Todas as linhas com uma apreciável intensidade foram inseridas no cálculo, visto que, a soma dos fatores de Franck-Condon é próximo a unidade (régua soma) para a série de transição analisada. Pode ser notado na figura 3.4 uma boa concordância entre as intensidades experimentais e calculadas.

As diferenças observadas na comparação entre os valores experimentais e calculados, apresentados na figura 3.4 para as respectivas intensidades do sistema de transição $A^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$ para as ramas P e R , podem estar relacionadas aos erros experimentais nas intensidades observadas ou a erros de cálculo das probabilidades de transição, ou ainda a prováveis variações que ocorrem no momento de transição eletrônica $\mu_e(r)$ com a distância inter-nuclear. Este comportamento também foi observado por Daily [57] para os estados $B^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$ e $B^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$ da molécula *MgO*.

A dependência rotacional da probabilidade de transição é influenciada pela variação de ambos fator de Franck-Condon e distância inter-nuclear. Contudo, em regiões onde o momento de transição eletrônica tem comportamento não-linear, maiores mudanças da probabilidade de transição com a variação do número quântico rotacional J pode ocorrer. Diante disso, a distribuição da probabilidade de transição rotacional para ramas P e R tem comportamentos

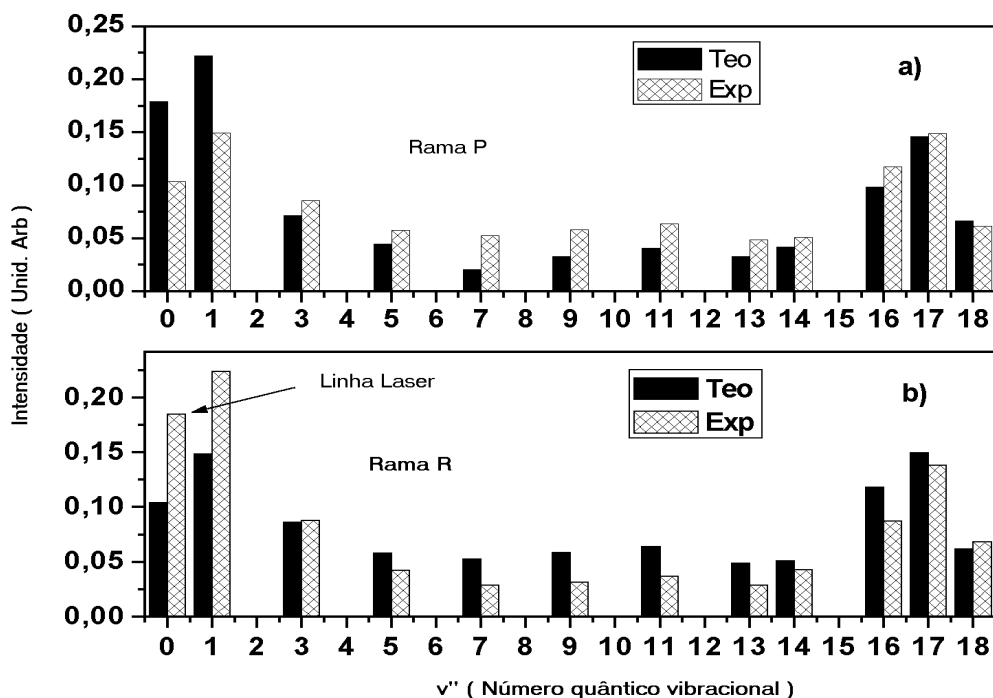


Figura 3.4: Fluorescência induzida pela linha laser 15575.556cm^{-1} para o sistema de transição $A^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$ 8-0 da molécula $NaLi$.

diferentes, apresentando uma dependência não-linear nas probabilidades de transição de ambas as ramas. A figura 3.5 exemplifica a distribuição da probabilidade de transição rotacional para as transições da banda ($v' = 8, J'$) → ($v'' = 0, J''$), induzida pela linha laser 15575.556cm^{-1} .

Como resultado para a probabilidade de emissão e tempo de vida radioativo total média do sistema de transição $A^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$ da molécula de $NaLi$, observamos valores da ordem de $(24.940 \pm 1.131) \times 10^8\text{s}^{-1}$ para o coeficiente de emissão e da ordem de $(40.096 \pm 8.990) \times 10^{-9}\text{s}$ para o tempo de vida radioativo, e a soma das forças oscilador para todas as transições permitidas é da ordem de (1.089 ± 0.030) . Os resultados para a distribuição rotacional das probabilidades e tempos de vida radioativo para as ramas P e R e para a distribuição vibracional são mostrados no apêndice A, nas tabelas A.1 e A.2.

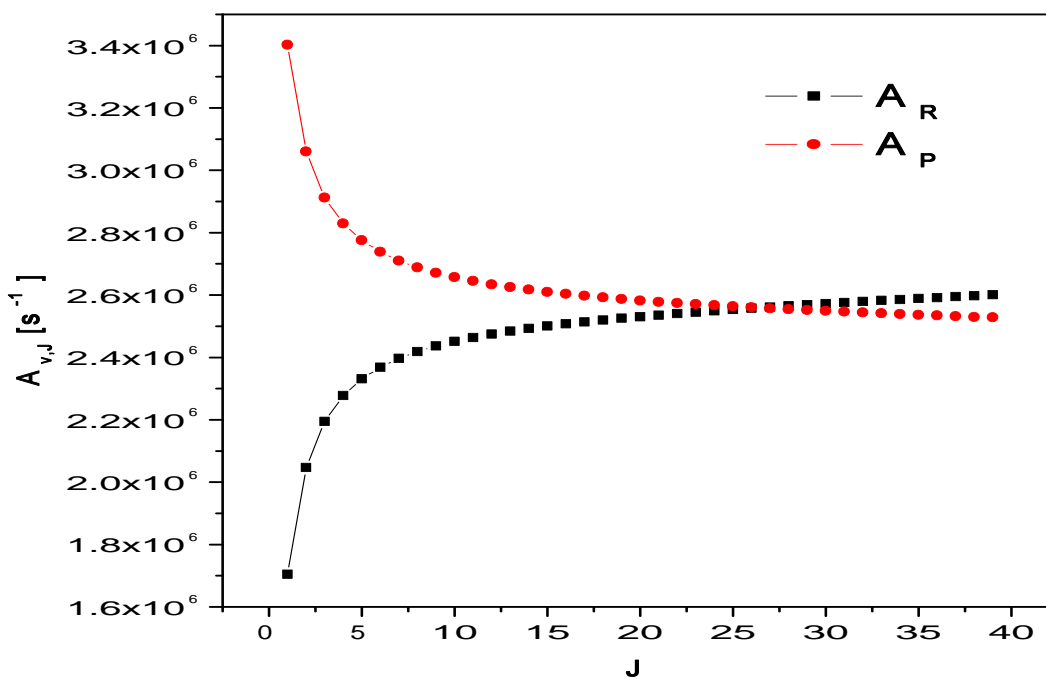


Figura 3.5: Coeficientes de emissão para as ramas P e R para os níveis rovibracionais de $(v' = 8, J') \rightarrow (v'' = 0, J'')$ do Nali. Induzida pela linha laser $15575.556 \text{ cm}^{-1}$.

3.3.1 Transição induzida por colisão

Em *FIL* é assumido que um nível rovibracional (v', J') em um estado eletrônico excitado de uma molécula tenha sido seletivamente populado por bombeamento óptico. Com tempo de vida médio τ , as moléculas excitadas sofrem transição espontânea para níveis $E_{v'', J''}$ do estado fundamental. Segundo Demtröder [45], o tempo de vida efetivo $\tau(N_B)$ de um nível excitado $|k\rangle$ de uma molécula M , depende da densidade N_B de elementos (átomos ou moléculas) que colidem com a molécula. O tempo de vida efetivo pode ser obtido por:

$$\frac{1}{\tau_k^{ef}} = \frac{1}{\tau_k^{rad}} + \sigma_k^{tot} \bar{v} N_B \quad (3.12)$$

onde $\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}}$ é a velocidade média, e σ_k^{tot} é a seção de choque total de desativação por colisões.

Considerando que a desativação colisional diminui a intensidade de fluorescência emitida por $|k\rangle$, as colisões inelásticas são chamadas de colisões de *quenching* e σ_k^{tot} é a seção de choque de *quenching*. Levando em conta que esta depopulação pode ser causada por vários fatores (rotação, vibração e eletrônicos), temos que:

$$\sigma_k^{tot} = \sum_m \sigma_{km} = \sigma_k^{rot} + \sigma_k^{vib} + \sigma_k^{elet} \quad (3.13)$$

Podemos considerar as transições rovibracionais induzidas por colisões nos estados excitados.

Quando um nível $|k\rangle = |v', J_k\rangle$ de uma molécula excitada M^* foi seletivamente excitada por bombeio óptico através de um laser, que é o caso atual, colisões inelásticas $M^* + B$ ocorrem em um tempo de vida τ_k , gerando transferência $M^*(k)$ para outros níveis $|m\rangle = |v'_k + \Delta v', J_k + \Delta J'\rangle$ do mesmo ou outro estado eletrônico, como esquematizado na figura 3.6. No caso do *NaLi*, nosso interesse particular, é o caso com valor $\Delta v' = 0$ e o estado eletrônico o mesmo. De uma forma geral, temos:

$$M^*(v'_k, J'_k) + B = M^*(v'_k + \Delta v', J_k + \Delta J') + B^* + \Delta E \quad (3.14)$$

A diferença de energia $\Delta E = E_k - E_m$ das energias internas antes e depois da colisão inelástica é transferida como energia interna de B ou como energia de translação dos elementos. A molécula agora no estado $|m\rangle$, populado colisionalmente, pode decair para outros níveis fluorescendo ou através de outras colisões. No espectro de *FIL* que é apresentado nesse estudo, esta fluorescência dará origem a linhas chamadas de *linhas satélites* ou satélites induzidos por colisões, que aparecem ao lado da *linha principal*, sendo estas últimas emitidas pelo nível excitado diretamente pelo bombeio óptico. A importância destas

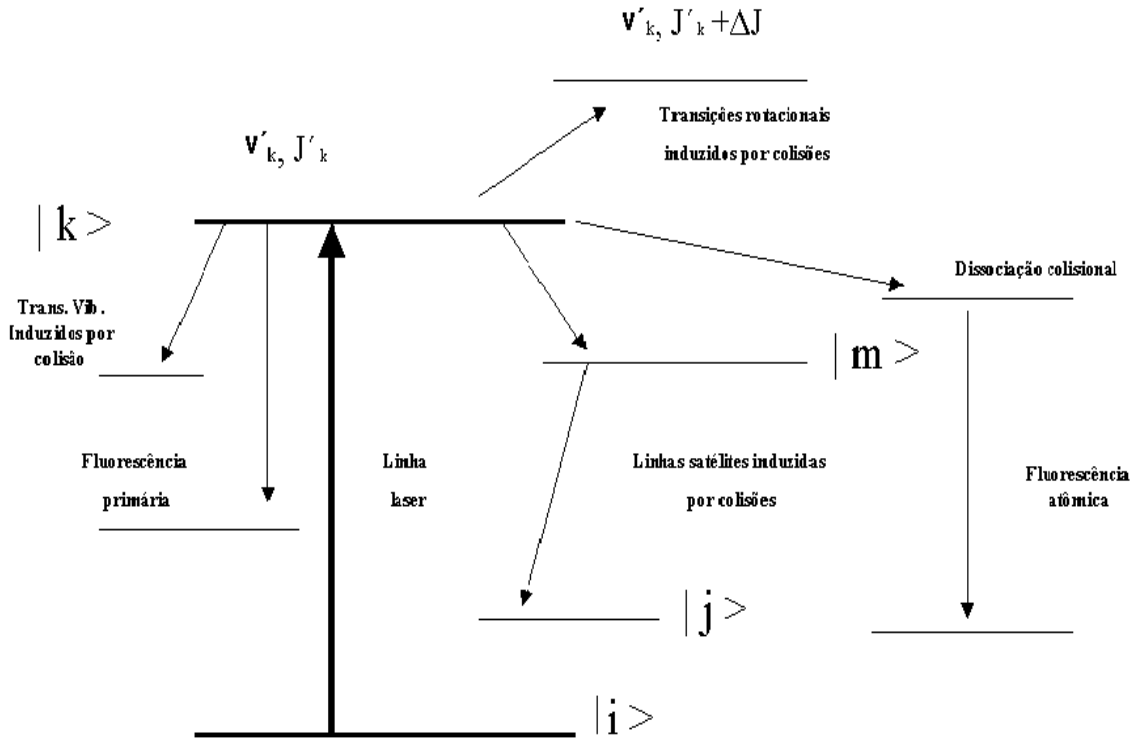


Figura 3.6: Esquema de excitação Laser.

linhas *satélites* é que elas contêm informação completa do processo de colisão que as gerou. O seu número de onda ν dá possibilidade de atribuir o nível superior $|m\rangle = |v'_k + \Delta v', J_k + \Delta J'\rangle$, e suas intensidades fornecem as seções de choque σ_{km} e o seu grau de polarização, comparado com a polarização das linhas principais, fornecem a seção de choque de despolarização. Se assumirmos o nível superior $|k\rangle$ bombeado na transição $|i\rangle \rightarrow |k\rangle$, como mostrado na figura 3.6, com uma taxa de bombeio $N_i P_{ik}$ e as colisões induzindo transições $|k\rangle \rightarrow |m\rangle$, as equações de taxas para as densidades populacionais N_k e N_m podem ser escritas como:

$$\frac{dN_k}{dt} = N_i P_{ik} - N_k (A_k + \sum_m R_{km}) + \sum_n N_n R_{nk} \quad (3.15)$$

$$\frac{dN_m}{dt} = N_k R_{km} - N_k (A_m + \sum_m R_{km}) + \sum_n N_n R_{nm} \quad (3.16)$$

onde os últimos termos que aparecem nas equações 3.15 e 3.16 descrevem a depopulação colisional $|m\rangle \rightarrow |n\rangle$ e a repopulação $|n\rangle \rightarrow |k\rangle$ ou $|n\rangle \rightarrow |m\rangle$ a partir de outros níveis $|n\rangle$. Em regime estacionário, que é considerado nesse estudo, temos que $\frac{dN_k}{dt} = \frac{dN_m}{dt} = 0$. Levando em conta que N_n é pequeno, ou seja, $E_n \gg KT$, os últimos termos nas equações 3.15 e 3.16 requerem pelo menos duas colisões sucessivas $|k\rangle \rightarrow |m\rangle \rightarrow |n\rangle$ durante o tempo τ , o que significa uma alta taxa de colisão.

Podemos assumir que a pressão de 10 Torr usada nesta experiência seja baixa o suficiente para que isto seja desprezível. Então de 3.15 temos:

$$N_k = \frac{N_i P_{ik}}{(A_k + \sum_m R_{km})} \quad (3.17)$$

e de 3.16 considerando que $(N_k R_{km} \gg \sum_m N_n R_{nm})$ e $(A_m \gg \sum_m R_{mn})$ temos:

$$N_m = \frac{N_k R_{km} - \sum_m N_n R_{nm}}{(A_m + \sum_m R_{mn})} \cong N_k \frac{R_{km}}{A_m} \quad (3.18)$$

A razão entre as intensidades de fluorescência das linhas satélites $|m\rangle \rightarrow |j\rangle$ com relação as linhas principais $|k\rangle \rightarrow |i\rangle$ é dada por:

$$\frac{I_{mj}}{I_{ki}} = \frac{N_m A_{mj} h \nu_{mj}}{N_k A_{ki} h \nu_{ki}} = \frac{N_m A_{mj} \nu_{mj}}{N_k A_{ki} \nu_{ki}} = R_{km} \frac{A_{mj} \nu_{mj}}{A_m A_{ki} \nu_{ki}} \quad (3.19)$$

Por outro lado, a probabilidade R_{km} está ligada a seção de choque σ_{km} através de:

$$R_{km} = \frac{N_B}{\bar{v}} \int \sigma_{km}(v_{rel}) v_{rel} dv \quad (3.20)$$

onde N_B é a densidade do elemento de colisão B , e v_{rel} a velocidade relativa entre a molécula M e B .

Quando os experiências são realizadas em células em uma dada temperatura T , as velocidades seguem uma distribuição Maxwelliana e a probabilidade R_{km} torna-se:

$$R_{km} = N_B \sqrt{\frac{8KT}{\pi\mu}} \langle \sigma_{km} \rangle, \quad (3.21)$$

onde $\mu = \frac{m_M m_B}{m_M + m_B}$ é a massa reduzida e $\langle \sigma_{km} \rangle$ é o valor médio de $\sigma_{km}(v)$ sobre todas as distribuições de velocidades. As seções de choques obtidas desta forma representam uma seção de choque integral, sobre todos os ângulos θ de espalhamento.

Podemos notar que, a partir da equação 3.19 a probabilidade de colisão também pode ser dada por:

$$R_{km} = A_m \frac{I_{mj}^{sat} A_{ki}^{princ} \nu_{ki}^{princ}}{I_{ki}^{princ} A_{mj}^{sat} \nu_{mj}^{sat}}, \quad (3.22)$$

Usando a equação de estado termodinâmico $P = NKT$ podemos repassar a densidade N_B na equação 3.21 pela pressão P , e assim a seção de choque média pode ser obtida a partir da probabilidade de colisão por:

$$\langle \sigma_{km} \rangle = R_{km} \sqrt{\frac{\pi\mu kT}{8}} \frac{1}{P}, \quad (3.23)$$

onde K é a constante de Boltzmann, T , P são temperatura e pressão da célula do elemento de colisão e μ é a massa reduzida do sistema, que no presente estudo é $NaLi + Ar$, onde o argônio foi usado como gás tampão e é considerado aqui com o elemento de colisão (B). No nosso caso, foi usado $T \approx 820$ K, $P \approx 10$ Torr como temperatura e pressão respectivamente da célula.

A estrutura satélite das bandas vibracionais das séries fluorescente de $(v' = 8, J' = 20) \rightarrow (v'', J'')$ foi usada para determinar a razão das linhas satélites pelas linhas principais. Desta razão, usando as equações 3.22 e 3.23, as probabilidades colisionais e seções de choque médias induzidas por colisões foram obtidas, como mostram as figuras 3.7 and 3.8.

Primeiro examinaremos a figura 3.7, que mostra que as probabilidades de transição média induzidas por colisões para as transições de $\Delta J' = \pm 1$ são

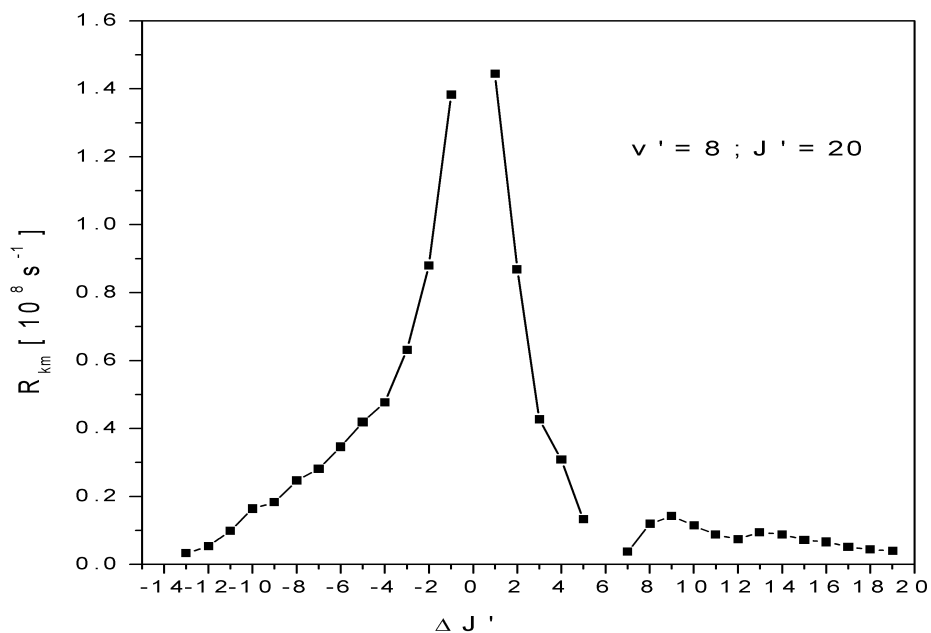


Figura 3.7: Probabilidade de transição induzida por colisão para a banda ($v' = 8$, $J' = 20$).

da ordem de $1.5 \times 10^8 s^{-1}$ e diminuem rapidamente com aumento $\Delta J'$. Pode ser observado que, a curva exibe uma assimetria com respeito ao sinal de ΔJ ; nos exemplos estudados, as probabilidades para $\Delta J > 0$ tornam-se ligeiramente menores do que as correspondentes probabilidades para $\Delta J < 0$. Podemos observar também, a rápida diminuição da transferência rotacional com o aumento de ΔJ , indicando uma propensão à conservação do momento angular no processo de transferência colisional. Uma vez que, o momento angular é conservado e não varia drasticamente como a transferência de energia rotacional por colisões, isto sugere que a Física destas colisões inelásticas rotacionais é governada pela quantidade de energia rotacional transferida. A probabilidade colisional total, somada em todos os valores de ΔJ da estrutura das linhas satélites de diferentes bandas vibracional para a molécula *NaLi* é $(10.866 \pm 0.081)10^8 s^{-1}$.

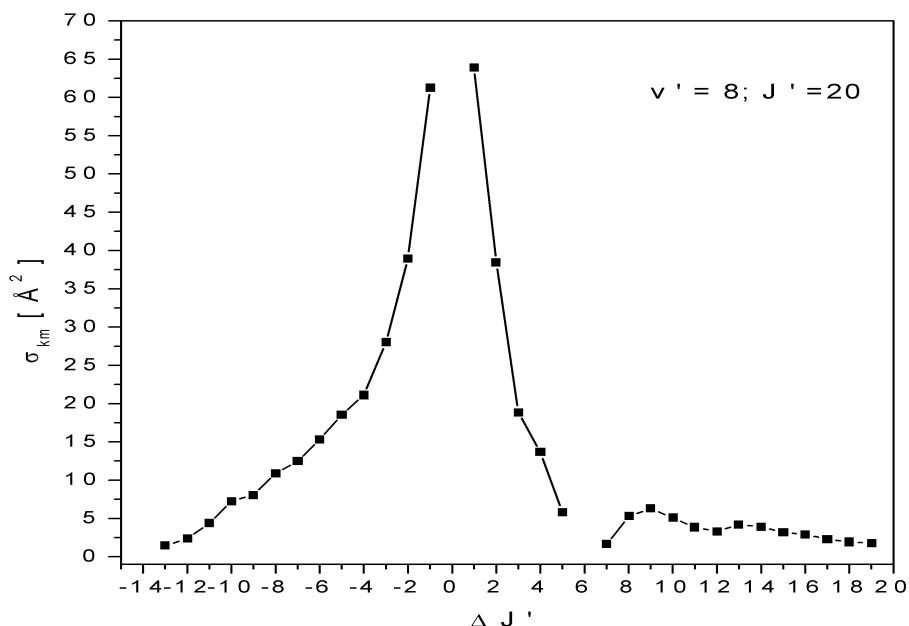


Figura 3.8: Seção de choque média induzida por colisão para a banda ($v' = 8$, $J' = 20$).

Examinando agora a figura 3.8, que mostra que a seção choque colisional média para as transições de $\Delta J' = \pm 1$ atinge valor máximo da ordem de 64 Å^2 e diminui rapidamente com aumento $\Delta J'$. Assim como na probabilidade de transição colisional, esta diminuição com o aumento da energia rotacional também é provavelmente devida a conservação de energia e momento. A seção de choque total colisional, somada em todos os valores de ΔJ , para o estado $A^1\Sigma^+$ calculado a partir da estrutura satélite é de $(482 \pm 15) \text{ Å}^2$. As figuras 3.7 e 3.8 também mostram a ocorrência de flutuações no comportamento da probabilidade e seção de choque colisional. Isto é reforçado pelo fato que no espectro tratado foi observado o desaparecimento das linhas $(J', J'') = (26, 26 \pm 1)$, e que trataremos na seção 3.4.

A figura 3.9, exemplifica a razão das seções de choque média σ_+/σ_- para

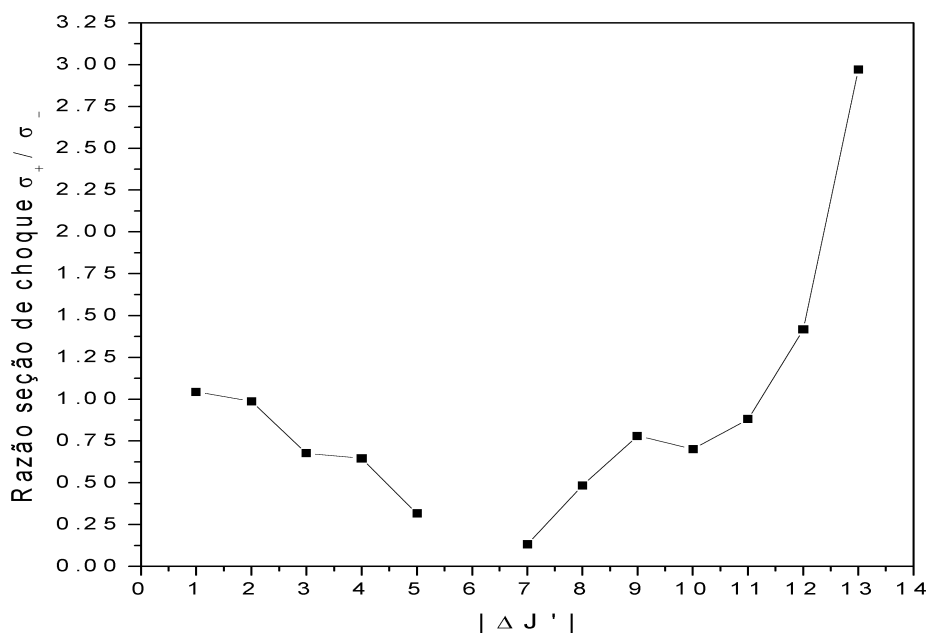


Figura 3.9: Razão das seção de choque média $\frac{\sigma_+}{\sigma_-}$ para a banda ($v' = 8, J' = 20$).

a banda ($v' = 8$). No exemplo estudado, as seções de choque σ_+ com sinal positivo são devidas aos níveis rotacionais com valores $J' > 20$ e σ_- aos níveis rotacionais com valores $J' < 20$. Onde $J' = 20$ é o nível rotacional diretamente populado pela linha laser $15575.556 \text{ cm}^{-1}$. Observa-se que esta descreve o comportamento relacional entre as seções de choque com respeito ao sinal, na medida que a transferência de energia rotacional aumenta. Podemos ver também que quando $|\Delta J|$ aumenta, a razão diminui atingindo valores mínimos em torno de $|\Delta J| \approx 6$ e torna a aumentar. Se analisarmos as figuras 3.7, 3.8 e 3.9 este mínimo ocorre nas proximidades onde observamos as flutuações. Estas flutuações podem estar relacionadas à perturbações ocorridas no estado $A^1\Sigma^+$ da molécula $NaLi$. Os resultados para as distribuições vibracionais das probabilidades e seções de choque induzido por colisão para as ramas P e R

são mostrados no apêndice A, na tabela A.3 e na tabela A.4 são mostrados as probabilidades total, tempos de vida total, seções de choque total médias e forcas oscilador total distribuida entre os níveis vibracionais v'' oriundo de $v' = 8$.

3.4 Perturbação

Do ponto de vista experimental, uma perturbação ocorre quando alguns níveis de energia de uma molécula se encontram em uma posição, ou em uma transição entre pares de níveis de energia com intensidade inesperada. Perturbações são as vezes um incomodo ou as vezes uma fonte de valiosas informações. Quando um estado quântico vinculado de uma molécula é acoplado por um estado continuo, existe uma certa probabilidade de que a molécula dissociará sobre excitação deste estado. Este fenomeno é chamado de predissociação. Reduz o tempo de vida do estado e pode ser observado como alargamento de linha, independente da técnica de detecção. A secção de choque de absorção, contudo, quando integrada sobre o perfil da linha não muda, e portanto a predissociação não é facilmente observada em absorção. Por causa da competição entre o decaimento radioativo e o dissociativo, a fluorescência produzida dos estados predissociativos diminue e consequentemente os efeitos de predissociação são mais facilmente observados em estudos de emissão. Predissociação eletrônica pode ser causada por um acoplamento com um estado repulsivo, ou por um estado intermediário no qual é altamente predissociativo. No primeiro caso existe um efeito global: todos os estados J de um desdobramento são afetados. Caso o acoplamento ocorra através de um estado intermediário, a predissociação manifestará naqueles estados J que aproximadamente coincide com o nível de perturbação. Esta característica de ressonância é chamada de predissociação accidental. Em nossos estudos observamos que os níveis vibracionais ($v' = 8$ e 12) do estado eletrônico $A^1\Sigma^+$ da molécula *NaLi* são fortes candidatos para

sofrer predissociação acidental, onde as taxas de decaimento incluindo taxas radioativa e não radioativa, são estimadas ser da ordem de 10^8 e $10^8 s^{-1}$ respectivamente.

No intuito de mostrar a presença de possíveis anomalias na intensidade da distribuição rotacional, a figura 3.10 **a**), exemplifica as razões teórica e experimentais $I_R(v'' = 17, J) / I_P(v'' = 17, J)$ das intensidades rotacionais das ramas P e R da banda vibracional ($v' = 8, v'' = 17$), do sistema de transição de ($v' = 8, J$) \rightarrow ($v'' = 17, J \pm 1$). E a figura 3.10 **b**), exemplifica as razões das intensidades rotacionais teóricas e experimentais $I_{v',v''}(J) / I_{v',v''}(J)$, das bandas vibracionais ($v' = 8, v'' = 17$) / ($v' = 8, v'' = 16$). De um modo geral, podemos observar nestes exemplos, que a dependência rotacional e vibracional das probabilidades de transição e intensidades de $A - X$ para as ramas P e R seguem os fatores de Franck-Condon e Hönl-London, com exceção nas proximidades daqueles valores de J onde observamos experimentalmente flutuações na intensidade.

Visto que, a intensidade ao longo da banda rotacional é dada pelo produto do fator de Hönl-London e o fator populacional de Boltzmann N e o tempo de vida do estado excitado. Logo, qualquer desvio no comportamento da intensidade é um indicativo de uma perturbação local.

Podemos analisar esta perturbação local, considerando a possibilidade de uma predissociação acidental. Neste caso tomemos dois estados, onde a componente rotacional do estado $|s, J\rangle$ é perturbado pelo estado $|p, J\rangle$ com respectivas taxas de relaxamento Γ_s e Γ_p . Todavia, a transição do estado $|p\rangle$ é proibida em excitação para o estado fundamental. A mistura dos estados $|s\rangle$ e $|p\rangle$ causa a diminuição da intensidade por dois efeitos. Primeiro, a intensidade é proporcional ao caracter s das funções de ondas misturadas c_s^2 ; portanto a transição para o estado $|p\rangle$ também recebe força de oscilador. Segundo, o tempo de vida efetivo $\tau(J)$ ou a taxa de relaxação $\Gamma(J)$ do estado misturado pode ser calculado a partir de Γ_s e Γ_p . Sobre estas condições uma quantidade η pode ser definida,

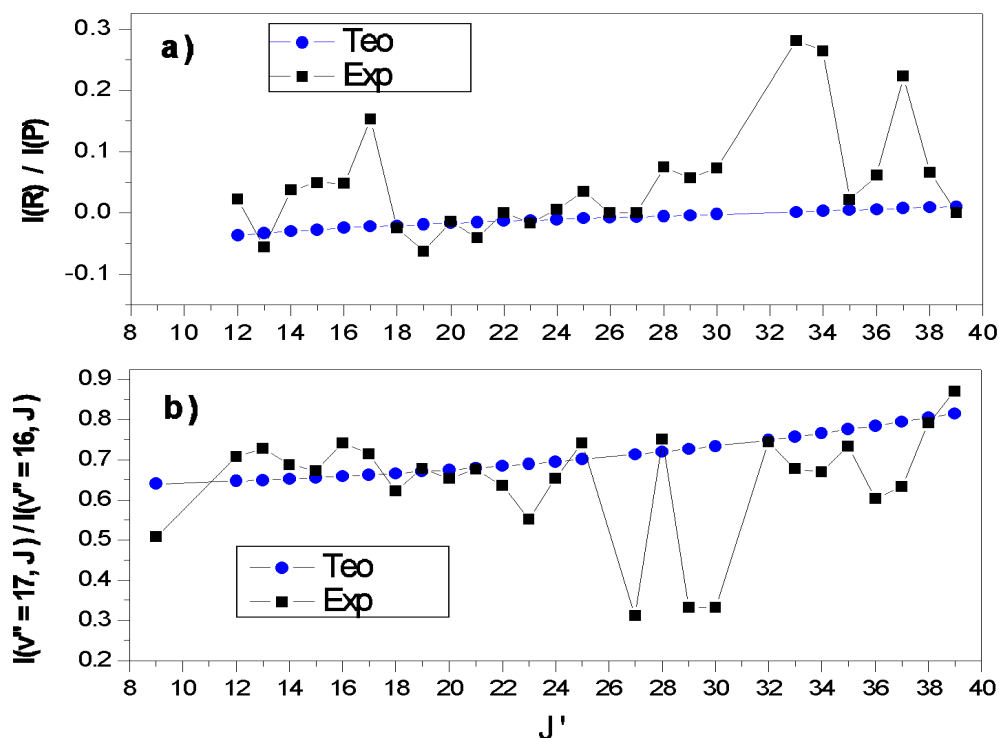


Figura 3.10: Anomalias nas intensidades das ramas $P(J)$ e $R(J)$. a) para os níveis rotacionais da banda ($v'' = 17; J' \pm 1$). b) para os níveis rotacionais da razão das bandas vibracionais $v'' = 16$ e $v'' = 17$ do *Nali*.

na qual representam os efeitos de perturbação na intensidade

$$\eta = \frac{c_s^2 \tau(J)}{\tau_s} = \frac{c_s^2 \Gamma_s}{\Gamma(J)}. \quad (3.24)$$

Com esta definição, η é a razão da atual intensidade e a intensidade caso não haja perturbação pelo estado $|p\rangle$.

Contudo, em um bom senso qualitativo o desaparecimento ou a diminuição da intensidade observada localmente pode ser interpretada como predissociação acidental, embora uma simples proporcionalidade com o tempo de vida τ não seja disponível. Como é sugerido na figura 3.4 que exemplifica uma porção do espectro de fluorescência induzida pela linha laser 15575.556cm^{-1} para o

sistema de transição $A^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$ ($v' = 8, v'' = 0$) da molécula *NaLi*, ocorrem o desaparecimento das linhas rotacionais $J'' = 26 \pm 1$. As anomalias são características interessantes que também foram observadas no espectro de fluorescência induzida pela linha laser 15934.426cm^{-1} sintonizada nos níveis rovibracionais ($v'' = 1, J'' = 30$) do estado eletrônico fundamental $X^1\Sigma^+$, e excitando para os níveis ($v' = 12, J' = 31$) do estado eletrônico $A^1\Sigma^+$. Observamos neste espectro que as intensidades das linhas devidos aos níveis rotacionais $J'' = 30 \pm 1$, quase que desaparecem por completo. Desde que todas as propriedades isoladas de uma molécula são explicitamente relatadas pela linha de força $S_{v',J' \rightarrow v'',J''}$, a natureza de uma perturbação que é manifestada como anomalias na intensidade, é profundamente dependente das linhas de força caso estas estejam sendo medidas no estado selecionado e na resolução espectral do específico experimento.

Observamos, no entanto, que o fenômeno de predissociação acidental da molécula de *NaLi* ainda não foi estudo experimentalmente, cabe-nos aqui apresentar as possíveis evidências deste fenômeno. No estudo de Fellows [29], foi apontado que a perturbação no estado $A^1\Sigma^+$ é devido provavelmente ao cruzamento com o estado $b^3\Pi$, que por sua vez é perturbado pelo estado contínuo $1^3\Sigma^+$. Como é mostrado na figura 3.2.

O diagrama de energias que descreve os pontos de cruzamentos entre os estados $A^1\Sigma^+$ e $^3\Pi$ é apresentado na figura 3.11. Para o estado $A^1\Sigma^+$ os termos T_e , G_v e B_v utilizados na construção do diagrama de energia foram obtidos da tabela 3.2, e para o estado $^3\Pi$ o termo $T_e = 12225\text{cm}^{-1}$ e os G_v e B_v foram obtidos a partir das constantes moleculares teóricas dadas por Schmidt-Mink [32], utilizando-se o método *RKR*. Os resultados teórico e experimental até um certo ponto são concordantes, mostrando que as atribuições das constantes moleculares do estado $b^3\Pi$ devem ser melhoradas. Uma vez que os desaparecimentos e enfraquecimentos de linhas observados experimentalmente ocorrem em (v', J')

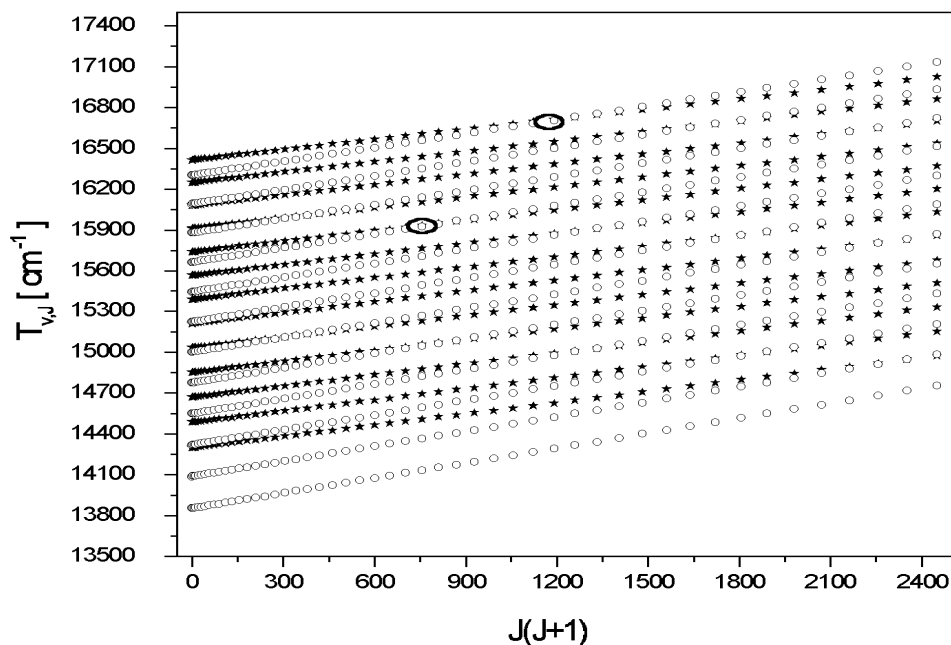


Figura 3.11: Termo de energia contra $J(J + 1)$. As linhas em (*) são atribuídas aos termos de energias do estado $A^1\Sigma^+$ para os níveis vibracionais $v = 0, 1, 2, \dots, 12$ e as linhas em (o) são atribuídas aos termos de energias do estado $b^3\Pi$ para os níveis vibracionais $v = 6, 7, 8, \dots, 17$. Os círculos representam os cruzamentos entre os dois estados eletrônicos nas proximidades dos pontos da equales espectros que foram observado experimentalmente o desaparecimento ou enfraquecimento de linhas fluorescentes.

= (8,26) do espectro de fluorescência induzida pela linha laser 15575.556cm^{-1} , e em $(v', J') = (12,30)$ do espectro de fluorescência induzida pela linha laser 15934.426cm^{-1} ; e através da figura foram observados os cruzamentos em torno de $(v', J') = (v_\Sigma = 8, J \cong 29)$ com $(v', J') = (v_\Pi = 14, J \cong 29)$ no primeiro caso, e em torno de $(v', J') = (v_\Sigma = 12, J \cong 38)$ com $(v', J') = (v_\Pi = 17, J \cong 38)$ no segundo caso.

Uma predissociação manifesta-se pela decomposição da molécula quando ela é excitada dentro de um estado quase-vinculado com respeito ao contínuo de dissociação dos átomos separados. Caso seja observado um pequeno en-

fraquecimento das linhas em emissão, o tempo de vida não radioativo tem a mesma ordem de grandeza do tempo de vida radioativo, que foi observado em meu estudo. Caso a transição seja fraca ou normalmente proibida, predissociações muito fracas podem ser detectadas: pequenos efeitos de primeira ordem pode ser mascarados por efeitos de segunda ordem. Se somente poucas linhas são misturadas ou enfraquecidas, é necessário considerar a possibilidade de predissociação accidental, ou, a interação de um terceiro estado envolvendo uma perturbação local pelo enfraquecimento do nível predissociado, como tem sido sugerido para a molécula *NaLi*. Portanto, levando em conta o princípio de Franck-Condon, uma transição não radioativa é possível se as curvas potenciais dos estados envolvidos interceptam, ou no mínimo vem muito próxima uma da outra. Para a molécula do *NaLi* excitada para o estado eletrônico $A^1\Sigma^+$ na proximidade do ponto de cruzamento com o estado $b^3\Pi$ uma transição é possível sem uma apreciável alteração da posição e momento, e portanto uma perturbação pode ocorrer. Porém, a transição não ocorre de imediato quando a molécula encontra-se nas proximidades do ponto de cruzamento, mas com uma certa probabilidade, que depende do tipo de estado eletrônico em que a molécula se encontra. Como mostra a figura 3.3, a molécula *NaLi* deverá em geral realizar um número de vibrações no estado $A^1\Sigma^+$ e depois *passar* para o estado $b^3\Pi$ enquanto atravessa o ponto de cruzamento das duas curvas potenciais. Desde que somente uns poucos níveis rotacionais são apreciavelmente misturados, os níveis misturados funcionam com uma passagem de transferência do estado $A^1\Sigma^+ \leftrightarrow b^3\Pi$ [47], como é evidenciado na figura 3.11. De acordo com os resultados mostrados nas figuras 3.7, 3.8 e 3.9 da seção anterior, e na figura 3.10, aquelas flutuações podem ser perturbações causadas devido a anomalias populacionais por colisões induzidas, uma vez que, colisões podem levar a ocorrência de transições para estados eletrônicos proibidos. Isto é reforçado pelo fato de que nos espectros tratados foram ob-

servado o desaparecimento e até mesmo o enfraquecimento de algumas linhas de emissão do estado $A^1\Sigma^+$. Esta análise reforça a possibilidade da existência de predissociação acidental em alguns níveis rovibracional da molécula *NaLi*.

3.5 Conclusão parcial

O *FIL* combinado com *ETF* é usado pela primeira vez para calcular as probabilidades de transição e tempos de vida radioativo para os níveis de energia do sistema de transição $A^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$ da molécula *NaLi*. Através desses dados, valores da probabilidade e seção de choque induzida por colisão puderam ser obtidos. Comparações das intensidades relativas experimentais e teóricas, para as séries fluorescentes *P* e *R*, evidência que o princípio de Franck-Condon governa a distribuição nos níveis vibracionais. Os resultados também mostram que para cada transição vibracional ou rotacional analisadas separadamente a dependência da distribuição da intensidade não segue exatamente os fatores de Franck-Condon ou Hönl-London, que podem ser devidos à variações em $\mu_e(r)$. Além disso, existe uma forte evidência de um terceiro estado envolvido que pode levar à perturbação local, que experimentalmente é observado como manifestação de anomalias na intensidade tornando estes níveis candidatos a níveis fracamente predissociado. No estado eletrônico $A^1\Sigma^+$ próximo ao ponto de cruzamento uma transição para o estado $b^3\Pi$ é possível ocorrer a decomposição da molécula do *NaLi* sem alteração da posição e momento. Porém, a molécula deverá realizar um número de vibrações no estado $A^1\Sigma^+$ é depois *passar* para o estado $b^3\Pi$ enquanto atravessar o ponto de cruzamento na curva potencial dos dois estados. Quando poucos níveis rotacionais são apreciavelmente misturados, estes níveis agem como uma passagem de transferência para $A^1\Sigma^+ \leftrightarrow b^3\Pi$. Então as flutuações observadas em nossos resultados podem ter sido perturbações causadas por anomalias populacional induzidas por colisões, entre a molécula *NaLi* e elementos presentes na célula além do

gás tampão (*Ar*). Visto que, Na_2 e Li_2 , por exemplo, também estão presentes na célula. Isto é reforçado pelo fato que nos espectros tratados foram observados enfraquecimentos e desaparecimentos de linhas de emissão do sistema de transição entre os estados eletrônicos $\text{A}^1\Sigma^+ - \text{X}^1\Sigma^+$ da molécula de *NaLi*.

Capítulo 4

Estudo espectroscópico dos radicais MgF e $MgCl$

Neste capítulo apresentaremos um estudo dos radicais MgF e $MgCl$, que são moléculas altamente iônicas, apropriadas para testes de simples modelos semi-clássicos de ligação e que pertencem ao grupo das moléculas monofluoreto alcalinos terrosos.

Tratando-se do radical de MgF a primeira dificuldade é o de produzir o seu espectro de emissão, uma vez que esta molécula é muito reativa e instável em sua forma livre. Os espectros térmicos de baixa resolução em terceira ordem, utilizados neste estudo foram obtidos a partir de uma fonte espectral de cátodo ôco, através de um espectrometro de rede de 2 m. Cobrindo a região de $27800 - 28000\text{cm}^{-1}$ do sistema de transição entre os estados eletrônicos $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$, faremos uma análise afim de atribuir as posições rovibracional das linhas de emissão, que pertencem as transições para $\Delta v = 0$ da molécula MgF . Devido a superposição das linhas rotacionais o espectro da molécula MgF é muito denso, tornando assim muito difícil de analisar a distribuição da intensidade para linhas rotacionais individuais. Sendo assim, iremos inicialmente utilizar as atribuições obtidas anteriormente em outros trabalhos para calcular as posições e as intensidades das linhas rotacionais. A partir disto, faremos comparações entre os espectros calculados e os experimentais, afim

de, atribuímos as corretas posições das ramas vibracionais no espectro experimental. Este procedimento nos permite estimar a temperatura da fonte espectroscópica.

Tratando-se do radical de $MgCl$ o sistema de bandas de emissão $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$ será estudo por meio de Espectroscopia de Transformada de Fourier em alta resolução (ETF). As espécies de $MgCl$ foram produzidas a partir da mistura de vapor de magnésio Mg com um fluxo gasoso de He/Cl_2 e excitado em um tubo de descarga tipo Schüller. Realizaremos a análise rovibracional das bandas $0-0$ e $0-1$ afim de determinar a constante vibracional ω_e e as constantes de separação spin-orbita A_0 e A_J do estado eletrônico $A^2\Pi$. Pela primeira vez as transições da espécie isotópica $^{24}Mg^{37}Cl$ podem ser indicadas e incluídas na análise que apresentaremos neste trabalho.

Antes de abordamos o nosso assunto objeto de estudo deste capítulo, faremos um breve resumo dos trabalhos e alguns estudos complementares que já foram feitos a respeito dos radicais de MgF e $MgCl$.

4.1 Resumo

O radical MgF

No ultravioleta existem três sistemas atribuídos ao MgF ; O sistema forte em 3686 - 3468 Å e os sistemas fracos em 2742 - 2642 Å e 2249 - 2387 Å. A primeira observação foi feita por Datta em 1921, a partir de um arco de carbono alimentado com MgF_2 onde ele identificou as ramas $P_1(0,0)$, $P_2(0,0)$ e $Q_2(0,0)$ nas posições 3594.2Å, 3592.8Å e 3588.4Å.

Em 1934 Jenkins e Grinfeld [67] efetuaram medidas das cabeças de bandas e da estrutura rotacional parcialmente resolvida das bandas de absorção do MgF e usaram para avaliar as constantes do sistema de transição $^2\Sigma^+-^2\Sigma^+$: onde obtiveram $\nu_{00} = 37187.4\text{cm}^{-1}$, $B'_0 = 0.537\text{cm}^{-1}$, $B''_0 = (0.518 \pm 0.010)\text{cm}^{-1}$ e $r''_0 = 1.75 \times 10^{-8} \text{cm}^{-1}$ e para o sistema de transição $^2\Pi-^2\Sigma^+$: obtiveram $\nu_{00} =$

27846.5cm^{-1} , $B'_0 = 0.5287\text{ cm}^{-1}$, $B''_0 = 0.518\text{ cm}^{-1}$. Jenkins e Grinfeld, observaram que o espectro apresentava comportamento analogo ao BeF obtido por Mulliken [66], exceto na degradação. Assim como Mulliken eles consideraram que o estado ${}^2\Pi$ era invertido, e obtiveram um valor de $A = -34.3\text{cm}^{-1}$ para a separação eletrônica do estado ${}^2\Pi$. E também observaram o efeito isótopos de Mg na seqüência +1 do sistema ${}^2\Sigma^+ - {}^2\Sigma^+$.

Em 1941 Fowler [68] reinvestigou o espectro de absorção, e observou que a estrutura rotacional da banda $0 - 0$ era bem resolvida mostrando somente a presença das ramas P e R sendo esta atribuída ao sistema de transição ${}^2\Sigma^+ - {}^2\Sigma^+$. Doze bandas foram observadas, e assim as constantes do sistema de transição $C^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$, puderam ser avaliadas: $\nu_{00} = 42528.0\text{cm}^{-1}$, $\omega'_e = 821.9\text{cm}^{-1}$, $\omega_e x''_e = \text{cm}^{-1}$, $\omega''_e = 717.1\text{cm}^{-1}$, $\omega_e x''_e = 3.67\text{cm}^{-1}$. Fowler utilizou as medidas obtidas por *Datta* para reavaliar os números quânticos vibracionais do sistema de transição $A^2\Pi - X^2\Sigma^+$, que havia sido indicado incorretamente por *Johnson* em 1929, Fowler obteve os seguintes valores de constantes para o sistema de transição entre os estados eletrônicos $A^2\Pi - X^2\Sigma^+$: $\nu_{00} = 27847.4\text{cm}^{-1}$, $\omega'_e = 746\text{ cm}^{-1}$, $\omega_e x''_e = 3.97\text{cm}^{-1}$, $\omega''_e = 718.2\text{cm}^{-1}$, $\omega_e x''_e = 4.02\text{cm}^{-1}$. As três cabeças de bandas $P_1(0,0)$, $P_2(0,0)$ e $Q_2(0,0)$ nas posições 27814.7cm^{-1} , 27825.7cm^{-1} e 27860.0cm^{-1} estavam de acordo com os valores apontados por Jenkins e Grinfeld. A partir destas indicações, os termos de energia para a origem da banda $0 - 0$ obtidos para os sub-estados $A^2\Pi_{1/2}$ e $A^2\Pi_{3/2}$ do estado $A^2\Pi$ são $\nu_0(A^2\Pi_{3/2}) = 27829.4\text{cm}^{-1}$, $\nu_0(A^2\Pi_{1/2}) = 27863.7\text{cm}^{-1}$ desde que o estado $A^2\Pi$ é considerado invertido.

Em 1967 Barrow e Beale [69] fizeram uma análise da estrutura rotacional das bandas $0 - 0$ e $0 - 1$, $(1, 0)$ do sistema de transição entre os estados eletrônicos $A^2\Pi - X^2\Sigma$ e das bandas $(0, 0)$ e $(1, 1)$ dos sistemas de transição entre os estados eletrônicos $B^2\Pi - X^2\Sigma^+$ e $C^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ da molécula do MgF . Tais estimativas de constantes rotacionais concordaram com os resultados obtidos Jenkins e Grin-

feld. Suas estimativas para as constantes vibracionais do estado fundamental foram de $\Delta G_{1/2} = 711.69\text{cm}^{-1}$, $\omega_e'' = 721.6\text{cm}^{-1}$ e $\omega_e x_e'' = 4.94\text{cm}^{-1}$. Barrow e Beale também observaram que com a constante de separação spin-orbita de $A_{SO} = -34.3\text{cm}^{-1}$ as constantes de desdobramentos tipo lambda para $v = 0$ são $p = (1.7 \pm 1.3) \times 10^{-3}$, $q = -(1.7 \pm 0.3) \times 10^{-4}$ e para $v = 1$ é $p = (1.3 \pm 0.9) \times 10^{-3}$, $q = (-3.14 \pm 0.07) \times 10^{-4}$ e para $A_{SO} = 36.4\text{cm}^{-1}$ as constantes de desdobramentos tipo lambda para $v = 0$ são $p = -(0.6 \pm 1.3) \times 10^{-3}$, $q = -(1.7 \pm 0.2) \times 10^{-4}$ e para $v = 1$ são $p = -(12 \pm 2) \times 10^{-3}$, $q = -(3.2 \pm 0.1) \times 10^{-4}$ calculados para uma das componentes do sistema $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$. Eles concluíram neste mesmo trabalho que as variações destes desdobramentos com os números quânticos rotacionais sugerem que o estado $A^2\Pi$ é invertido, que é creditado a uma configuração $\pi^2\sigma^2$. Eles observaram também que o estado $X^2\Sigma^+$ apresenta-se como um estado de *Rydberg* ...($\sigma 4s$) e o seu potencial de ionização é estimado em 7.6_8ev , e a distância internuclear no estado fundamental $r_e = 1.750\text{\AA}$.

Em 1970 Knight *et al.* [70, 71], obtiveram o espectro *ESR* da Molécula MgF em seu estado fundamental $X^2\Sigma^+$ que foi medido enquanto aprisionado em neônio sólido e matrizes de argônio á 4K. Eles apontaram que cálculo do tensor g indica que o primeiro estado excitado $^2\Pi$ do MgF é um estado regular, atribuído à configuração $\pi^4\pi$. Eles observaram o *ESR* do MgF em matrizes, e determinaram $\Delta g_{\perp} = -0.001$ que tem com base o acoplamento de um estado excitado Π_r com o estado fundamental $^2\Sigma$.

Em 1993 Anderson *et al.* [74], utilizaram técnicas de absorção direta para obter o espectro rotacional puro do MgF em seu estado eletrônico fundamental $X^2\Sigma^+$, a partir de ondas milimétricas/ submilimétricas. Anderson *et al.*, determinaram as constantes rotacionais e as constantes de estrutura fina. Eles observaram que quando comparados os parâmetros de estrutura hiperfina do radical MgF com de outros radicais pesados, o radical MgF apresenta maior caráter de ligação covalente entre os radicais de monofluoreto de alcalinos ter-

rosos. Eles encontraram os seguintes valores para as constantes rotacionais do ^{24}MgF : $B_e'' = 0.51926\text{cm}^{-1}$, $\alpha_e'' = 4.7164 \times 10^{-3}\text{cm}^{-1}$, $\gamma_e'' = 1.7442 \times 10^{-5}\text{cm}^{-1}$ e valor de $r_e'' = 1.7499 \text{ \AA}$ derivado de B_e'' . E para as constantes hiperfina valor de: $b = 5.1592 \times 10^{-3}\text{cm}^{-1}$, $c = 5.9529 \times 10^{-3}\text{cm}^{-1}$ para ^{24}MgF , e valores de: $b = -1.0305 \times 10^{-2}\text{cm}^{-1}$, $c = 4.9091 \times 10^{-4}\text{cm}^{-1}$ e $eqQ = -6.676 \times 10^{-4}\text{cm}^{-1}$ para ^{25}MgF .

Em 1993 Buckingham *et al.* [73], utilizaram vários modelos *ab-initio* para calcular o acoplamento hiperfino em moléculas monofluoreto de alcalinos terrosos, e obtiveram para a constante de acoplamento hiperfino do MgF , calculado na posição de equilíbrio R_e um valor de $A_{iso} = 6.2398 \times 10^{-3}\text{cm}^{-1}$. Suas estimativas teóricas de constantes para o estado fundamental $X^2\Sigma^+$ da molécula do MgF são: $\omega_e'' = 697.5\text{cm}^{-1}$, $B_e'' = 0.5023\text{cm}^{-1}$ e observaram um valor de $\mu = 3.186 \text{ D}$ para o momento de dipolo elétrico. Buckingham observou que a transferência de cargas de F^- para M^+ (metal) e a sobreposição eletrônica leva ao acoplamento hiperfino que demonstra a intrínseca limitação de modelos iônicos.

Em 1995 Bernath *et al.* [75], obtiveram o espectro de emissão da rotação-vibração do estado eletrônico fundamental em alta resolução na região do infravermelho, através de Espectroscopia de Transformada de Fourier (*ETF*). Apesar das linhas rotacionais serem bem resolvidas, eles não observaram a separação spin-orbita no estado fundamental $X^2\Sigma^+$ do MgF . Assim sendo, eles trataram o estado fundamental do MgF como se fosse um estado $^1\Sigma^+$ para obter as constantes vibracionais e rotacionais. Suas estimativas para as constantes vibracionais e rotacionais são: $B_e'' = 0.51927\text{cm}^{-1}$, $\omega_e'' = 720.14042\text{cm}^{-1}$ e $\omega_e x_e'' = 4.26014\text{cm}^{-1}$, $\alpha_e'' = 4.71744 \times 10^{-3}\text{cm}^{-1}$ e $\gamma_e'' = 1.6509 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$.

O radical MgCl

Até recentemente, dados a respeito do radical MgCl eram escasos. Estudos espectroscópicos experimentais realizados por Herzberg e Huber [81] providenciaram valiosas informações a respeito de dois sistemas de bandas, o sistema de transição entre os estados eletrônicos $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$ e o sistema de transição

entre os estados eletrônicos $B^2\Sigma^+-X^2\Pi$ do radical MgCl. Porém Morgan [82] foi quem realizou pela primeira vez uma análise vibracional detalhada do sistema de transição entre os estados eletrônicos $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$. E da mesma forma, Rao e Rao [83] foram quem realizaram pela primeira vez uma análise do sistema de transição entre os estados eletrônicos $B^2\Sigma^+-X^2\Pi$, e Darji *et al.* [84] estudaram o efeito de mudanças de isótopos para este sistema de transição. Morgan e Barrow [85], assumiram o estado eletrônico $A^2\Pi$ como invertido e realizaram pela primeira vez um estudo da estrutura rotacional para os sistemas de bandas $0-0$ e $0-1$ do sistema de transição entre os estados eletrônicos $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$. Posteriormente Patel e Patel [86] analisaram os mesmos sistemas de bandas e determinaram um conjunto de constantes moleculares diferentes daquelas observadas por Morgan e Barrow [85]. Singh *et al.* também fotografaram o sistema de bandas $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$, e realizaram uma análise rotacional das bandas $0-0$, $0-1$ e $0-2$. Neste mesmo trabalho a separação de desdobramento de spin para as bandas $0-1$ e $0-2$ do estado eletrônico fundamental foram obtidos e observaram o estado eletrônico $A^2\Pi$, como sendo regular. Contudo, devido a limitada resolução de seu experimento não foi permitido uma observação direta da separação de desdobramento de spin da banda $0-0$, ou a indicação da espécie isotópica $^{24}\text{Mg}^{37}\text{Cl}$. Singh *et al.* também fotografaram o sistema de $B^2\Sigma^+-X^2\Pi$ da banda $0-0$, e observaram perturbações rotacionais nos níveis de energias F_2 do estado eletrônico $B^2\Sigma^+$ do nível vibracional ($v = 0$). Uttam *et al.* [89], realizaram uma análise em baixa resolução da estrutura vibracional do sistema de transição entre os estados eletrônicos $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$. M. Bogey *et al.* [90] obtiveram o espectro rotacional em ondas milimétricas na região entre 130 - 290 GHz do estado fundamental. Eles efetuaram uma análise global incluindo todos os níveis vibracionais observados em seu conjunto de dados. Um espectrômetro de microondas por transformada de Fourier aliado a uma fonte laser de ablação foi utilizado por Ohshima e Endo [91] para efetuar um

estudo do espectro rotacional para os níveis vibracional $v = 0$, $v = 1$ do radical $^{24}\text{Mg}^{35}\text{Cl}$. Posteriormente Anderson e Ziurys [92], realizaram novas medidas em ondas milimétricas na região entre 260 - 380 GHz, e estudaram a estrutura hiperfina e observaram várias transições das espécies isotópicas $^{25}\text{Mg}^{35}\text{Cl}$, $^{25}\text{Mg}^{37}\text{Cl}$, $^{26}\text{Mg}^{35}\text{Cl}$, e $^{26}\text{Mg}^{37}\text{Cl}$ do nível vibracional $v = 0$ do estado fundamental. Bourguignon *et al.* [93] utilizaram a detecção por fluorescência induzida por laser para estudar a reação de $\text{Mg}(^1\text{S}) + \text{Cl}_2$, e foram capazes de derivar um conjunto de constantes moleculares para os níveis vibracionais ($v = 0$ e 1) do estado eletrônico fundamental $X^2\Sigma^+$ e para o nível vibracional ($v = 0$) do primeiro estado eletrônico excitado $A^2\Pi$. O primeiro estado eletrônico excitado do radical MgCl apresenta características muito interessantes devido a misturas com um estado eletrônico $^2\Pi_i$ repulsivo intertido. Rostas *et al.* [94], realizaram experimentos de excitação laser, e observaram que o estado eletrônico $A^2\Pi$ sofre predissociação, apresentando um corte na intensidade no nível vibracional $v_A = 7$. Estes autores tomaram os dados espectrais rotacionais opticamente resolvidos de [85, 87] e os dados de ondas milimétricas de [90] e realizaram uma análise de várias bandas do sistema de transição entre os estados eletrônicos $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$. A partir de suas análises obtiveram um valor positivo para a constante de desdobramento lambda, que esta em contraste com o valor previsto teoricamente baseado no simples modelo de precessão pura [47]. Hirao *et al.* [96], obtiveram o espectro de emissão do sistema de transição entre os estados eletrônicos $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$ do radical MgCl , através de espectroscopia por transformada de Fourier (ETF). Eles realizaram um tratamento rovibracional completo das bandas $0-0$ e $0-1$, incluindo a dependência vibracional das constantes do estado fundamental e da separação de spin-órbita do estado eletrônico $A^2\Pi$.

4.2 O sistema de interação $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$

Iremos utilizar os conceitos teóricos apresentados no capítulo 2, para descrever o sistema de interação entre os estados eletrônicos $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$. Contudo, enquanto o estado $X^2\Sigma^+$ é dado em termos do caso de Hund (b), o estado $A^2\Pi$ por outro lado, é dado tanto em termos do caso de Hund (a) ou (b), ou mesmo um caso intermediário entre estes dois. A utilização do caso de Hund (a) para os níveis de energias rotacionais de uma molécula diatômica é sugerido quando as separações de energias entre as componentes multipletes da molécula não rotacional são todos grandes comparados com o produto BJ sendo B a constante rotacional e J o número quântico rotacional, e o caso de Hund (b) para os níveis rotacionais é sugerido quando estas separações de energias são todas pequenas comparadas com BJ .

Existem fortes evidências experimentais de que o estado $^2\Pi$ dos radicais de *MgF* e *MgCl* pertencem ao caso de Hund (a), assim sendo, todas as transições de acordo com as regras de seleção para $\Delta J = 0, \pm 1$ e $+ \leftrightarrow -$ são possíveis. Então nós podemos dividir cada uma das bandas do sistema $^2\Pi - ^2\Sigma^+$ em dois sub-sistemas $^2\Pi_{3/2}-^2\Sigma^+$ e $^2\Pi_{1/2}-^2\Sigma^+$ de bandas, que são separados um do outro por uma constante de separação A^{SO} do estado eletrônico $^2\Pi$.

Consequentemente existem duas linhas zero cuja a separação é aproximadamente constante para diferentes bandas do sistema de bandas. Com isso, o sistema de transição entre os estados eletrônicos $^2\Pi-^2\Sigma^+$ é composto por doze ramos, em que cada sub-sistema é composto por três ramos principais e três ramos satélites, que dependendo do tipo de transição são representadas por: (P_{11}, Q_{11}, R_{11}) para as ramos principais e (P_{12}, Q_{12}, R_{12}) para as ramos satélites do sub-sistema $^2\Pi_{1/2}-^2\Sigma_{e/f}^+$. Da mesma forma são representadas por (P_{22}, Q_{22}, R_{22}) para as ramos principais e (P_{21}, Q_{21}, R_{21}) para as ramos satélites do sub-sistema $^2\Pi_{3/2}-^2\Sigma_{e/f}^+$. Os índices 1 e 2 indicam se as transições estão ocorrendo de $^2\Pi_{3/2}$

ou ${}^2\Pi_{1/2}$ para ${}^2\Sigma_e^+$ ou ${}^2\Sigma_f^+$. Geralmente escolhe-se o índice 1 para especificar os termos de energias dos estados ${}^2\Pi_{1/2}$ e ${}^2\Sigma_e^+$ e o índice 2 para especificar os termos de energias dos estados ${}^2\Pi_{3/2}$ e ${}^2\Sigma_f^+$, esta escolha de índices é usado se o estado eletrônico ${}^2\Pi$ é considerado regular, e o oposto se for invertido.

4.3 Análise espectroscópica do radical *MgF*

Um estudo da distribuição vibracional do sistema de transição entre os estados eletrônicos $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$ do radical *MgF* será realizado considerando o estado eletrônico $A^2\Pi$ invertido. O procedimento utilizado para derivar os níveis de energias do estado eletrônico ${}^2\Pi$ são aqueles descritos por Hougen [59], e para derivar os níveis de energias do estado eletrônico ${}^2\Sigma^+$ são aqueles descritos por Lefebvre-Brion [47].

Os termos de energias rotacionais para os dois sub-estados eletrônicos do estado eletrônico ${}^2\Pi$ são dados na forma:

$$T({}^2\Pi_{\Omega=\frac{3}{2}}) = T_v^{\Pi} + B \langle L_{\perp}^2 \rangle + B \left((J + 1/2)^2 - 1 \right) + 1/2 \sqrt{A^{SO}(A^{SO} - 4B) + 4B^2(J + 1/2)^2} \quad (4.1)$$

e

$$T({}^2\Pi_{\Omega=\frac{1}{2}}) = T_v^{\Pi} + B \langle L_{\perp}^2 \rangle + B \left((J + 1/2)^2 - 1 \right) - 1/2 \sqrt{A^{SO}(A^{SO} - 4B) + 4B^2(J + 1/2)^2} \quad (4.2)$$

As duas componentes $|{}^2\Sigma_e^+\rangle$ e $|{}^2\Sigma_f^+\rangle$ para o estado eletrônico ${}^2\Sigma^+$ são obtidas a partir das definições dadas pelas expressões de 2.52 à 2.57. Assim os termos de energias para estas duas componentes são expressos em termos do número quântico rotacional *J*, como:

$$T({}^2\Sigma_e^+) = T_v^{\Sigma} + B \left(J(J + 1) + 1/4 - \left(J + \frac{1}{2} \right) \right) \quad (4.3)$$

e

$$T(^2\Sigma_f^+) = T_v^\Sigma + B \left(J(J+1) + 1/4 + (J + \frac{1}{2}) \right). \quad (4.4)$$

O termo T_v^Π nas equações 4.1 e 4.2 e o termo T_v^Σ nas equações 4.3 e 4.4, em cada caso são dados pela média entre as contribuições eletrônicas e vibracional dos sub-estados envolvidos.

Para uma transição $A^2\Pi(a)-X^2\Sigma^+(b)$, dois sub-sistemas são esperados, cada um com seis ramos. Todavia, para separações de spin desprezíveis no estado eletrônico $X^2\Sigma^+$, duas das ramos satélites torna-se misturadas com as ramos principais. Na estrutura rotacional das bandas, observa-se o conjunto das ramos $P_{11} + {}^PQ_{12}$, e das ramos ${}^Q P_{21} + Q_{22}$ e da rama P_{22} e os outros conjuntos de ramos não são facilmente detectadas experimentalmente, uma vez que, suas intensidades são muito menores em comparação as intensidades das ramos já descritas. É visto também que a intensidade da rama Q_{22} é maior.

Utilizando as constantes espectroscópicas observadas em trabalhos anteriores, por Bernath *et al.* [75] para o estado eletrônico $X^2\Sigma^+$, e para o estado eletrônico $A^2\Pi$ por [33], calculamos a intensidade de cada rama, e através de comparações com as intensidades obtidas experimentalmente observamos a necessidade de efetuar correções nas posições de algumas ramos. De posse da separação entre os máximos de intensidades das ramos $P_{22}(0,0)$ e $Q_{22}(0,0)$ estimamos as temperaturas rotacional e a partir das intensidades máximas da ramos Q_{22} estimamos a temperatura vibracional. E também de posse dos números de ondas corrigidos recalculamos as constantes espectroscópicas. Todavia, antes de apresentarmos estes resultados faremos uma breve descrição do procedimento experimental e do procedimento teórico utilizado para calcular as intensidade de cada linha e consequentemente obter as intensidades das bandas de emissão.

4.3.1 Descrição do espectro experimental

O espectro experimental utilizado neste estudo foi produzido a partir de uma fonte espectral de cátodo ôco carregado com $\approx 5g$ do sal de MgF_2 e usando o Argônio Ar como gás tampão. A maior dificuldade encontrada na obtenção do espectro de emissão da molécula do MgF foi o de ajustar os parâmetros envolvidos desde: dimensões do cátodo ôco e da célula, pressão, corrente e pureza da amostra. No intuito de atingir estabilidades do sistema, estes parâmetros devem estar em comum acordo.¹ As condições de estabilidade e obtenção dos espectros foram atingidas utilizando pressão em torno de $\approx (0.5 \pm 0.1)$ Torr, e corrente em torno de (0.80 ± 0.1) Amp e tensão estável de ≈ 400 Volts.

Os espectros experimentais foram obtidos com resolução de $\approx 2.784\text{cm}^{-1}$ em terceira ordem e abertura das fendas de entrada e saídas do espectrômetro de 0.3mm. Conseguimos produzir um total de seis espectros, na região de 27800 - 28000 cm^{-1} que pertencem ao sistema de transição $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$ para $\Delta v = 0$ da molécula do MgF , em que a reprodutibilidade dos espectros foram observadas. No intuito de amenizar os ruídos utilizamos a média destes seis espectros afim de efetuar a análise da distribuição vibracional.

4.3.2 Relação para a intensidade teórica.

A intensidade de uma linhas de emissão em (erg/s) é dada por *Mulliken* [76]:

$$I_{ij} = C\nu_{ij}^A H_{J'} \frac{N}{g_i} \quad (4.5)$$

Nesta expressão C é uma constante de aproximação, ν_{ij} é o número de onda da linha, $H_{J'}$ é uma função analítica dos números quânticos rotacionais (fator de Hönl-London). N é o número total de moléculas por centímetro cúbico e $g_i = 2J' + 1$ é o peso estatístico no estado inicial.

¹Segundo explicações do Prof: King Ray Tsui - IF-UFF, estas são as condições necessárias para que possa ser atingido o equilíbrio entre o gradiente de pressão do plasma produzido pela descarga e o gradiente pressão do gás utilizado [13].

Todavia se assumirmos que a distribuição inicial de moléculas esta em equilíbrio térmico, ou seja, em uma mesma temperatura T , o fator $\frac{N}{g_i}$ na equação 4.5 torna-se proporcional ao fator de Boltzmann $e^{-\frac{E}{kT}}$. Aqui E pode ser escrito em termos das contribuições eletrônica, vibracional e rotacional $E = E_e + E_v + E_r$. Para estados eletrônicos multipletes no caso de Hund (*a*), cada banda é composta de duas ou mais sub-bandas. Como foi demonstrado na seção 4.2, quando os multipletes são largamente espaçados as sub-bandas apresentam grandes separações e é melhor considerá-las como bandas separadas pertencendo a diferentes sub-sistemas de um sistema de bandas multipletes. Em bandas semelhantes temos $E_e = E_0^e + A\Lambda\Sigma$.

Nas bandas de emissão, a distribuição inicial de moléculas entre diferentes níveis rotacionais de um dado estado eletrônico e vibracional é aproximado para o equilíbrio térmico, e assim a temperatura do sistema pode ser indicada pela temperatura da distribuição rotacional.

No trabalho de Hill e Van Vleck [77] foi mostrado que os fatores de Hönl-London $H_{J'}$, (que aparece na equação 4.5), que governam as intensidades no sistema de bandas da transição $A^2\Pi(a)-X^2\Sigma^+(b)$, em função de Y e J podem ser escritos, para cada rama, como Earls [78]:

$${}^{PP}P_{12} \text{ e } P_{22} : H_{J'} = \frac{(2J' + 1)^2 + (2J' + 1)U(4J'^2 + 4J' + 1 - 2Y)}{32J' + 32} \quad (4.6)$$

$${}^QP_{21} \text{ e } P_{11} : H_{J'} = \frac{(2J' + 1)^2 + U(2J' + 1)(4J'^2 + 4J' - 7 + 2Y)}{32J' + 32} \quad (4.7)$$

$${}^PQ_{12} \text{ e } Q_{22} : H_{J'} = 1/32 \frac{(2J' + 1)(4J'^2 + 4J' - 1 + U(8J'^3 + 12J'^2 - 2J' + 1 - 2Y))}{J'(J' + 1)} \quad (4.8)$$

$${}^R Q_{21} \text{ e } Q_{11} : H_{J'} = 1/32 \frac{(2J' + 1) (4J'^2 + 4J' - 1 + U (8J'^3 + 12J'^2 - 2J' - 7 + 2Y))}{J'(J' + 1)} \quad (4.9)$$

$${}^Q R_{12} \text{ e } R_{22} : H_{J'} = 1/32 \frac{(2J' + 1)^2 + U (2J' + 1) (4J'^2 + 4J' - 7 + 2Y)}{J'} \quad (4.10)$$

$${}^{RR} R_{21} \text{ e } R_{11} : H_{J'} = 1/32 \frac{(2J' + 1)^2 - (2J' + 1) U (4J'^2 + 4J' + 1 - 2Y)}{J'} \quad (4.11)$$

onde que nestas equações $U = Y^2 - 4Y + (2J + 1)^{-1/2}$ e $Y = A^{SO}/B$.

Cada uma destas equações será substituída na equação 4.5 para simular a intensidade de emissão teórica.

Ante disso, temos que definir o número de onda ν_{ij} da linha de emissão, que é igual a diferença entre os termos de energia do estado superior e estado inferior. As expressões utilizadas para calcular os termos de energias do estado superior ${}^2\Pi$ são as equações 4.1 e 4.2 acrescidas da contribuição do termo de correção de distorção centrífuga D_v .²

Para efeito de cálculos é conveniente colocarmos o termo T_v^Π que aparece nas equações 4.1 e 4.2, e o termo T_v^Σ que aparece nas equações 4.3 e 4.4, em função das contribuições das energias eletrônica e vibracional, referentes ao nível de energia mais baixo, que para cada estado eletrônico é expresso por:

$$T_v^\Pi = T_0^\Pi + (\omega'_e - \omega_e x'_e) v' - \omega_e x'_e v'^2, \quad (4.12)$$

$$T_v^\Sigma = T_0^\Sigma + (\omega''_e - \omega_e x''_e) v'' - \omega_e x''_e v''^2. \quad (4.13)$$

²De acordo com Herzberg [33](Pag.232) a contribuição deste termo para a energia da linha de emissão rotacional é dado por: $-D_v(J')^4$ para o sub-estado ${}^2\Pi_{\frac{1}{2}}$, e $-D_v(J' + 1)^4$ para o sub-estado ${}^2\Pi_{\frac{3}{2}}$.

Onde $T_0^{\Pi} = (T_e^{2\Pi_{1/2}} + T_e^{2\Pi_{3/2}})/2 + \omega'_e/2 - \omega_e x'_e/4$, e o termo $T_0^{\Sigma} = \omega''_e/2 - \omega_e x''_e/4$, uma vez que, para o estado eletrônico fundamental a contribuição da energia eletrônica é $T_e^{\Sigma} = 0$.

Para o caso do estado eletrônico $A^2\Pi$ invertido o número de onda ν_{ij} é dado por:

$$\nu_{ij} = T'_i - T''_j \quad \text{para} \quad \begin{cases} i, j = 1 & \text{Estados } 2\Pi_{3/2}, 2\Sigma_e^+ \\ i, j = 2 & \text{Estados } 2\Pi_{1/2}, 2\Sigma_f^+ \end{cases} \quad (4.14)$$

que serão utilizados para atribuímos os números de ondas das linhas rotacionais das ramas (Q_{ij} , P_{ij} , R_{ij}) de acordo com a regras de seleção $\Delta J = 0, \pm 1$.

Assumindo-se que o equilíbrio térmico da distribuição populacional segue a distribuição de Boltzmann, então o número de moléculas total N que aparece na equação 4.5 é dado pela distribuição das populações térmicas rotacional e vibracional:

$$N = N_0 \frac{(2J+1)e^{-\frac{hc(G_0(v)+F(J))}{KT}}}{Z}. \quad (4.15)$$

N_0 é o número de moléculas inicial, $Z = Z_{elec}Z_{vib}Z_{rot}$ é a função de partição total, que é dada pelo produto das funções de partições eletrônica, vibracional e rotacional. A função de partição eletrônica é dado por $Z_{elec} = g_e = 1$.

A função de partição vibracional é definida como:

$$Z_{vib} = \sum_v e^{-\frac{hcG_0(v)}{KT}}. \quad (4.16)$$

A quantidade $e^{-\frac{hcG_0(v)}{KT}}$ fornece o número relativo de moléculas nos diferentes níveis vibracional referente ao número de moléculas do nível vibracional mais baixo.

E a função de partição rotacional é definida como:

$$Z_{rot} = \sum_J (2J + 1) e^{-\frac{hcF(J)}{KT}}. \quad (4.17)$$

Para altas temperaturas segundo Herzberg [33] a expressão 4.17 pode ser aproximada para:

$$Z_{rot} = \frac{KT}{hcB}. \quad (4.18)$$

O número de moléculas nos níveis rotacionais J referente ao estado vibracional mais baixo em uma dada temperatura T é então proporcional a,

$$N_J = N_0 \frac{hcB}{KT} (2J + 1) e^{-\frac{hcF'(J)}{KT}}. \quad (4.19)$$

Observa-se nesta expressão que, devido a presença do fator $(2J + 1)$, o número de moléculas nos diferentes níveis rotacionais, atinge um valor máximo correspondente a um J_{max} e depois sofre um decaimento, e que a localização deste máximo depende da distribuição de temperatura rotacional.

Da condição $\frac{dN_J}{dJ} = 0$ é facilmente visto que valor de J_{max} encontra-se em

$$J_{max} = 1/4 \sqrt{1 + 8 \frac{KT}{hcB'_v}} - 3/4, \quad (4.20)$$

calculado a partir do termo de energia rotacional $F'(J)$ do estado $A^2\Pi$.

As variações das intensidades das linhas em uma banda rovibracional como uma função de J é dado essencialmente pela distribuição térmica dos níveis rotacionais, e em uma primeira aproximação, a intensidade é proporcional ao número de moléculas nos níveis rotacionais, expressão 4.19.

Em uma banda não resolvida rotacionalmente, se a separação entre os máximos de intensidades de duas ramas ainda puder ser reconhecido, um valor para a temperatura T pode ser obtido. Este valor de temperatura pode ser obtido como segue, isto se as constantes rotacionais B'' e B' são previamente conhecidas.

Utilizando-se a expressão 4.14 para calcular os números de ondas das ramas, por exemplo: P_{22} e Q_{22} , podemos mostrar que, a separação entre estas ramas, calculada em função do número quântico rotacional J' do estado excitado, é dada por:

$$\Delta\nu_{QP} = Q_{22} - P_{22} = F''(J' + 1) - F''(J') = B_v''(2J' + 3) \quad (4.21)$$

Para uma transição num mesmo estado eletrônico e vibracional, as intensidades máximas de ambas as ramas, vem de um mesmo número quântico rotacional do estado excitado, J_{max} . Substituindo J' por J_{max} , a equação 4.20, na expressão 4.21, é visto que a separação entre os dois máximos de intensidades $\Delta\nu_{QP_{max}}$ em cm^{-1} , é dado por:

$$\Delta\nu_{QP_{max}} = 1/2 B_v'' \left(\sqrt{1 + 8 \frac{KT}{hcB_v'}} + 3 \right). \quad (4.22)$$

Reconhecendo no espectro a separação das ramas envolvidas, pode-se estimar a temperatura da distribuição rotacional através da equação 4.22, e substituindo este valor de temperatura na equação 4.20 obtem-se um valor aproximado de J_{max} .

De posse do número de onda ν_{ij} , dos fatores de Hönl-London $H_{J'}$, da função de partição Z , dos termos de energia vibracional e rotacional, e da temperatura T , quando substituídos na expressão 4.5 podemos calcular a intensidade de cada linha de emissão, e a intensidade da banda de emissão para um dado par de níveis vibracionais (v', v'') é obtida através da soma de todas estas linhas. Finalmente chegamos em uma equação modelo a qual será utilizada para calcular o espectro teórico das bandas de emissão e assim compararmos com o espectro obtido experimentalmente.

$$I_{em} = \sum I_{v'J',v''J''} \quad (4.23)$$

4.3.3 Análise comparativa das intensidade teórica e experimental

Utilizando as constantes espectroscópicas observadas nos trabalhos anteriores que são mostrados na tabela 4.1, e a equação modelo 4.23 construímos o espectro teórico para as transições vibracionais $\Delta v = 0$ para os níveis vibracionais variando de ($v' = v''$, 0...4) do sistema de banda da transição entre os estados eletrônicos $A^2\Pi-X^2\Sigma$ do radical de *MgF*.

Tabela 4.1: Constantes espectroscópicas para o estado fundamental e primeiro estado excitado do radical de *MgF*. Na coluna (a) são mostrados os valores de constantes obtidas por Bernath *et al.* [75]. Na coluna (b) são mostrados os valores de constantes obtidas por Herzberg [33]. Todas as constantes são em cm^{-1} .

constantes	$X^2\Sigma^+$ (a)	$A^2\Pi$ (b)
T_e	0	27849.5 \odot 27815.2 \ominus
ω_e	720.1402(30)	746
$\omega_e x_e$	4.26018(16)	3.97
B_e	0.519272510(42)	0.529
$10^3\alpha_e$	4.717446(43)	
A^{SO}	0	-34.3
$10^6 D_e$	1.08079(16)	

\odot Termo de energia do sub-estado $A^2\Pi_{1/2}$.

\ominus Termo de energia do sub-estado $A^2\Pi_{3/2}$.

Números entre parêntese representam as incertezas.

A partir destas constantes espectroscópicas obtivemos o número de ondas das linhas rovibracionais para cada rama do sistema de transição entre os estados eletrônicos $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$. Com estes números de ondas foi possível identificar e atribuir previamente as posições das ramas envolvidas nas transições, principalmente para aquelas transições devidos ao par de níveis vibracionais (v', v'') = (0,0) e (1,1), conforme mostram a figura 4.1.

Uma vez identificado cada rama no espectro experimental, utilizamos os

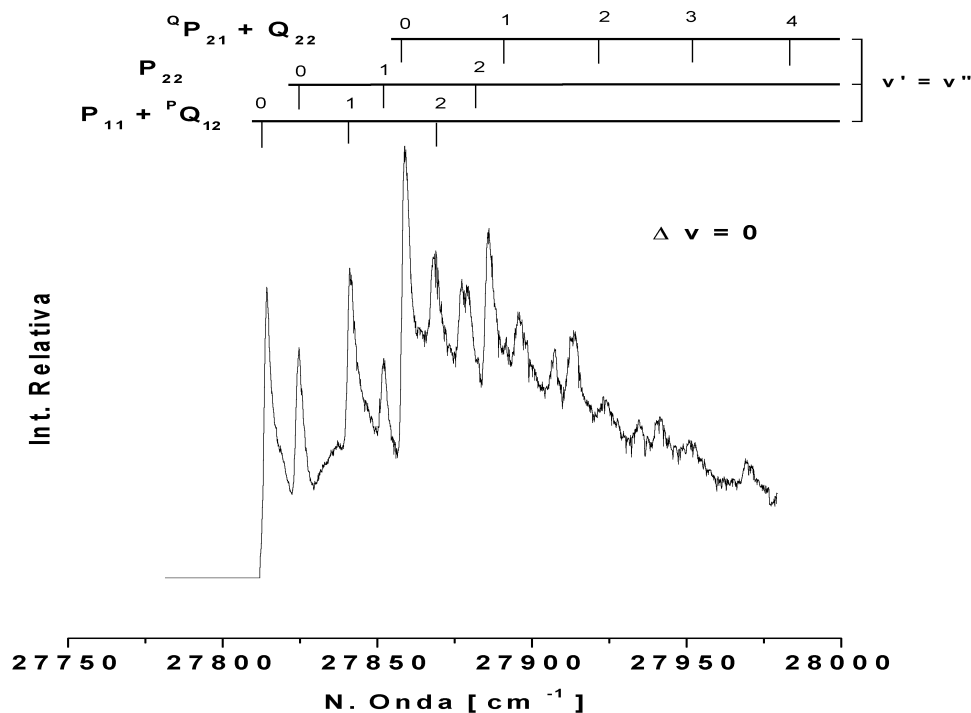


Figura 4.1: Espectro de emissão para o sistema de transição $A^2\Pi(a)-X^2\Sigma^+(b)$ $\Delta v = 0$ do radical de *MgF*.

números de ondas das ramas $P_{22}(0,0)$ e $Q_{22}(0,0)$, e obtivemos para a separação entre estas ramas um valor de $\Delta\nu_{QP}^{m\acute{a}x} = 34.126\text{cm}^{-1}$, que quando utilizando em conjunto com os respectivos valores das constantes rotacionais $B''_0 = 0.516\text{cm}^{-1}$ observado por Barrow [69] e $B'_0 = 0.5287\text{cm}^{-1}$ observado por Jenkins [67], e substituídos na equação 4.22 obtivemos um valor em torno de $T_{rot} = 1600\text{K}$ para a temperatura rotacional. Utilizando esta temperatura na equação 4.20 obtivemos um valor aproximado de $J_{m\acute{a}x} = 32.5$ para o número quântico rotacional máximo destas ramas.

Afim de calcular a temperatura vibracional também utilizamos os máximos de intensidades das ramas Q_{22} correspondentes aos pares de níveis vibracionais variando de 0 a 3, uma vez que, esta temperatura pode ser estimada a partir das intensidades relativas de sucessivas cabeças de uma mesma banda,

onde estimamos um valor para a temperatura vibracional em torno de $T_{vib} = 3700K$ que é aproximadamente duas vezes maior que a temperatura rotacional, Rostas *et al.* [94], também estimou a mesma ordem de magnitude entre as diferenças das temperaturas rotacional $T_{rot} = 350K$ e vibracional $T_{vib} = 700K$ para o radical de $MgCl$ obtida em um forno de Broida.

Como pode ser visto, de posse dos números de onda obtidos a partir das corretas combinações entre os termos de energia do estado excitado obtidos a partir das equações 4.1 e 4.2, com as do estado fundamental obtidos a partir das equações 4.5 e 4.6, e dos fatores de Hönl-London obtidos a partir das equações 4.3 à 4.4, e da temperatura rotacional obtido a partir da equação 4.22, podemos calcular as intensidades I_{ij} das linhas, e a partir disso calcular as intensidades I_{em} das bandas de emissão. Aplicamos estes cálculos para as transições entre os sub-estados eletrônicos $A^2\Pi_{1/2}-X^2\Sigma_{e/f}^+$ e também para as transições entre os sub-estados eletrônicos $A^2\Pi_{3/2}-X^2\Sigma_{e/f}^+$ do radical de MgF , e a título de comparação na figura 4.2 são mostradas as intensidades calculadas e experimentais.

Para conseguirmos concordância entre as intensidades calculadas e as experimentais tivemos que realizar correções nas posições calculadas de algumas ramas. Estas correções foram necessárias devido ao fato de que as constantes espectroscópicas usadas na equação modelo são poucas ou até mesmo é necessário que seus valores sejam melhores atribuídos, principalmente aquelas constantes referentes ao estado eletrônico $A^2\Pi$.

Existem divergências entre estudos teóricos e experimentais a respeito do comportamento do primeiro estado eletrônico excitado de moléculas diatômicas, discrepância que ocorre em se este estado comporta-se como um estado eletrônico regular ou invertido. Contudo, neste trabalho assumimos o primeiro estado eletrônico excitado $A^2\Pi$ da molécula do MgF com invertido, e as observações mostraram que para o sistema de transição entre os estados eletrônicos

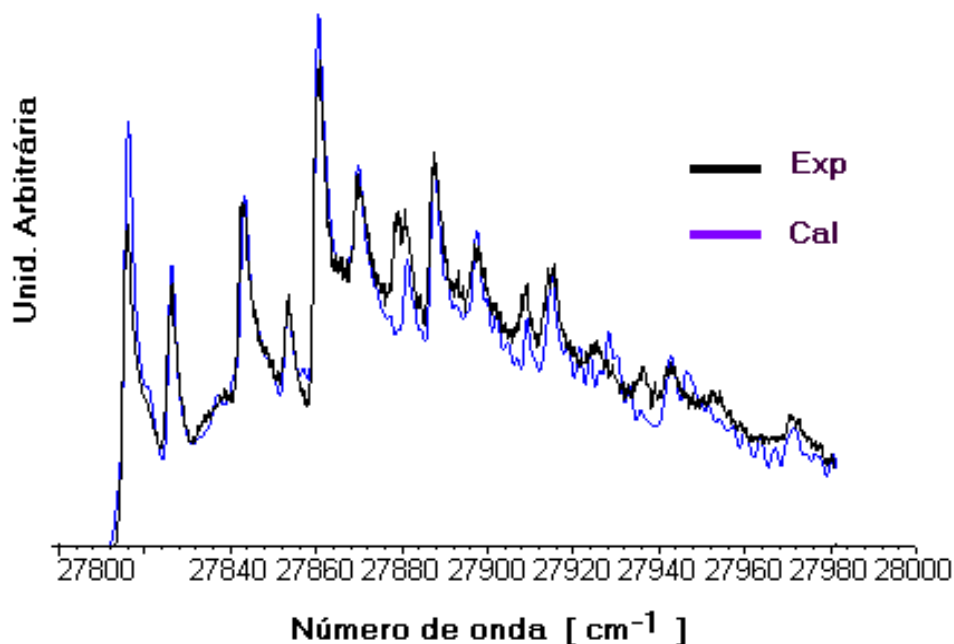


Figura 4.2: Comparação entre as intensidades calculada e experimental para o sistema de transição entre os estados eletrônicos $A^2\Pi(a)-X^2\Sigma^+(b)$ $\Delta v = 0$ do radical de *MgF*.

$A^2\Pi(a)-X^2\Sigma^+(b)$ as bandas vibracionais para $\Delta v = 0$, as ramas $P_{11} + {}^P Q_{12} (0,0)$ formam a cabeça em torno de 27814.221cm^{-1} , e as ramas $Q_{22} + {}^Q P_{21} (0,0)$ formam a cabeça em torno de 27859.728cm^{-1} , a rama $P_{22} (0,0)$ forma a cabeça em torno de 27824.710cm^{-1} . As ramas $Q_{11} + {}^Q R_{12}$ não são claramente vistas no espectro experimental, enquanto a ramas ${}^O P_{12}$ não foi observada no espectro experimental.

Alguns fatores devem ser levados em conta, visto que o espectro experimental foi realizado em baixa resolução, primeiro é que a presença de espécies isotópicas ${}^{25}\text{MgF}$ e ${}^{26}\text{MgF}$ pode aumentar a densidade de linhas espectrais, dificultando as corretas localizações das cabeças de banda. Esta imprecisão da determinação das cabeças de banda levam conseqüentemente à incorretas

atribuições das outras ramas. Estas imprecisões manifestam-se mais significativamente nas ramas P_{11} , ${}^PQ_{12}$, Q_{11} e ${}^QR_{12}$ que descreve aquelas transições devidas ao sistema de transição entre os sub-estados eletrônicos $A^2\Pi_{3/2}-X^2\Sigma_e^+$. Outro fator que dificulta as atribuições para o sistema de transição é que também ocorrem sobreposições entre as ramas dos dois sub-sistemas para aquelas transições com v' e v'' acima de 1, como pode ser observado na figura 4.1. Observamos ainda que, para calcular as intensidades das linhas de emissão, assumimos a condição de equilíbrio térmico e que a distribuição de moléculas no estado excitado segue a distribuição de Boltzmann. Segundo Mulliken [76] esta aproximação é bem mais precisa quando se trata de análise em espectro de absorção. Observa-se também que para aquelas transições com v acima de 2 as ramas perdem suas formas, mostrando-se degradadas para ambos os lados e adquirindo assim caráter de ramas difusas. Isto pode ter sido causado por anomalias no sistema de transição entre os estados eletrônicos $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$ do radical de *MgF*, como foi observado no radical *MgCl* por Rostas *et al.* [94], para valores de $v' > 7$. Como pode ser visto na figura 4.2, que mostra as comparações entre os espectros experimentais e calculados, que também para aquelas transições com $v' = v''$ acima de 2, tivemos dificuldade em sobrepor os espectros calculados e experimentais, por causa do aparecimento de picos que não conseguimos identificar suas origens. No espectro experimental por exemplo: em torno de 27877cm^{-1} ocorre o aparecimento de picos duplo, que não é observado no espectro calculado. Este desacordo entre os espectros experimentais e calculados, pode estar relacionado a deficiência de nossa fonte espectral, ou seja, o cátodo ôco quando utilizado como fonte espectral torna-se em uma fonte potencial produtora de impurezas.

4.3.4 Cálculos e análise das constantes espectroscópicas do radical de MgF

Para calcularmos as constantes espectroscópicas do estado eletrônico fundamental $X^2\Sigma^+$ e do primeiro estado eletrônico excitado $A^2\Pi$ do radical de MgF , adicionamos aquelas correções feitas nas posições das ramas, em cada número de onda daquelas linhas rotacionais que foram obtidas a partir das constantes espectroscópicas mostradas na tabela 4.1. De posse dos números de ondas corrigidos, construímos um modelo de regressão de mínimos quadrados não linear,³ para ajustar as curvas, e assim as constantes espectroscópicas puderam ser obtidas. Após efetuamos aproximadamente 100 interações, onde o processo iterativo foi realizado até que se tornassem desprezíveis as diferenças entre sucessivas somas dos quadrados de erros, ficando em torno de 2×10^{-3} para os conjuntos de constantes de cada par de níveis vibracionais $v' = v''$. Foram utilizados os números de onda das ramas P_{22} , Q_{22} e R_{22} , que formam o sub-sistema de transição invertido $A^2\Pi_{1/2}-X^2\Sigma_f^+$, e os números de onda das ramas P_{11} , Q_{11} e R_{11} , que formam o sub-sistema de transição invertido $A^2\Pi_{3/2}-X^2\Sigma_e^+$ para calcular as constantes espectroscópicas dos estados eletrônicos.

Os valores dos termos de energia médio referentes as origens das ramas, das constantes rotacionais, das constantes de distorção centrífuga, e das constantes de separação spin-órbita dependentes de v calculados dentro da resolução do nosso espectro e erros experimentais, para ambos os sub-estados eletrônicos, são mostrados na tabela 4.2.

Analisaremos agora os resultados apresentados na tabela 4.2, onde os parâmetros espectroscópicos apresentados na parte superior desta tabela são atribuídos para aquelas transições do sub-sistema eletrônico $A^2\Pi_{1/2}-X^2\Sigma_f^+$ e na parte inferior são atribuídos para aquelas transições do sub-sistema eletrônico $A^2\Pi_{3/2}-X^2\Sigma_e^+$. Como pode ser visto, de posse dos termos de energias $T_{v,0}$ e das

³Construído no software MAPLE6.0.

Tabela 4.2: Constantes espectroscópicas para o estado eletrônico fundamental e primeiro estado eletrônico excitado do radical de MgF . Todos os valores são em cm^{-1} .

$v \bullet$	$T_{v',0}$	$B'_{v',0}$	$Y_{v',0}$	$A_{v',0}^{SO}$	$B''_{v'',0}$	$10^6 \times D''_{v,0}$	$10^6 \times D'_{v,0}$
\oplus							
0	27843.62(3)	0.52(6)	-65.14(3)	-34.31(2)	0.51(6)	1.01(4)	-0.05(1)
1	27868.61(4)	0.52(3)	-65.64(5)	-34.31(8)	0.51(2)	0.96(6)	-0.07(1)
2	27895.10(3)	0.51(9)	-66.13(9)	-34.32(2)	0.50(7)	0.92(7)	-0.08(1)
3	27921.70(4)	0.51(5)	-66.65(5)	-34.32(9)	0.50(1)	0.88(1)	-0.09(9)
4	27955.24(5)	0.51(2)	-66.98(5)	-34.29(7)	0.49(8)	0.95(3)	-
\otimes							
0	27846.69(1)	0.53(3)	-63.77(5)	-34.07(9)	0.52(3)	1.37(5)	0.31(1)
1	27871.60(6)	0.53(8)	-62.90(5)	-33.85(5)	0.52(7)	1.70(2)	0.66(8)
2	27897.73(5)	0.54(5)	-61.48(0)	-33.54(6)	0.53(3)	2.18(3)	1.17(1)
3	27924.85(6)	0.54(9)	-60.69(6)	-33.34(2)	0.53(6)	2.49(1)	1.51(7)
4	27953.98(5)	0.53(1)	-63.50(9)	-33.70(1)	0.51(6)	1.79(2)	0.84(3)

• $v = v' = v''$

\oplus Bloco superior, $A^2\Pi_{1/2}-X^2\Sigma_f^+$

\otimes Bloco inferior, $A^2\Pi_{3/2}-X^2\Sigma_e^+$.

Os números entre parenteses representam as incertezas.

constantes de separação $A_{v',0}^{SO}$ podemos calcular as origens das sub-bandas. Observamos um valor de $\nu_{0,0} = 27843.623\text{cm}^{-1}$, quando calculado a partir do sub-sistema superior e o valor de $\nu_{0,0} = 27846.691\text{cm}^{-1}$, quando calculado a partir do sub-sistema inferior, para a origem da banda $0 - 0$. Podemos observar ainda a partir dos resultados desta tabela que os termos de energia $T_v = T_{v,0} + A_{v',0}^{SO}/2$ para o sub-sistema eletrônico $A^2\Pi_{1/2}-X^2\Sigma_f^+$ praticamente coincide como os valores das cabeças de bandas da rama $Q_{22}(v',v'')$. Esta coincidência pode estar relacionada à baixa resolução do nosso espectro e a presença de impurezas. Ainda podemos observar que a partir dos resultados apresentados na

tabela 4.2 para aquelas transições do sub-sistema eletrônico $A^2\Pi_{3/2}-X^2\Sigma_e^+$, indica que os termos de energia para a origem da banda 0–0 obtidos para os sub-estados $A^2\Pi_{1/2}$ e $A^2\Pi_{3/2}$ do estado eletrônico $A^2\Pi$ são $\nu_0(A^2\Pi_{3/2}) = 27829.749\text{cm}^{-1}$, $\nu_0(A^2\Pi_{1/2}) = 27863.633\text{cm}^{-1}$, e concordam com o valor de 27829.4cm^{-1} observado por Jenkins [67] e com o valor de 27829.60cm^{-1} observado por Barrow [69] e com o valor de 27863.7cm^{-1} observado por Fowler [68], desde que o estado $A^2\Pi$ é considerado invertido.

Os valores observados para a constante de separação spin-orbita $A_{v,0}^{SO}$, que em trabalhos anteriores foi assumido ser independente de v apresentam uma sensível dependência em v , variando como o aumento dos números quânticos vibracionais. Este comportamento pode estar relacionados à anomalias que ocorrem no estado eletrônico $A^2\Pi$.

Como pode ser visto, os parâmetros rotacionais $B'_{v,0}$, $B''_{v,0}$ apresentam valores diferentes e comportamentos opostos para os dois sub-sistemas, porém notamos que ao calcularmos a média entre os $B'_{v,0}$ para a transição vibracional 0–0 dos dois sub-sistemas obtemos o valor de $B'_0 = 0.5298\text{cm}^{-1}$, e aplicando o mesmo cálculo para os $B''_{v,0}$, obtemos o valor de $B''_0 = 0.5193\text{cm}^{-1}$, que em os ambos casos são concordantes com resultados observados em trabalhos anteriores para a transição 0–0. No caso dos $B'_{v,0}$ observados para o estado eletrônico $A^2\Pi$ não encontramos na literatura valores referentes as outras transições vibracionais que pudesse ser utilizadas como parâmetro de comparação com os obtidos neste trabalho. Quanto aos valores de $B''_{v,0}$ observados para o sub-sistema eletrônico $A^2\Pi_{1/2}-X^2\Sigma_f^+$ estão todos de acordo com os valores para $v'' = 0\dots 3$, observados por Arderson *et al.* [74], e com os valores para $v'' = 0$ e 1, observado por Barrow [69]. Os resultados para $D'_{v,0}$ e $D''_{v,0}$ observados neste trabalho devem ser melhores atribuídos devido a baixa resolução apresentada pelo nosso espectro e a presença de impurezas, mesmo assim, o valor observado do $D''_{v,0}$ para $v'' = 0$, concorda com o valor de $D''_{v,0}(v=0) = 1.080 \times 10^{-6}\text{cm}^{-1}$

observado por Barrow [69].

Cabe-nos ainda destacar que pela primeira vez estamos apresentando um conjunto de constantes espectroscópicas para os dois sub-sistemas de transição do radical de *MgF* obtidas a partir de espectro de emissão para aquelas transições vibracionais que ocorrem além dos níveis vibracionais $v = 0$ e 1 como relatados em trabalhos anteriores. Principalmente para os sub-estados eletrônicos $A^2\Pi_{3/2}$ e $A^2\Pi_{1/2}$ que compõem o estado eletrônico $^2\Pi$.

A partir do procedimento descrito por Herzberg [33] utilizamos os parâmetros apresentados na tabela 4.2 para calcularmos as constantes espectroscópicas relativas a energia de ponto mínimo, para ambos os estados eletrônicos envolvidos nas transições. Onde o procedimento de cálculos consiste em utilizar a primeira $T_{v,0}(v'+1, v''+1) - T_{v,0}(v', v'') = \Delta G_0^1(v'+1, v''+1) - \Delta G_0^1(v', v'')$ e a segunda $\Delta G_0^2(v'+1, v''+1) - \Delta G_0^2(v', v'')$ diferenças dos termos de energia $T_{v,0}$ das origens de bandas para calcular os ω_e e os $\omega_e x_e$ dos sub-estados eletrônicos $A^2\Pi_{1/2}$ e $A^2\Pi_{3/2}$.⁴ E da mesma forma, utilizamos a média da primeira diferença $B_{v,0}(v+1) - B_{v,0}(v)$ de cada estado eletrônico para calcular cada um dos α_e ,s e por extrapolação linear obtivemos os valores de cada B_e ,s. O mesmo procedimento de cálculos aplicado nos B_e ,s foram utilizado nos $D_{v,0}$ e $A_{v',0}^{SO}$ para calcular os D_e ,s e A_e^{SO} ,s. As melhores estimativas para as constantes espectroscópicas relativas a energia de ponto mínimo que podemos precisar no presente dentro de nossas condições experimentais e resolução espectral, são mostrados na tabela 4.3.

Estes resultados apresentam algumas diferenças daqueles observados em trabalhos anteriores. Estes resultados podem trazer novas informações a respeito do radical de *MgF*, uma vez que, este é o primeiro espectro de emissão digitalizado, enquanto que nos trabalhos anteriores os espectros foram obser-

⁴Onde assumimos que aqueles valores de constantes ω_e e $\omega_e x_e$ atribuídos para o estado eletrônico $^2\Sigma_{e/f}$ observados por Bernath *et al.* [75] sejam corretos, uma vez que, estas constantes foram obtidas a partir da análise de espectro de alta resolução.

Tabela 4.3: Constantes espectroscópicas para os sub-estados eletrônicos fundamental e sub-estados eletrônicos excitado, do radical *MgF*, relativas as energias de ponto mínimo. Todos os valores são em cm^{-1} .

<i>constantes</i>	$X^2\Sigma_f^+$	$X^2\Sigma_e^+$	$A^2\Pi_{1/2}$	$A^2\Pi_{3/2}$
T_e	0	0	27849.93(37)	27815.32(23)
ω_e	720.14042(30)•		745.58(5)	744.71(1)
$\omega_e x_e$	4.26018(16)•		4.0(53)	3.7(73)
B_e	0.51(91)	0.52(43)	0.52(89)	0.53(40)
$10^3\alpha_e$	4.80(52)	3.69(21)	3.86(03)	4.66(32)
A^{SO}	0	0	-34.19(38)	-34.02(45)
10^6D_e	1.07(35)	1.14(47)	0.05(37)	0.06(55)

• Os valores de constantes ω_e e $\omega_e x_e$ do estado eletrônico $X^2\Sigma^+$, são aqueles observados por Bernath *et al.* [75].

Números entre parênteses representam as incertezas.

vados através de absorção e gravado em chapas fotográficas para essa região espectral. Na tabela 4.3 são mostrados os valores de constantes moleculares, para cada sub-estado eletrônico, do estado eletrônico fundamental $X^2\Sigma$ e do primeiro estado eletrônico excitado $A^2\Pi$, do radical *MgF*, relativas as energias de ponto mínimo. Pode ser observado uma boa coerência entre os valores listados nesta tabela, quando comparados com aqueles mostrados na tabela 4.1.

Ainda com respeito da análise dos resultados apresentados na tabela 4.2 que influenciam significativamente nos resultados mostrados nas tabelas 4.3, faremos uma síntese de perturbações que foram observadas em alguns radicais do mesmo grupo do *MgF*, e assim sugerir uma explicação para o comportamento dos resultados obtidos neste trabalho.

O fenômeno de predissociação de ressonância é uma perturbação interessante em moléculas diatômicas e muito estudos deste fenômeno tem sido realizados. Este fenômeno resulta quando uma curva de energia potencial de um estado eletrônico ligado é intersectada por uma curva de energia potencial de um estado eletrônico repulsiva. Na família dos radicais formados por

átomos de magnésio Mg e átomos halogênicos, os radicais de $MgCl$ e $MgBr$ mostram ter o estado eletrônico $A^2\Pi$ predissociado, que encontra-se quase em 26000cm^{-1} acima do estado eletrônico fundamental $X^2\Sigma$. Contudo o sistema de transição entre os estados eletrônicos $A^2\Pi-X^2\Sigma$ do radical de $MgCl$ é conhecida desde 1906, e só recentemente que Rostas *et al.* [94] demonstrou que o estado eletrônico $A^2\Pi$ é predissociado. Eles observaram que os espectros de fluorescência induzida por laser (*FIL*) mostram uma queda repentina de intensidade em torno de $v' = 7$. Em adição a isto foi encontrado que a constante de separação spin-orbita, A^{SO} , e os intervalos vibracionais, $\Delta G_{v+1/2}$ no estado eletrônico $A^2\Pi$ apresentam uma forte dependência em v' . Eles também realizaram uma análise da distribuição rotacional das bandas $0 - 0$, $0 - 1$ e $0 - 2$ que foram observados anteriormente por Singh *et al.* [87], e corrigiram as atribuições indicadas anteriormente por este último. Eles encontraram que a constante de desdobramento tipo lambda, p , e a constante de separação spin-orbita, A^{SO} , são positivas no estado eletrônico $A^2\Pi$. No entanto, o desdobramento lambda deve ser negativo devido a um falso estado eletrônico $^2\Sigma$ mais alto. Todas estas incomuns características derivam de um estado eletrônico contínuo $D^2\Pi_i$ invertido, o qual causa a predissociação do estado eletrônico $A^2\Pi$ [94]. A anomalia do desdobramento lambda no $MgCl$ pode ser explicada devido a ocorrência de uma mistura do estado eletrônico $D^2\Pi_i$ com o $A^2\Pi_r$. O estado eletrônico invertido é caracterizado por um elétron π no qual é originado de um orbital atômico do átomo halogênio Cl , enquanto que o estado eletrônico regular é caracterizado por um elétron em um orbital centrado no metal. Por causa da mistura de um estado eletrônico regular com um estado eletrônico invertido $^2\Pi$, o desdobramento lambda é influenciado pelo A^{SO} positivo do estado $A^2\Pi_r$ e pelo A^{SO} negativo estado $D^2\Pi_i$. Esta explicação também se aplica a variação de A^{SO} com a série de radicais formadas de átomos halogênio (F, Cl, Br) com o átomo de Mg , na qual A^{SO} aumenta fortemente de $MgF(37\text{cm}^{-1}$

[69])⁵, $MgCl(54\text{cm}^{-1}$ [94]) para $MgBr(120\text{cm}^{-1}$ [81]).

Se as mesmas explicações dadas para a anomalia que ocorre no sistema de transição entre os estados eletrônicos $A^2\Pi-X^2\Sigma$ do radical de $MgCl$ são válidas para o sistema de transição entre os estados eletrônicos $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$ do radical de MgF , então a dependência da constante de separação spin-orbita $A_{v',0}^{SO}$ em v' explica a variação desta constante com o aumento do número quântico vibracional, que é característico de perturbações homogêneas, ou seja, daquelas perturbações que ocorrem entre estados eletrônicos que satisfazem a regra de seleção $\Delta \Lambda = 0$ ou $\Delta \Omega = 0$.

4.4 Análise espectroscópica do radical $MgCl$

Assim como o radical MgF , o radical $MgCl$ é um radical mono haleto de alcalino terroso e é um composto iônico com nove elétrons de valência em camadas fechadas. As transições eletrônicas do estado fundamental e do primeiro estado excitado do radical de $MgCl$ tem sido estudado por diferentes métodos experimentais ([81] à [94]). Dados espectroscópicos do estado fundamental para ($v = 0, 1$) foram também avaliados por meio de experimentos de microondas ([90] à [92]) para várias espécies isotópicas do radical de $MgCl$. No entanto, a limitada resolução dos experimentos ópticos não permite a observação direta da separação do desdobramento de spin da banda $0-0$, ou nenhuma indicação para a transição da espécie isotópica $^{24}\text{Mg}^{37}\text{Cl}$ do sistema de transição entre os estados eletrônicos $A^2\Pi-X^2\Sigma$. Só recentemente que o sistema de transição entre os estados eletrônicos $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$ pode ser estudado por meio de Espectroscopia de Transformada de Fourier de alta resolução. Os espectros de emissão foram produzidos em Orsay (França) e Waterloo (Canadá) através do uso de diferentes técnicas, e a forte similaridade entre os espectros permitiu realizar

⁵Este valor para A^{SO} é obtida assumindo que o estado eletrônico $A^2\Pi$ do radical de MgF seja regular. Porém neste mesmo trabalho Barrow conclui que é mais provável que o estado eletrônico $A^2\Pi$ do MgF é invertido mais do que regular.

uma análise conjunta Hirao *et al.* [96]. Foi realizado uma análise rovibracional completa do sistema de transição entre os estados eletrônicos $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$ para as bandas $0-0$ e $0-1$, incluindo a dependência vibracional do estado fundamental e a separação spin-orbita do estado eletrônico $A^2\Pi$. O valor obtido para a constante de desdobramento lambda p foi encontrada positiva em contraste com as previsões teóricas [47].

Neste trabalho apresentaremos uma análise complementar dos dados obtidos anteriormente por Hirao *et al.* [96], onde fizemos uma análise incluindo nos cálculos as primeiras 56 transições da espécie isotópica $^{24}\text{Mg}^{37}\text{Cl}$ do sistema de banda $0-0 A^2\Pi-X^2\Sigma^+$. E a partir disso, as constantes moleculares puderam ser derivadas através de um ajuste de mínimos quadrados não linear dos dados obtidos de medidas realizados pelo grupo de Orsay.

As espécies do $MgCl$ foram produzidas em um sistema de tubo de descarga tipo Schüller. Este tubo de descarga consiste de um tubo de quartzo, em que ambos os eletrodos são localizados em frente de uma armadilha de nitrogênio líquido, e desta maneira os eletrodos são protegidos de contaminações resultando em uma descarga muito intensa e estável. A emissão desta fonte de luz é particularmente adequada para ser utilizada em Espectroscopia de Transformada de Fourier. Portanto, uma pastilha de Mg foi colocada no centro do tubo de descarga e esta parte foi aquecida com uma temperatura acima de $800\text{ }^\circ\text{C}$, afim de obter vapor de Mg e uma descarga DC (3400V, 100mA) foi estabelecida através de um fluxo contínuo de um mistura de He/ Cl_2 na proporção de (1% de Cl_2 em He), em uma pressão de 30 mbar. O espectro foi gravado por meio de um espectrometro por transformada de Fourier (Bruker IFS 120 HR). O detector foi uma fotomultiplicadora (HAMAMATSU R 928). Depois da transformação de 1000 interferogramas o espectro obtido foi gravado cobrindo a região de $25550 - 27000\text{cm}^{-1}$, com uma resolução apodizada de 0.060cm^{-1} .

4.4.1 Resultados.

A alta densidade de linhas observadas pela sobreposição das ramas deste espectro é uma consequência da estrutura dublete de ambos os estados eletrônicos envolvidos e da similaridade das curvas de energia potencial dos estados eletrônicos, superior e inferior. Contudo, no sistema de transição entre os estados eletrônicos $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$ são esperadas doze ramas para cada banda [33]. Em adição estes estados eletrônicos tem constantes vibracionais e rotacionais similares. Na figura 4.3 é mostrado o espectro observado para as transições das seqüências $\Delta v = 0$ e -1 , observamos ainda que, somente as linhas da sub-banda $0 - 1 A^2\Pi_{1/2}-X^2\Sigma^+$ puderam ser indicadas na seqüência $\Delta v = -1$.

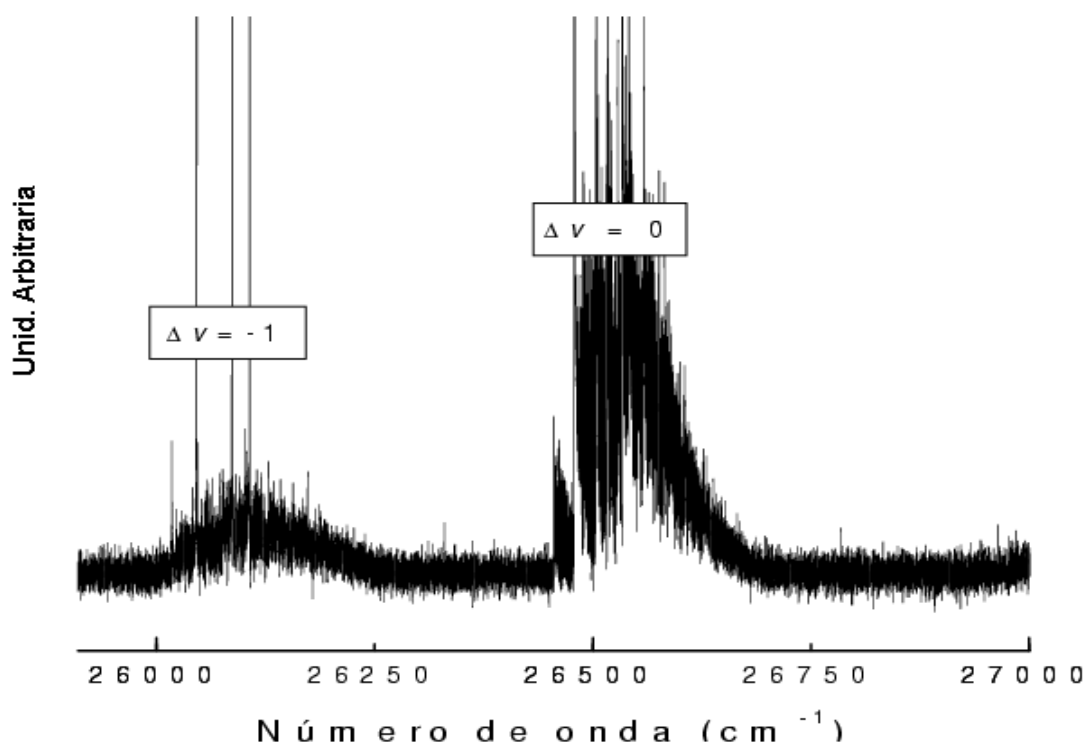


Figura 4.3: Intensidade experimental para o sistema de transição entre os estados eletrônicos $A^2\Pi(a)-X^2\Sigma^+(b)$ $\Delta v = 0, -1$ do radical MgCl.

Na figura 4.4 é mostrado uma parte do espectro observado para a seqüência

$\Delta v = 0$. A banda $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$ $0-0$ pode ser claramente vista nesta figura, que mostra as cabeças de bandas das ramas P_{12} , P_{11} , P_{22} e Q_{22} .

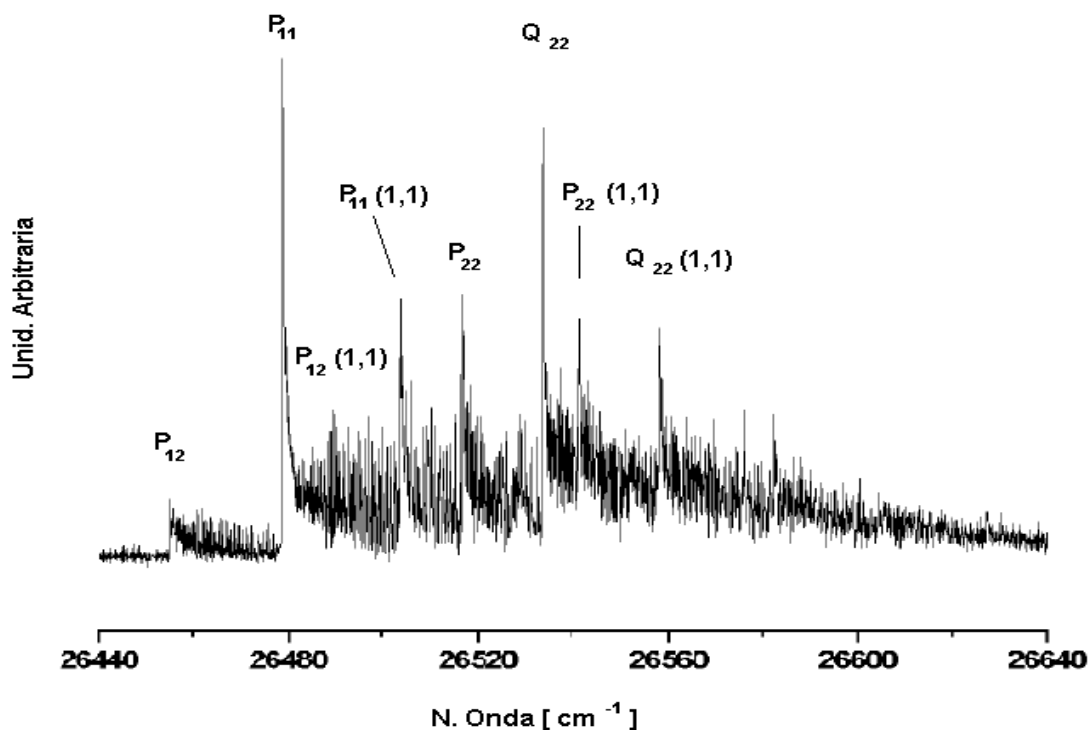


Figura 4.4: Intensidade experimental para o sistema de transição entre os estados eletrônicos $A^2\Pi(a)-X^2\Sigma^+(b)$ $\Delta v = 0$ do radical MgCl.

Na figura 4.5 são mostrados as estruturas rotacionais das ramas P_{12} para ambas as espécies isotópicas $^{24}\text{Mg}^{35}\text{Cl}$ e os $^{24}\text{Mg}^{37}\text{Cl}$. As 56 linhas da espécie isotópica $^{24}\text{Mg}^{37}\text{Cl}$ não predominante podem ser indicadas nas ramas P_{12} , Q_{11} , R_{22} .

A figura 4.6 mostra o diagrama de Fortrat das transições observadas das sub-bandas $0-0$ e $0-1$ incluindo as contribuições da espécie $^{24}\text{Mg}^{37}\text{Cl}$.

Este conjunto de dados foi analisado de duas maneiras diferentes. No primeiro procedimento, todos os dados para ambos os sistemas de bandas $0-0$ e $0-1$ foram utilizados no ajuste para derivar as constantes espectroscópicas. No segundo procedimento, as linhas de cada sistema de banda foram indi-

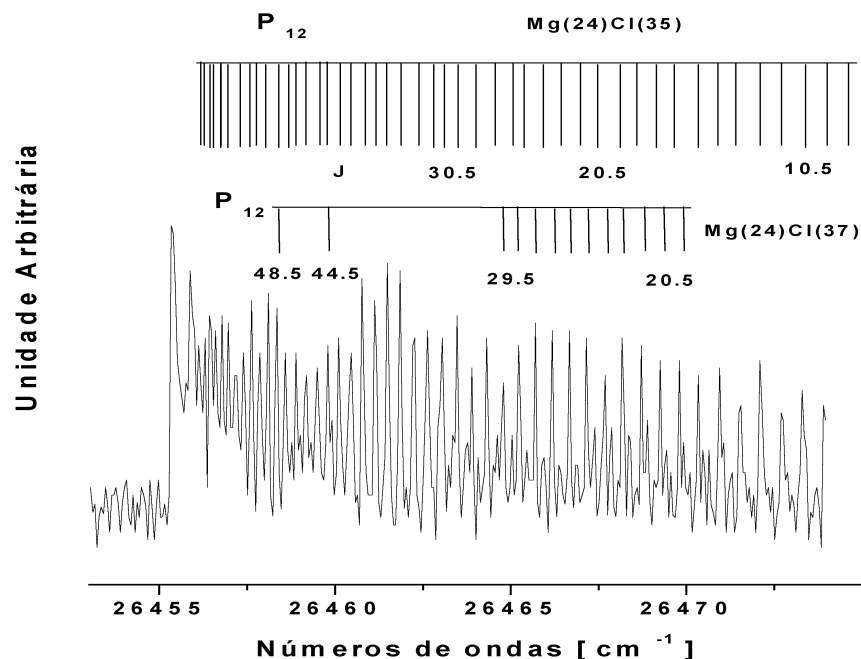


Figura 4.5: Intensidade experimental da rama P_{12} para $\Delta v = 0$ do radical $MgCl$.

cadras separadamente. Em ambos procedimentos, foi possível testar as qualidades das indicações levando em conta as constantes moleculares do estado fundamental observadas em experimentos de microondas realizados por Bogey *et al.* [90] e por Ohshima *et al.* [91]. Esperamos que as constantes moleculares calculadas neste trabalho apresentem alta coerência e concordância com as constantes observadas por [90] e [91].

As constantes espectroscópicas para os estados eletrônicos $A^2\Pi$ e $X^2\Sigma^+$ foram determinadas pelo ajuste de mínimos quadrados não linear de todos os números de ondas observados. Os termos de energia do estado eletrônico fundamental $X^2\Sigma^+$ foram descritos em termos do caso de Hund (b), utilizando-se as seguintes expressões;

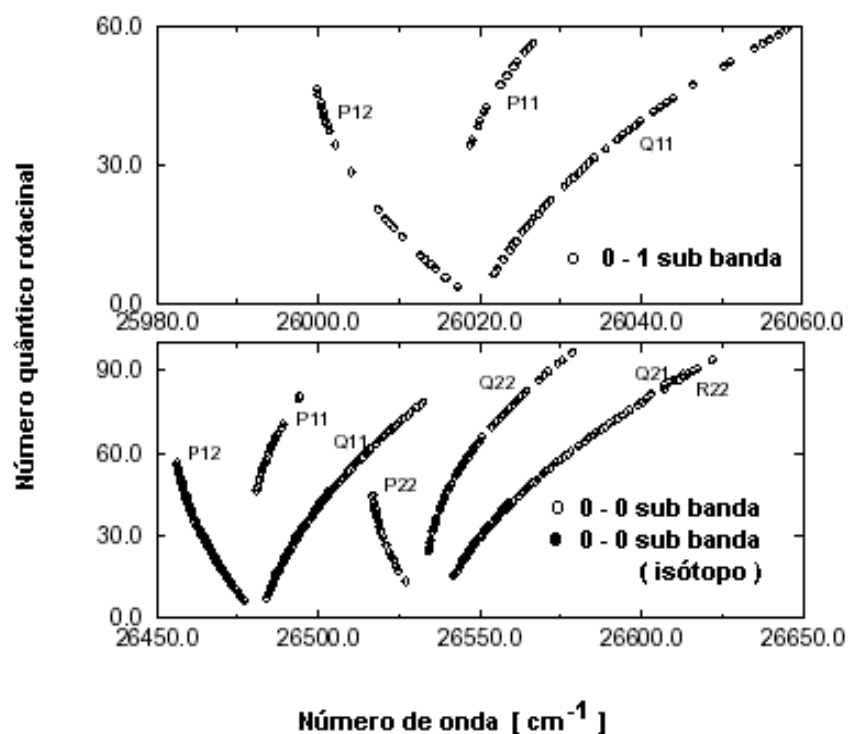


Figura 4.6: Diagrama de Fortrat do sistema de bandas $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$. Os pontos representados por círculos aberto são os níveis de energias observados e correspondem aos números de ondas da espécie $^{24}\text{Mg}^{35}\text{Cl}$, e os círculos fechados são os níveis de energias observados e correspondem aos números de ondas da espécie $^{24}\text{Mg}^{37}\text{Cl}$.

$$T_e^{\Sigma^+} = T_v + B_v N(N+1) - D_v (N(N+1))^2 + 1/2\gamma N \quad (4.24)$$

$$T_f^{\Sigma^+} = T_v + B_v N(N+1) - D_v (N(N+1))^2 - 1/2\gamma(N+1) \quad (4.25)$$

A expressão 4.24 representa os termos de energia F_1 , referente ao índice (e), e a expressão 4.25 representa os termos de energia F_2 , referente ao índice (f), e o Hamiltoniano para o estado eletrônico $A^2\Pi$ isolado é mostrada na tabela 4.4.

As transições observadas envolvem somente o mesmo nível vibracional ($v = 0$) do estado eletrônico $A^2\Pi$, conseqüentemente nenhuma dependência vibracional foi levada em conta no Hamiltoniano que representa este estado

Tabela 4.4: Matrix Hamiltoniana para o estado eletrônico $A^2\Pi$.

	${}^2\Pi_{3/2}$	${}^2\Pi_{1/2}$
	$T + 1/2 A + (B + A_J)(X - 1)$	$-B\sqrt{X} + 2(D)X^{\{3/2\}}$
${}^2\Pi_{3/2}$	$-(D)\left((X - 1)^2 + X\right)$	$-HX^{\{1/2\}}(3X^2 + X + 1) + A_{JJ}X^{\{1/2\}}$
	$H\left((X - 1)^3 - X(3X - 1)\right)$	$1/2qX^{\{1/2\}}\left(-1 + (X + 1)^{\{1/2\}}\right)$
	$1/2A_{JJ}\left(3(X - 1)^2 + X\right) + 1/2qX$	$-1/4pX^{\{1/2\}}$
		$T - 1/2 A + (B + A_J)(X - 1)$
		$-(D)\left((X + 1)^2 + X\right)$
${}^2\Pi_{1/2}$	<i>Sim</i>	$H\left((X - 1)^3 - X(3X - 1)\right)$
		$-1/2A_{JJ}\left(3(X - 1)^2 + X\right)$
		$1/2q\left(X + 2 + 2(X + 1)^{\{1/2\}}\right)$
		$1/2p\left(1 + (X + 1)^{\{1/2\}}\right)$

$X = (J+1/2)^2 - 1$, e o sinal \pm refere-se respectivamente aos níveis com paridade e/f.

eletrônico.

Os dados do radical ${}^{24}\text{Mg}{}^{37}\text{Cl}$ também foram incluídos nos ajustes usando a fórmula padrão de transformação dada por Ryslewicz *et al.* [97], e um parâmetro adicional ϵ foi considerado nas reduções. Foi definido para as espécies isotópicas como uma mudança irrelevante nos termos de energias de origem T ,

$$T_{isot} = T + (1 - \rho)\epsilon \quad (4.26)$$

onde ρ é a raiz quadrada da razão entre as massas reduzidas das respectivas espécies ${}^{24}\text{Mg}{}^{35}\text{Cl}$ e ${}^{24}\text{Mg}{}^{37}\text{Cl}$.

Análise global das bandas 0 – 0 e 0 – 1

Na primeira análise global fizemos um ajuste envolvendo todas as transições das espécies isotópicas ${}^{24}\text{Mg}{}^{35}\text{Cl}$ e ${}^{24}\text{Mg}{}^{37}\text{Cl}$, onde utilizamos um total de 493

linhas atribuídas para as bandas 0 – 0 e 0 – 1, incluindo as indicações das 56 linhas da espécie isotópica $^{24}\text{Mg}^{37}\text{Cl}$. Um conjunto de 14 constantes moleculares foram obtidas, reproduzindo as transições observadas com um desvio padrão menor que $1.5 \times 10^{-2} \text{cm}^{-1}$. Nas tabelas 4.5(a) e 4.6(a) são mostradas as constantes moleculares obtidas nos cálculos dos respectivos parâmetros espectroscópicos dos estados eletrônicos $X^2\Sigma^+$ e $A^2\Pi$.

Tabela 4.5: Constantes moleculares para o estado eletrônico fundamental $X^2\Sigma^+$ determinadas a partir do conjunto de dados global, obtidas a partir do ajuste dos mínimos quadrados não linear são mostradas na coluna (a). Na coluna (b) são mostrados os valores de constantes obtidas por Bogey *et al.* [90]. Todos os valores em cm^{-1} .

<i>Coef</i>	$X^2\Sigma^+(a)$	$X^2\Sigma^+(b)$
T_e^\odot	[0]	–
B_e	0.2455751(250)	0.2456153684(84)
$10^{+7}D_e$	2.6897(357)	2.723173(50)
$10^{+3}\alpha_B$	1.60231(194)	1.6203910(53)
$10^{+6}\beta_B$	–	3.5958(53)
ω_e	462.09051(342)	462.10614(298) [⊗]
$10^{+2}\gamma_e$	0.21294(975)	0.223271(19)
$10^{+6}\gamma_v$	–	–2.9053(73)
$10^{+8}\gamma_D$	–	–0.743(20)

⊙ Origem de energia em $v = 1/2$.

⊗ Valores obtidos fixando as constantes moleculares do estado eletrônico fundamental naqueles obtidos por [90].

$N = 0$ do estado eletrônico fundamental ($T_0 = 0$).

(a) Este trabalho, (b) Bogey *et al.* [90].

Números entre parênteses representam as incertezas.

Quando uma segunda análise global foi efetuada, um novo conjunto de dados global foi obtido, após fixarmos as constantes moleculares B_e , α_B , β_B , γ_e , γ_v e γ_B do estado eletrônico fundamental $X^2\Sigma^+$ naqueles valores observados

Tabela 4.6: Constantes moleculares para o estado eletrônico $A^2\Pi$ determinadas do conjunto de dados global, obtidas a partir do ajuste dos mínimos quadrados não linear são mostradas na coluna (a). Na coluna (b) são mostrados os valores obtidos por Bogey *et al.* [90]. Todos os valores em cm^{-1} .

<i>Coef</i>	$A^2\Pi(a)$	$A^2\Pi(b)$
T_0^{\odot}	26740.14163(331)	26740.15355(276)
B_0	0.2507822(298)	0.25081495(147)
$10^{+7}D_0$	2.5689(466)	2.64642(195)
ϵ^{\otimes}	-242.960242	-243.131252
A_0	54.7850(427)	54.7978(342)
$10^{+4}A_J$	-0.4854(171)	-0.5023(143)
$10^{+2}p_0$	0.5159(114)	0.52860(716)
$10^{+4}q_0$	-0.2331(189)	-0.1994(102)

\odot Origem de energia em $v = 1/2$. $N = 0$ do estado eletrônico fundamental ($T_0 = 0$).

\otimes $\Delta \nu_{fe} = p_0 \times (J+1/2)$.

Números entre parênteses representam as incertezas.

por Bogey *et al.* [90]. Optamos em utilizar os valores de constantes observado por Bogey *et al.*, ao invés daqueles observados por Ohshima *et al.* [91], porque Bogey *et al.*, obteve seus parâmetros reduzindo os dados de todos os níveis vibracionais ($v = 0, 1$ e 2) observados. Portanto, os dados de Bogey *et al.*, nos são mais adequados para efetuarmos as comparações com os resultados obtidos através do ajuste do conjunto de dados global. Observamos ainda que, todos os parâmetros ajustados do estado eletrônico $A^2\Pi$, como também o parâmetro ω_e do estado eletrônico fundamental $X^2\Sigma^+$, foram mantidos livres nesta nova redução global de dados. Neste segundo procedimento global um conjunto de 10 parâmetros foi determinado e nenhuma mudança significativa dos r.m.s dos ajustes puderam ser observados.

Os valores das constantes moleculares para o estado eletrônico fundamen-

Tabela 4.7: Constantes moleculares para o estado eletrônico $X^2\Sigma^+$ determinadas do ajuste dos mínimos quadrados não linear para o conjunto de dados do sistema de bandas $0-0$ e $0-1$ são mostradas na coluna (a). Na coluna (b) são mostrados os valores de constantes obtidas por Ohshima et al. [91]. Coluna (c) mostra os valores obtidos por Singh *et al.* [88]. Todos os valores em cm^{-1}

$(v = 0)$	$X^2\Sigma^+(a)$	$X^2\Sigma^+(b)$	$X^2\Sigma^+(c)$
B	0.2447159(265)	0.244806155(30)	0.244664(37)
$10^{+7} (D)$	2.6130(505)	2.724584(47)	2.682(79)
$10^{+2}\gamma$	0.19933(795)	0.22197690(80)	0.17 [⊙]
$10^{+9}\gamma_D$	—	-9.373(80)	—
$(v = 1)$	$X^2\Sigma^+(a)$	$X^2\Sigma^+(b)$	$X^2\Sigma^+(c)$
B	0.242522(103)	0.2431928258(37)	0.243051(37)
$10^{+7} (D)$	2.351(309)	2.721816(70)	2.704(80)
$10^{+2}\gamma$	—	0.2189581(23)	0.17 [⊙]
$10^{+9}\gamma_D$	—	-8.37(10)	—

⊙ Valores aproximados.

Números entre parênteses representam as incertezas.

tal $X^2\Sigma^+$ observados por Bogey *et al.* [90], como também o valor de ω_e utilizados nos cálculos do procedimento descrito acima, são aqueles mostrados na coluna (b) da tabela 4.5. Pode ser observado a forte coerência entre os valores listados em ambas colunas (a) e (b) da tabela 4.6. As constantes moleculares calculadas para o estado eletrônico $A^2\Pi$, obtidas nesta segunda análise global são mostradas na coluna (b) da tabela 4.7. Pode ser notado uma boa concordância entre os valores das constantes listados em ambas colunas (a) e (b) da tabela 4.7

Análise individual das bandas $0-0$ e $0-1$

Na primeira análise individual estudaremos em separado os conjuntos de dados dos sistemas de bandas $0-0$ e $0-1$.

Tabela 4.8: Constantes moleculares para o estado eletrônico $A^2\Pi$ determinadas do ajuste dos mínimos quadrados não linear para o conjunto de dados do sistema de bandas $0 - 0$ e $0 - 1$. Valores obtidos fixando as constantes moleculares do estado eletrônico fundamental naqueles obtidos por [91] são mostrados na coluna (b). Coluna (c) mostra os valores obtidos por Singh *et al.* [88]. Todos os valores em cm^{-1}

$\mathbf{v}'-\mathbf{v}''$	$A^2\Pi$ (a)	$A^2\Pi$ (b)	$A^2\Pi$ (c)
$0 - 0$			
T_0°	26509.09672(210)	26509.10012(276)	26481.927(8) $A^2\Pi_{1/2}$ 26535.865(5) $5A^2\Pi_{3/2}$
B_0	0.2507297(259)	0.25089302(150)	0.251813(74) $A^2\Pi_{1/2}$ 0.249521(74) $A^2\Pi_{3/2}$
$10^{+7}D_0$	2.5414(500)	2.65089(195)	2.389(156) $A^2\Pi_{1/2}$ 2.818(162) $A^2\Pi_{3/2}$
ϵ°	-126.74(234)	-128.68(246)	-
A_0	54.48413(334)	54.47720(334)	-
$10^{+4}A_J$	-0.484(766)	-0.5084(131)	-
$10^{+2}p_0$	0.5231(127)	0.51312(740)	0.55(2) [•]
$10^{+4}q_0$	-0.2243(198)	-0.22387(995)	-
$0 - 1$			
T_0^*	26047.00372(439)	26047.01428(407)	26019.811(5) $A^2\Pi_{1/2}$
B_0	0.250070(101)	0.25076900(605)	-
$10^{+7}D_0$	2.154(299)	2.5535(164)	-
$10^{+2}p_0$	0.6728(162)	0.5612(157)	-

◦ Origem de energia em $v = 0$, $N = 0$ do estado eletrônico fundamental ($T_0 = 0$).

* Origem de energia em $v = 1$, $N = 0$ do estado eletrônico fundamental ($T_0 = 0$).

• $\Delta \nu_{fe} = p_0 \times (J+1/2)$.

Números entre parênteses representam as incertezas.

O primeiro sistema de banda $0 - 0$ foi analisado usando o Hamiltoniano descrito em 4.4 na qual a dependência vibracional não foi levado em conta.

Assim foi obtido um conjunto de 11 constantes moleculares que reproduziram as transições observadas para o sistema de banda 0 – 0 dentro de um desvio padrão de $1.5 \times 10^{-2} \text{cm}^{-1}$. Na análise do sistema de banda 0 – 1 somente as transições envolvendo o sub-sistema de banda $A^2\Pi_{1/2}-X^2\Sigma^+$ puderam ser indicadas. Neste procedimento de análise os parâmetros A_0 e A_J foram mantidos fixos naqueles valores observados na análise do sistema de banda 0 – 0 e também nenhuma linha a respeito da espécie isotópica $^{24}\text{Mg}^{37}\text{Cl}$ foi indicada neste sistema de banda. Um conjunto de 6 constantes moleculares foi obtido, na qual reproduziu as transições observadas para o sistema de banda 0 – 1 também dentro do mesmo desvio padrão. Nas tabelas 4.7 e 4.8 são mostrados as constantes moleculares para os respectivos estados eletrônicos $X^2\Sigma^+$ e $A^2\Pi$, obtidas a partir dos cálculos de cada sistema de banda.

Utilizando um procedimento análogo ao descrito na segunda análise global, um novo ajuste do sistema de banda 0 – 0 e 0 – 1 foi realizado, na qual as constantes moleculares B_v , D_v , γ_v e γ_{D_v} do estado eletrônico fundamental $X^2\Sigma^+$ foram fixadas naqueles valores observados por Ohshima *et al.* [91]. Neste procedimento optamos por utilizar os valores de constantes observado por Ohshima *et al.*, ao invés daquelas observadas por Bogey *et al.* [90], porque no trabalho de Ohshima *et al.*, cada níveis vibracionais ($v = 0$, e 1) foi ajustados e analisados separadamente. Portanto, os dados de Ohshima *et al.*, nos são mais adequados para efetuarmos as comparações com os resultados observados neste segundo procedimento.

Para as transições com $v'' = 0$ todos os parâmetros ajustáveis do estado eletrônico $A^2\Pi$ foram mantidos livres no ajuste envolvendo o conjunto de dados do sistema de banda 0 – 0, enquanto que aqueles do estado eletrônico $X^2\Sigma^+$ foram mantidos fixos naqueles valores observado por Ohshima *et al.* [91]. Para este procedimento um conjunto de 10 constantes moleculares foram observadas e também nenhuma mudança significativa dos r.m.s dos ajustes puderam

ser observados.

Para as transições com $v'' = 1$ todos os parâmetros ajustáveis do estado eletrônico $A^2\Pi$, também foram mantidos livres no ajuste, envolvendo o conjunto de dados do sistema de banda $0 - 1$, enquanto que aqueles do estado eletrônico $X^2\Sigma^+$ continuaram fixos naqueles valores observado por Ohshima *et al.* [91]. Um novo conjunto de 4 constantes moleculares foram observadas para o estado eletrônico $A^2\Pi$ e da mesma forma, nenhuma mudança significativa dos r.m.s dos ajustes puderam ser observados.

Os valores de constantes moleculares para o estado eletrônico fundamental $X^2\Sigma^+$ observado por Ohshima *et al.* [91] para $v = 0$ e $v = 1$ são mostrados na tabela 4.7(b). E também uma razoável concordância foi observada entre os valores listados em ambas colunas (a) e (b) da tabela 4.7. As constantes moleculares calculadas para o estado eletrônico $A^2\Pi$, obtidos a partir da análise das sub-bandas $0 - 0$ e $0 - 1$ são mostradas na coluna (b) da tabela 4.8. Mais uma vez nota-se uma boa concordância entre os valores de constantes moleculares para o estado eletrônico $A^2\Pi$ mostrados em ambas colunas (a) e (b) da tabela 4.8. Além disso, a coluna (c) das tabelas 4.7 e 4.8 mostram para ambos os estados os valores de constantes moleculares observados por Singh *et al.* [87]. As diferenças entre as constantes observadas neste trabalho e as observadas por [87], é uma consequência da utilização de diferentes Hamiltoniana para representar os níveis de energias dos estados eletrônicos $A^2\Pi$ e $X^2\Sigma^+$. Observamos ainda que na análise efetuada por Singh *et al.* [87] nenhuma determinação de valor de spin-órbita, e nenhuma transição envolvendo a espécie isotópica $^{24}Mg^{37}Cl$ foi levada em conta.

4.5 Conclusão parcial

Neste capítulo foi realizado um estudo do sistema de transição entre os estados eletrônicos $A^2\Pi-X^2\Sigma$ do radical MgF , e do radical $MgCl$, onde assumimos o

estado eletrônico $A^2\Pi$ como invertido para o MgF e regular para o MgCl.

Tratando-se do radical MgF a primeira dificuldade encontrada é o de produzir o seu espectro de emissão, uma vez que, este radical é muito reativo e instável em sua forma livre. Os espectros térmicos de baixa resolução em terceira ordem, observados entre a região de $27800 - 28000\text{cm}^{-1}$ do sistema de transição entre os estados eletrônicos $A^2\Pi - X^2\Sigma^+$, que pertencem as transições para $\Delta v = 0$ do radical MgF foram obtidos a partir de uma fonte espectral de cátodo ôco.

Todavia, ao compararmos os nossos espectros com espectros calculados a partir de constantes moleculares já existentes para a transição, pudemos localizar a posição de algumas cabeças de banda assim como corrigir a posição de algumas ramas. Isto pode ter sido causado pelas poucas informações espectroscópicas que temos até o momento a respeito do radical de MgF, ou até mesmo, devido à limitações do modelo no qual utilizamos para calcular as intensidades. A análise do espectro experimental nos possibilitou também estimar as temperaturas vibracional e rotacional, e obter um valor aproximado do número quântico rotacional da cabeça de banda da rama $Q_{22}(0,0)$.

A partir das correções das posições foi obtido um conjunto de constantes vibracionais e rotacionais, e até onde conseguimos comparar, as nossas observações concordam com os resultados observados em trabalhos anteriores. Obtivemos pela primeira vez um conjunto de constantes para todos os sub-estados eletrônicos dos dois sub-sistemas de transição, além daquelas transições referentes aos níveis vibracionais 0 e 1.

Como foi observado em outros radicais do mesmo grupo do MgF, também observamos variações na constante de separação $A_{v',0}^{SO}$ mostrando dependência em v , que é característico de anomalias que ocorre no estado eletrônico $A^2\Pi$ devido a interações com outro estado predissociativo. A possibilidade de existência de perturbações homogêneas no primeiro estado excitado do radical de

MgF existe, porém não temos condições de apresentar um estudo detalhado a respeito destas perturbações devido a baixa resolução em que tais espectros foram obtidos.

Cabe-nos observar também que nos trabalhos anteriores existe divergência quanto ao comportamento do estado eletrônico $A^2\Pi$, se ele comporta-se como um estado eletrônico regular ou invertido, uma vez que, podemos obter os mesmo valores de constantes e comportamentos em ambos os casos. Para responder esta questão necessitamos de resultados experimentais mais precisos além dos obtidos neste e em outros trabalhos, que podem ser obtidos através de espectroscopia de alta resolução, porém em se tratar do radical de MgF que é uma radical muito reativa e instável em sua forma livre, a sua observação em um intervalo de tempo suficiente para se obter o seu espectro de emissão em alta resolução seria dificultado, tornando assim, uma tarefa muito árdua mais não impossível.

Então sugerimos que sejam feitos experimentos utilizando equipamentos e fonte espectral menos rudimentar em estudos futuros afim de obter resultados mais qualitativos a respeito do estado eletrônico fundamental e primeiro estado eletrônico excitado do radical de MgF .

Em se tratar do radical $MgCl$ uma boa concordância foi observada entre os conjuntos de constantes moleculares publicadas recentemente e as apresentadas aqui quando a contribuição da espécie isotópica é levada em conta. Como observado por Hirao *et al.* [95] e [96], nós também achamos um inesperado valor positivo para a constante de desdobramento p . Estudos futuros deverão estender o conhecimento espectroscópico para níveis vibracionais mais altos do estado eletrônico fundamental $X^2\Sigma^+$ e do primeiro estado eletrônico excitado $A^2\Pi$ do radical de $MgCl$. Estudos de outros sistemas de bandas além do sistema de banda formado a partir do primeiro estado eletrônico excitado, isto é, os sistemas de bandas $A^2\Pi-B^2\Sigma^+$ e $B^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+$, poderão abrir novas oportu-

nidades de melhoramentos na descrição da estrutura eletrônica do radical de MgCl.

Conclusão

Nesta tese foram estudadas três moléculas diatômicas, a molécula do $NaLi$, MgF e $MgCl$. Para tanto, três técnicas espectroscópicas diferentes foram utilizadas. Durante os trabalhos de tese, um grande esforço foi realizado para otimizar as experiências, resultando em montagens inovadoras que poderão servir para a investigação não só destas moléculas, mas também de outras moléculas em fase gasosa.

No capítulo 3, realizamos um estudo complementar para o sistema de transição entre os estados eletrônicos $A^1\Sigma-X^1\Sigma^+$ da molécula do $NaLi$. Em que a técnica de Fluorescência Induzida por Laser FIL aliada à técnica de Espectroscopia de Transformada de Fourier ETF , usadas pela primeira vez para calcular as probabilidades de transição e tempos de vida radioativo e através desses dados, puderam ser obtidos valores da probabilidade e seção de choque induzida por colisão. Os resultados mostram que para cada transição vibracional e rotacional analisadas separadamente a dependência da distribuição da intensidade não segue exatamente os fatores de Franck-Condon ou Hönl-London, que podem ocorrer devido à variações no momento de transição eletrônica $\mu_e(r)$. Além disso, existe uma forte evidência de um terceiro estado eletrônico envolvido, que pode levar a perturbação local, que experimentalmente é observado como presença de anomalias na intensidade tornando estes níveis candidatos a níveis fracamente predissociado. No estado eletrônico $A^1\Sigma^+$ nas proximidades do ponto de cruzamento existe a possibilidade de ocorrer um transição para o estado eletrônico $b^3\Pi$ sem alteração da posição e momento, pode levar a

decomposição da molécula do $NaLi$. Porém, para que isso ocorra a molécula deverá realizar um número de vibrações no estado $A^1\Sigma^+$ e depois saltar para o estado $b^3\Pi$ enquanto atravessa o ponto de cruzamento das curvas de energias potenciais dos dois estados eletrônicos. No entanto, quando poucos níveis rotacionais são apreciavelmente misturados, estes níveis agem como uma passagem de transferência de moléculas do estado eletrônico $A^1\Sigma^+$ para o estado eletrônico $b^3\Pi$. Então as flutuações observadas em nossos resultados podem ter sido perturbações causadas por anomalias populacional induzidas por colisões, entre a molécula $NaLi$ ou até mesmo por elementos presentes na célula além do gás tampão (Ar). De acordo com as observações acima, constatamos que nos espectros tratados foram observados enfraquecimentos e desaparecimentos de linhas na emissão vinda do estado $A^1\Sigma^+$.

No capítulo 4, realizamos um estudo do sistema de transição entre os estados eletrônicos $A^2\Pi - X^2\Sigma^+$ do radical MgF , em que obtivemos os espectros de emissão a partir de espectroscopia de baixa resolução. A partir disso, estimamos as temperaturas vibracional e rotacional, e também as constantes espectroscópicas. A primeira dificuldade encontrada foi o de produzir o seu espectro de emissão da molécula do MgF utilizando um dispositivo de cátodo ôco como fonte espectral, uma vez que esta molécula é muito reativa e instável em sua forma livre.

Este é o primeiro espectro da molécula MgF que foi obtido e mostrado totalmente digitalizado, a vantagem de um espectro digitalizado é que ele nos mostra mais claramente as formas e as estruturas das ramas que compõem as bandas de emissão. Todavia, as identificações e posições de algumas ramas no espectro experimental só foi possível após comparamos com o espectro calculado. A análise do espectro experimental nos possibilitou estimar as temperaturas vibracional e rotacional.

Porém, tivemos que efetuar correções nos números de ondas de algumas ra-

mas no espectro calculado. Isto pode ter sido causado pelas poucas informações espectroscópicas que temos até o momento à respeito da molécula do MgF , ou até mesmo, devido a limitações do modelo matemático no qual utilizamos nos cálculos do espectro teórico.

A partir dos números de ondas corrigidos foi obtido um conjunto de constantes vibracionais e rotacionais, e até onde conseguimos comparar as nossas observações concordam com os resultados observados em trabalhos anteriores. Obtivemos pela primeira vez um conjunto de constantes para todos os sub-estados eletrônicos dos dois sub-sistemas de transição, além daquelas transições referentes aos níveis vibracionais 0 e 1.

Também observamos variações na constante de separação $A_{v',0}^{SO}$ mostrando dependência em v , este comportamento pode ter sido perturbações causadas por anomalias que ocorre no estado eletrônico $A^2\Pi$ devido a interações com o estado eletrônico $D^2\Pi_i$ predissociativo. A possibilidade de existência de perturbações no primeiro estado excitado da molécula do MgF existe, portanto, devido a baixa resolução e das condições experimentais em que os espectros foram obtidos não tivemos condições de apresentar um estudo detalhado a respeito destas perturbações.

Destacamos ainda, que nos trabalhos anteriores existe divergência quanto ao comportamento do estado eletrônico $A^2\Pi$ se ele comporta-se como um estado eletrônico regular ou invertido. A determinação do carácter do estado eletrônico $A^2\Pi$ como regular ou invertido depende de uma análise detalhada do desdobramento tipo λ no sistema de transição entre os estados eletrônicos $A^2\Pi-X^2\Sigma$. Para responder esta questão necessitamos de resultados experimentais mais precisos além dos obtidos neste trabalho, que podem ser obtidos através de espectroscopia de alta resolução, porém em se tratar da molécula do MgF a sua produção em um intervalo de tempo suficiente para se obter o seu espectro de emissão em alta resolução seria dificultado, tornando assim, uma tarefa muito

árdua mais não impossível.

Então sugerimos que sejam feitos experimentos utilizando equipamentos e fonte espectral menos rudimentar para realizar estudos futuros afim de obter resultados mais qualitativos a respeito do estado eletrônico fundamental e primeiro estado eletrônico excitado da molécula do MgF .

Ainda no capítulo 4, analisamos o sistema de transição entre os estados eletrônicos $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$ do radical $MgCl$. Em que obtivemos os espectros de emissão em alta resolução utilizando a técnica de Espectroscopia de Transformada de Fourier. E a partir disso, as constantes espectroscópicas foram calculadas que pode adicionar mais informações à respeito desta molécula.

Quando a contribuição da espécie isotópica $^{24}Mg^{37}Cl$ é levada em conta, os valores de constantes moleculares obtidos neste trabalho estão de acordo com os publicados recentemente, embora em nossos cálculos o valor da constante de desdobramento tipo lambda p foi positiva.

Estudos futuros deverão estender o conhecimento espectroscópico para níveis vibracionais mais altos do estado fundamental $X^2\Sigma^+$ e do primeiro estado excitado $A^2\Pi$ da molécula do $MgCl$.

Estudos de outros sistemas além do sistema de banda formado a partir do primeiro estado eletrônico excitado, isto é, os sistemas de bandas $A^2\Pi-B^2\Sigma^+$ e $B^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+$, poderão fornecer novas condições para melhor descrever a estrutura eletrônica das moléculas do MgF e $MgCl$.

Os estudos de espectroscopia básica realizados nas três moléculas diatômicas apresentados nesta tese, utilizando as três técnicas espectroscópicas diferentes, mostraram que com ou sem resolução, o grau de dificuldade é o mesmo, pois cada molécula tem características próprias. E que os resultados obtidos são significativamente influenciados pelos procedimentos experimentais e teóricos utilizados em cada caso. Como exemplos: mesmo diante da quantidade de constantes moleculares e da alta resolução em que foram

obtidos os espectros da molécula do $NaLi$, não tivemos condições de calcular experimentalmente o momento de transição eletrônico $\mu_e(r)$ e também de aprofundar o estudo à respeito de predissociação acidental. E da mesma forma, para a molécula do MgF , nos espectros experimentais apareceram picos cuja origem não conseguimos identificar. E para a molécula do $MgCl$, obtivemos um valor positivo inesperado para a constante de desdobramento tipo λp . Diante disso, muitos trabalhos ainda devem ser feitos no futuro, afim de, melhorar a descrição destas moléculas.

Apêndice A
Resultados complementares da
molécula de NaLi

Tabela A.1: Distribuição rotacional da probabilidade de emissão e tempo de vida radioativo para a molécula de NaLi.

J'	$A_{v',J'}^R [10^8 s^{-1}]$	$\tau_{v',J'}^R [ns]$	$A_{v',J'}^P [10^8 s^{-1}]$	$\tau_{v',J'}^P [ns]$
1	0.2134843875	46.84183287	0.4268893238	23.42527546
2	0.2561949826	39.03277066	0.3841721898	26.02999453
3	0.2745082612	36.42877616	0.3658452916	27.33395845
4	0.2846873327	35.12625555	0.3556565334	28.11701476
5	0.2911664752	34.34461331	0.3491586422	28.64027634
6	0.2956589143	33.82275831	0.3446516272	29.01480571
7	0.2989512461	33.45027034	0.3413376588	29.29650375
8	0.3014725802	33.17051253	0.3387900946	29.51680158
9	0.3034644965	32.95278398	0.3367785223	29.69310493
10	0.3050732236	32.77901575	0.3351242958	29.83967479
11	0.3064098391	32.63602771	0.3337662285	29.96108997
12	0.3075161644	32.51861579	0.3326137589	30.06490180
13	0.3084732440	32.41772243	0.3316226038	30.15475992
14	0.3092940176	32.33169551	0.3307618445	30.23323327
15	0.3100062550	32.25741364	0.3300046357	30.30260462
16	0.3106326194	32.19236930	0.3293326136	30.36443883
17	0.3111856250	32.13516048	0.3287270566	30.42037398
18	0.3121167448	32.03929352	0.3276845562	30.51715380
19	0.3121167448	32.03929352	0.3276845562	30.51715380
20	0.3125118244	31.99878923	0.3272253136	30.55998294
21	0.3128697303	31.96218436	0.3268049266	30.59929391
22	0.3131893929	31.92956156	0.3264090673	30.63640383
23	0.3134842446	31.89952979	0.3260505551	30.67009040
24	0.3137474666	31.87276732	0.3257076823	30.70237683
25	0.3139985329	31.84728256	0.3253831968	30.73299451
26	0.3142225130	31.82458158	0.3250748585	30.76214521
27	0.3144270608	31.80387838	0.3247811687	30.78996248
28	0.3146141279	31.78496804	0.3245004435	30.81659887
29	0.3147858014	31.76763360	0.3242306556	30.84224094

continua

Continuação da tabela A.1.

J'	$A_{\nu',J'}^R [10^8 s^{-1}]$	$\tau_{\nu',J'}^R [ns]$	$A_{\nu',J'}^P [10^8 s^{-1}]$	$\tau_{\nu',J'}^P [ns]$
30	0.3149436866	31.75170808	0.3239693183	30.86712054
31	0.3150886834	31.73709666	0.3237158691	30.89128756
32	0.3152208224	31.72379262	0.3234688706	30.91487592
33	0.3153411700	31.71168547	0.3232249670	30.93820410
34	0.3154502569	31.70071915	0.3229846104	30.96122750
35	0.3155472504	31.69097492	0.3227552279	30.98323167
36	0.3156325133	31.68241413	0.3225301655	31.00485185
37	0.3157159331	31.67404287	0.3222999001	31.02700310
38	0.3157918360	31.66642978	0.3220732911	31.04883353
39	0.3158516980	31.66042818	0.3218465862	31.07070396

Tabela A.2: Distribuição vibracional da probabilidade de emissão e tempo de vida radioativo para a molécula de NaLi.

v''	$A_{v'v''}^R [10^8 s^{-1}]$	$\tau_{v'v''}^R [ns]$	$A_{v'v''}^P [10^8 s^{-1}]$	$\tau_{v'v''}^P [ns]$
0	0.9648588996	10.36420973	1.029946706	9.709240237
1	1.355308920	7.378391636	1.501956204	6.657983750
2	-	-	-	-
3	0.8470278883	11.80598672	0.9076658757	11.01726998
4	-	-	-	-
5	0.6179783639	16.18179630	0.6466691220	15.46385881
6	-	-	-	-
7	0.5904886898	16.93512538	0.6166906542	16.21558545
8	-	-	-	-
9	0.6699358234	14.92680291	0.7146000268	13.99384218
10	-	-	-	-
11	0.7268567109	13.75786981	0.8079343232	12.37724369
12	-	-	-	-
13	0.5069632907	19.72529409	0.6098151134	16.39841286
14	0.7196025204	13.89656055	0.7388170883	13.53514985
15	-	-	-	-
16	1.362339120	7.340316264	1.586113503	6.304719039
17	2.050887572	4.875937685	2.214049214	4.516611436
18	0.9811452413	10.19217092	1.006027530	9.940085834

Tabela A.3: Distribuição vibracional da probabilidade e seção de choque induzido por colisões para a molécula de NaLi.

v''	$R_{km}^R [10^8 s^{-1}]$	$R_{km}^P [10^8 s^{-1}]$	$\sigma_{km}^R [Å^2]$	$\sigma_{km}^P [Å^2]$
0	0.5519499139	0.781237951	24.43692644	34.58838175
1	1.088313220	1.265018535	48.18377433	56.00719217
2	-	-	-	-
3	0.7701340089	1.009561554	34.09676797	44.69713791
4	-	-	-	-
5	0.5192458213	0.3523725601	22.98899163	15.60087630
6	-	-	-	-
7	0.4482725264	0.5823209707	19.84673338	25.78156895
8	-	-	-	-
9	0.5002620222	0.4885542701	22.14850646	21.63015961
10	-	-	-	-
11	0.5089417219	0.5369658257	22.53278984	23.77352378
12	-	-	-	-
13	0.3318671541	0.3855727828	14.69302381	17.07077671
14	0.6283730863	0.4924124609	27.82047156	21.80097646
15	-	-	-	-
16	1.180437415	1.372222540	52.26246341	60.75352222
17	1.783046349	1.745362464	78.94225798	77.27384883
18	0.7790550715	0.8257903892	34.49173741	36.56088803

Tabela A.4: Distribuição vibracional da probabilidade, tempo de vida, seção de choque induzido por colisões e força oscilador para a molécula de NaLi.

v''	$A_{v'v''}[10^8 s^{-1}]$	$\tau_{v'v''}[ns]$	$\sigma_{v'v''}[\text{Å}^2]$	$f_{v'v''}$
0	3.327993471	3.004813587	59.02530819	0.06302278136
1	5.210596879	1.919165929	104.1909665	0.09535058381
2	-	-	-	-
3	3.534389327	2.829343084	78.79390588	0.06136736352
4	-	-	-	-
5	2.136265867	4.681065290	38.58986793	0.04673043046
6	-	-	-	-
7	2.237772841	4.468728826	45.62830233	0.04772628036
8	-	-	-	-
9	2.373352143	4.213449753	43.77866607	0.05919015071
10	-	-	-	-
11	2.580698582	3.874919787	46.30631362	0.07128161013
12	-	-	-	-
13	1.834218341	5.451913644	31.76380052	0.05640596168
14	2.579205155	3.877163467	49.62144802	0.07347214659
15	-	-	-	-
16	5.501112578	1.817814098	113.0159856	0.1609591234
17	7.793345599	1.283145970	156.2161068	0.2391752656
18	3.592018232	2.783950235	71.05262544	0.1149096639

Apêndice B

Artigo

Bibliografia

- [1] R. L. Kronig, *Band Spectra and Molecular Structure*, Cambridge University ,1930.
- [2] I. Kovacs, *Rotational Structure in the Spectra of Diatomic Molecules*, Adam Hilger Ltd., London, 1969.
- [3] Danham,J. L.,Phys. Rev., **41**, 721 (1932).
- [4] Bunker,P. R., J. Mol. Spestr., **28**,422 (1968).
- [5] M. Mizushima, *The Theory of Rotating Diatomic Molecules*, John Wiley end sons, New York, 1975.
- [6] J. M. Walter., S. Barrat., Proc. Roy. Soc. (London), **A119**, 257 (1928).
- [7] B. B. Phillips, H. M. Froslic, R. H. MacFarland, Phys. Rev., **5**, 898-899, (1951).
- [8] R. Mulliken, Intern. J. Quantum Chem. I, **103**,(1967).
- [9] M. Bohr, J. R. Oppenheimer. Ann. Phys, **84**, 457, (1927).
- [10] T. Nakayama and K. Watanabe, J. Phys. Chem., **40**, 558 (1964).
- [11] M. M. Hessel, Phys. Rev. Lett., **26** 215-218, (1971).
- [12] J. Chen, S. Jin Park, Associate Member, IEEE, Z. Fan, J. Gary Eden, Fellow, IEEE, and Chang Liu, J. Microelectromechanical. Sys., **11**, N. 5, OCTOBER 2002.

- [13] K. H. Tsui, *J. Appl. Phys.*, **62**, 2707(1987).
- [14] F. Paschen, *Ann. Physik*, **50**, 901, (1916).
- [15] C. R. Vidal, J. Cooper, *J. Appl. Phys.*, **40** 3370, (1969).
- [16] C. R. Vidal, *J. Appl. Phys.*, **43** 2776-2780, (1972).
- [17] P. J. Dagdigian, J. Graff. L. Wharton, *J. Chem. Phys.*, **55**, 4980, (1971).
- [18] R. A. Brooks, C. H. Anderson, N. F. Ramsey, *J. Chem. Phys.*, **56**, 5193 (1972).
- [19] J. Graff, P. J. Dagdigian, L. Wharton, *J. Chem. Phys.*, **57**, 710 (1972).
- [20] K. F. Zmbov, C. H. Wu, H. R. Ihle, *J. Chem. Phys.*, **67**, 4603 (1977).
- [21] Ch. Ottinger, *Chem. Phys.*, **1**, 161-171 (1973).
- [22] F. Engelke, G. Ennen, K. H. Meiwes, *Chem. Phys.*, **66**, 391-402 (1982).
- [23] F. Engelke, G. Ennen, K. H. Meiwes-Broer, *Chem. Phys.*, **83**, 187-202 (1984).
- [24] C. E. Fellows, J. Vergès, C. Amiot, *Mol. Phys.*, **63**, 1115-1122 (1988).
- [25] C. E. Fellows, *J. Mol. Spectrosc.*, **136**, 369-379 (1989).
- [26] C. E. Fellows, J. Vergès, C. Amiot, *J. Chem. Phys.*, **93** (1990) 6281-6290.
- [27] C. E. Fellows, *J. Chem. Phys.*, **94**, 5855-5864 (1991).
- [28] C. E. Fellows, R. F. Gutteres, A. D. Tavares Jr., *Chem. Phys. Lett.*, **236**, 538-542 (1995).
- [29] C. E. Fellows, *Etude de la molécules d'alcalin mixte NaLi par spectroscopie par transformation de Fourier et fluorescence induite par laser*. These: Le titre de docteur en science, Université de Paris-Sud, Centre D'Orsay, 1991.

- [30] R. F. Gutterres, *Estudo espectroscópico da molécula BaI*. Tese: Título de Doutor em Física, UFF-Instituto de Física, 2000.
- [31] K. Jungnickel, H.-G. Rubahn, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **46**,325-327 (1991).
- [32] I. Schmidt-Mink, W. Müller , W. Meyer., *Chem. Phys. Lett.*, **112**, 120-128 (1984).
- [33] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, I. Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Co., 2nd Edition, 1950.
- [34] F. Hund, *Z. Physik*. **42**, 93, (1927).
- [35] J. I. Steinfeld, *Molecules and Radiation*, The Mit Press, USA, (1987).
- [36] W. G. Brown, *Phys. Rev.* **38**, 709, (1931).
- [37] J. Franck, *Trans. Faraday Soc.* **21**, 536 ,(1925).
- [38] E. U. Condon, *Phys. Rev.* **32**, 858 ,(1928).
- [39] R. P. Fontana, *Phys. Rev.* **125**, 220, (1962).
- [40] K. Kayama, *J. Chem. Phys.*, **42**, 622 ,(1965).
- [41] L. Veseth, *J. Phys. B*, **4**, 20 ,(1971).
- [42] R. N. Zare., A. L. Schmeltekopf., W. J. Harrop., and D. L. Albritton. *J. Mol. Spectrosc.*, **46**, 66, (1973).
- [43] R. S. Mulliken.,A. Christy. *Phys. Rev.* **38**, 87, (1930).
- [44] J. M. Brown.,D. J. Milton, J. K. G. Watson, R. N. Zare, D. L. Albritton, M. Horani, J. Rostas. *J. of Mol. Spectrosc.* **90**, 139, (1981).

- [45] W. Demtröder, *Laser Spectroscopy*, Springer Verlag, Springer Series in Chemical Physics 5, 1st Edition, 1986.
- [46] W. Demtröder, M. McClintock, R. Zare, *J. Chem. Phys.*, **51** 5495-5508(1969).
- [47] H. Lefebvre-Brion and R. W. Field, "Perturbation in the Spectra of Diatomic Molecules", Academic Press, 1986.
- [48] P. Cacciani, W. Hogervosrt, W. Ubachs, *J. Chem. Phys.*, **102** 8308-8320 (1995).
- [49] A. von Engel, "Ionized Gases", Oxford at the Clarendon Press, 1965.
- [50] E. E. Whiting, A. Schadee, J. B. Tatum, J. T. Hougen, R. W. Nicholls, *J. Mol. Spectrosc.*, **80** 249-(1980).
- [51] A. Spielfiedel, W. -ÜL., Tchang-Brillet, F. Dayou, and N. Feautrier, *Astron. Astrophys.*, **346** 699-704 (1999).
- [52] C. H. Douglass, H. H. Nelson, J. K. Rice, *J. Chem. Phys.*, 6940-6948 **90** (1989).
- [53] C. Noda, R. N. Zare, *J. Mol. Spectrosc.*, **95** 254(1982).
- [54] J. Tellinghuisen, *J. Mol. Spectrosc.*, **103** 455 (1984).
- [55] J. Tellinghuisen, Albritton, D. L., *J. Mol. Spectrosc.*, 57 (1975) 160.
- [56] K. Bergmann, W. Demtröder, *J. Phys. B*, 5 (1972) 1386-1395.
- [57] J. W. Daily, C. Dreyer, A. Abbud-Madrid, M. C. Branch, *J. Mol. Spectrosc.*, 214 (2002) 111-116.
- [58] R. A. Sawyer, *Phys Rev.*, **36**, 44 (1930).

- [59] J. T., *The calculation of Rotational Energy Levels and Rotational Line Intensities in Diatomic Molecules*. NBS Monograph 115 (1979).
- [60] P. M. Morse, Phys. Rev. **34**, 57 (1929).
- [61] Y. P. Varshini, Rev. Mod. Phys. **29**, 664 (1957).
- [62] D. Steele., E. R. Lippincott. and J. T. Vanderslice, Rev. Mod. Phys. **34**, 239 (1962).
- [63] R. J. Le Roy., Specialist Periodical Report. Molecular Spectroscopy. Vol. 1, p.113, Ed. Barrow, R.F., The Chemical Society, London (1973).
- [64] J. M. Hutson., J. Phys. B **14**, 851 (1981).
- [65] R. S. Mulliken., Phys. Rev. **38**, 87 (1931).
- [66] R. S. Mulliken., Phys. Rev. **38**, 836 (1931).
- [67] F. A. Jenkins. R. Grinfeld., Phys. Rev. **45**, 229 (1933).
- [68] C. A. Fowler., Phys. Rev. **59**, 645 - 652 (1941).
- [69] R. F. Barrow., J. R. Beale., Proc. Phys. Soc. **91**, 483 (1967).
- [70] L. B. Knight, Jr., W. C. Easley., W. Weltner, Jr., J. Chem. Phys. **52**, 1607 (1970).
- [71] L. B. Knight, Jr., W. C. Easley., W. Weltner, Jr., M. Wilson., J. Chem. Phys. **54**, 322 (1971).
- [72] C. W. Bauschlicher, Jr., S. R. Langhoff., C. S. Timothy., E. S. Jeffrey., J. Chem. Phys. **93**, 4179 (1990).
- [73] A. D. Buckingham., R. M. Olegário., Chem. Phys. Lett. **212**, 253 (1993).

- [74] M. A. Anderson., M. D. Allen., L. M. Ziurys., J. Chem. Phys. **100**, 824 (1993).
- [75] B. E. Barber, K. -Q. Zhang., B. Guo, P. F. Bernath., J. of Molec. Spectrosc. **169**, 583-589 (1995).
- [76] R. S. Mulliken., Rev. Mod. Phys 3, **89** (1931).
- [77] E. Hill., J. H. Van Vleck., Phys. Rev. **32**, 250 (1928).
- [78] L. T. Earls., Phys. Rev., **48**, 423 (1935).
- [79] C. Cossart-Magos, D. Cossart and S. Leach, *Chem. .Phys.*, **1**, 306(1972).
- [80] R. Cireasa, D. Cossart, and M. Vervloet, *Eur. Phys. J. D*, **2**, 199(1998).
- [81] K. P. Huber and G. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure: Constants of diatomic molecules.*, Vol. 4, Van Nostrand Reinhold Co., New York, NY. 1979.
- [82] F. Morgan., Phys. Rev. **50**, 603 (1936).
- [83] V, S. N. Rao, and P. T. Rao., Indian J. Phys. **37**, 640 (1963).
- [84] A. B. Darji, N. N. Shah., P. M. Shah. M. B. Sureshkumar, aand G. D. Desai.,Pramana. **25**, 571 (1985).
- [85] F. Morgan., R. F. Barrow., Nature(London). **192**, 250 (1961).
- [86] M. M. Patel, and P. D. Patel., Indian J. Phys. **42**, 254 (1968).
- [87] M. Singh., G. S. Ghodgaonkar, M. D. Saksena., Can. J. Phys. **65**, 1594 (1987).
- [88] M. Singh., G. S. Ghodgaonkar, M. D. Saksena., Can. J. Phys. **66**, 570 (1988).

- [89] K. N. Uttam, R. Gopal, M. M. Joshi., *Indian. J. Phys. B* **66**, 379-388 (1992).
- [90] M. Bogey, C. Demuynck, J. L. Destombes., *Chem. Phys. Lett*, **155**, 265 (1989).
- [91] Y. Ohshima, Y. Endo., *Chem. Phys. Lett*, **213**, 95 (1993).
- [92] M. A. Anderson, L. M. Ziurys., *Chem. Phys. Lett*, **224**, 381 (1994).
- [93] B. Bourguignon, Mohammed-Ali Gargoura, J. Rostas and G. Taib, *J. Phys. Chemistry.*, **91**, 2080 (1987).
- [94] J. Rostas, N. Shafizadeh, G. Taieb, B. Bourguignon, and M. G. Prisant, *Chem. Phys.*, **142**, 97 (1990).
- [95] T. Hirao, B. Pinchemel, and P. F. Bernath, *J. of Molec. Spectrosc.* **202**, 213 (2000)
- [96] T. Hirao, P. F. Bernath, C. E. Fellows, R. F. Guterres, M. Vervloet, *J. of Molec. Spectrosc.* **212**, 53 (2002)
- [97] C. Ryzlewicz, H. U. Schütze-Pahlmann, J. Hoeft, and T. Törring, *Chem. Phys.*, **71**, 389 (1982).
- [98] J. M. Van Vleck, *Phys. Rev.*, **33**, 467 (1929).
- [99] Gutterres, R. F., Santos, Roberto Ferreira dos and Fellows, C. E., *Braz. J. Phys.*, **33**, no.4, p.886-891 (2003).