

Universidade Federal Fluminense

Instituto de Física

VARIAÇÃO DO MOMENTO DE TRANSIÇÃO  
ELETRÔNICO DO SISTEMA  $A^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$  DA  
MOLÉCULA NaLi



**INSTITUTO DE FÍSICA**  
**Universidade Federal Fluminense**

Dissertação apresentada como requisito parcial para  
obtenção do título de Mestre em Física

Autora: **Bárbara Kelly Cunha de Miranda**

Orientador: **Dr. Carlos Eduardo Fellows**

Niterói - Rio de Janeiro

2007

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

# Agradecimentos

Primeiramente, agradeço ao CNPq pelo apoio financeiro, sem o qual a realização deste trabalho não teria sido possível.

Ao professor Fellows pela destreza e dedicação com que sempre me orientou, pela amizade, pelo estímulo e principalmente pela paciência de aturar minhas crises de ansiedade.

Agradeço a minha família, que apesar de não dizer com frequência, são as pessoas mais importantes da minha vida, por me darem exemplos de vida, além da estrutura emocional, psicológica e física essenciais para que eu pudesse superar todos os desafios, a minha mãe pela garra que nos criou, sempre estando ao meu lado em todos os momentos da minha vida, agradeço também a meus irmãos e meu pai pela torcida, principalmente a meu irmão Henrique por sempre quebrar meu galho quando estava enrolada e por ter me dado o presente mais especial que eu podia ter ganho, Júlia.

A meu namorado, que teve papel fundamental durante esses dois anos de mestrado, que apesar da distância, me deu o suporte emocional necessário, tendo paciência nos momentos de nervosismo, sempre com palavras otimistas.

Aos meus amigos de laboratório Luiz, Reginaldo, Marcos e Andreia (que apesar de ficar regulando meus horários se mostrou uma excelente amiga), agradeço a eles pelo companheirismo e principalmente por tornarem os meus dias muito mais divertidos.

Aos amigos Mariana, Odilon, Fernanda, Carlos Eduardo, Marcio, Edésio e Marisa pela amizade e por sempre se prontificarem a me ajudar, especialmente a Mariana.

A Paulo Accorsi por ter sido meu maior incentivador na escolha da minha carreira e ter acreditado na minha capacidade de chegar até aqui.

A João e Luana pela eficiência e por estarem sempre dispostos a me atender.

# Resumo

Esse trabalho teve o intuito de determinar o momento de transição dipolar eletrônico entre os estados eletrônicos  $A^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$  da molécula NaLi. Para isto, foram utilizadas as intensidades experimentais das transições rovibracionais entre estes estados eletrônicos, obtidas a partir da técnica de fluorescência induzida por laser, com a utilização de um espectrômetro de Transformada de Fourier no laboratório de Aimé Cotton em Orsay, França. As curvas de energia potencial para ambos estados eletrônicos foram determinadas a partir da utilização do método desenvolvido por Rydberg-Klein-Rees [1, 3, 2], chamado método RKR, com base nas constantes espectroscópicas obtidas por Fellows [4, 5, 6]. A variação do momento de transição dipolar eletrônico foi então obtida a partir da aproximação de r-centróide e da solução direta utilizando *Singular Value Decomposition* (SVD). Foram determinados também os fatores de Franck-Condon e verificado que estes não prevêem a distribuição das intensidades experimentais em relação aos níveis vibracionais do estado eletrônico inferior, constatando-se que o momento de transição dipolar eletrônico varia com distância internuclear. Foi feita também uma comparação entre o momento de transição dipolar eletrônico obtido neste trabalho e o obtido pelo grupo teórico do professor Frederico V. Prudente [7], no qual foi utilizado o método perturbativo MCQDPT de segunda ordem para a obtenção das curvas de energia potencial, onde os orbitais moleculares obtidos de um cálculo SA-CASSCF anterior foram empregadas como funções de referência para a implementação do método. Esta comparação nos mostrou que há divergência entre os resultados teóricos e os obtidos a partir das intensidades experimentais, o que provavelmente ocorre devido ao fato do estado eletrônico  $A^1\Sigma^+$  ser perturbado pelos estados eletrônicos vizinhos[4].

# Abstract

The aim of this work is to calculate the variation of the transition moment as a function of the internuclear distance, assuming electric dipolar transitions between the electronic states  $A^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$  of the NaLi molecule and by using experimental intensities. The experimental data of rovibrational transitions among these electronic states were obtained by using laser induced fluorescence technique, combined with the Fourier Transform Spectroscopy in Laboratoire Aimé Cotton in Orsay, France. The potential energy curves for both electronic levels were determined by using a method developed by Rydberg-Klein-Rees [1, 2, 3], named RKR procedure, with the spectroscopic constant obtained by Fellows [4, 5, 6]. The variation of dipolar electronic transition moment as a function of internuclear distance was obtained by the use of r-centroid approximation, and by the direct solution of the equations using the *Singular Value Decomposition* (SVD) method. We also determined the Franck-Condon factor and verified that it does not predict the experimental intensities distribution as a function of the vibrational levels in the transition. This proves that the dipolar electronic transition moment varies with the internuclear distance. It was also performed the comparison between the transition moment obtained in this work and the theoretical calculations performed by prof. F. V. Prudente and his group using the perturbation method MCQDPT of second order, where the molecular orbitals were obtained by the previous SA-CASSCF calculations. This comparison shows disagreement between the theoretical results and those obtained by the use of the experimental intensities. Probably this lack of agreement is due to the fact that the upper electronic state  $A^1\Sigma^+$  is strongly perturbed, as discussed in precedent works [4].

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Aspectos Teóricos</b>	<b>5</b>
2.1	Aproximação de Born-Oppenheimer . . . . .	5
2.2	Rotação e vibração de moléculas diatômicas . . . . .	7
2.2.1	Movimento Rotacional . . . . .	9
2.2.2	Movimento Vibracional . . . . .	11
2.3	Classificação dos estados eletrônicos . . . . .	14
2.3.1	Momento angular orbital . . . . .	14
2.3.2	Spin . . . . .	14
2.3.3	Momento angular total dos elétrons . . . . .	15
2.4	Acoplamento do movimento eletrônico e rotacional . . . . .	16
2.4.1	Classificação dos casos de Hund . . . . .	17
2.4.2	Casos Intermediários . . . . .	20
2.5	Simetrias de níveis de energia das moléculas diatômicas: paridade . . . . .	21
2.5.1	Paridade total (+/-) . . . . .	21
2.5.2	Paridade (e/f) . . . . .	23
2.5.3	Paridade Gerade/Ungerade (g/u) . . . . .	24
2.5.4	Paridade (s/a) . . . . .	25
2.6	Regras de seleção das transições moleculares . . . . .	26
2.6.1	Regras de seleção gerais . . . . .	26
2.6.2	Regras de seleção aplicáveis aos casos (a) e (b) de Hund . . . . .	26
2.6.3	Regras de seleção aplicáveis somente ao caso (a) de Hund . . . . .	27

2.6.4	Regras de seleção aplicáveis somente ao caso (b) de Hund . . .	28
2.6.5	Regras de seleção aplicáveis somente ao caso (c) de Hund . . .	28
2.6.6	Regras de seleção aplicáveis somente ao caso (d) de Hund . . .	28
2.7	Intensidades das bandas eletrônicas . . . . .	29
2.7.1	O princípio de Franck-Condon e a aproximação de r-centróide	29
<b>3</b>	<b>Técnicas experimentais</b>	<b>32</b>
3.1	Introdução . . . . .	32
3.2	A Espectroscopia por Transformada de Fourier . . . . .	32
3.2.1	Princípios . . . . .	33
3.2.2	A Função do Aparelho . . . . .	36
3.2.3	A Amostragem do Interferograma . . . . .	39
3.2.4	Vantagens da Espectroscopia por Transformada de Fourier . .	41
3.3	A Fonte NaLi . . . . .	42
3.4	Fluorescência Induzida por Laser . . . . .	44
<b>4</b>	<b>Estudo da molécula NaLi</b>	<b>47</b>
4.1	Introdução . . . . .	47
4.2	Curva de energia potencial dos estados eletrônicos $X^1\Sigma^+$ e $A^1\Sigma^+$ . .	47
4.3	Determinação do Momento de Transição Dipolar Eletrônico $\mu_{ij}(r)$ . .	51
4.3.1	Cálculo do momento de transição dipolar eletrônico a partir de dados experimentais . . . . .	52
4.4	Resultados . . . . .	55
4.4.1	R-centróide . . . . .	55
4.4.2	SVD . . . . .	58
4.5	Comparação com resultados teóricos . . . . .	60
4.6	Conclusão . . . . .	62
<b>5</b>	<b>Conclusão</b>	<b>65</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>68</b>

# Lista de Figuras

2.1	Potencial de Morse e potencial do oscilador harmônico retirado do site <a href="http://www.wikipédia.com">www.wikipédia.com</a> . . . . .	11
2.2	Caso (a) de Hund. . . . .	17
2.3	Níveis de energia rotacional do estado $^3\Pi$ no caso (a) de Hund. . . . .	17
2.4	Caso (b) de Hund. . . . .	18
2.5	Níveis de energia rotacional dos estados $^2\Sigma$ e $^2\Pi$ do caso (b) de Hund. . . . .	18
2.6	Caso (c) de Hund. . . . .	19
2.7	Caso (d) de Hund. . . . .	20
2.8	Diagrama de Franck-Condon . . . . .	29
3.1	Ilustração da função de aparelho com e sem apdoisação. . . . .	38
3.2	Ilustração da função do aparelho $F'(\nu)$ . . . . .	40
3.3	Ilustração do espectro obtido a partir de uma amostragem do interferograma. . . . .	41
3.4	Esquema da fonte molecular segundo Hessel e Jankowski. . . . .	43
3.5	Esquema da fonte molecular segundo Vidal e Haller. . . . .	43
3.6	Esquema da fonte molecular segundo Vidal e Hessel. . . . .	44
3.7	Esquema da técnica de Fluorescência Induzida por Laser. . . . .	45
3.8	Esquema da montagem experimental: 1-fonte laser (Corante), 2-lambdameter, 3-analisador de modo Fabry-Perrot, 4-osciloscópio, 5- <i>heat pipe</i> , 6- espelhos coletores de fluorescência, 7-espectrômetro de 2 metros de caminho óptico, 8-fotomultímetro que controla a estabilidade da fluorescência do NaLi . . . . .	46

4.1	Curva de energia potencial. . . . .	48
4.2	Curva de energia potencial para os estados eletrônicos $X(1)^1\Sigma^+$ e $A(2)^1\Sigma^+$ obtidos neste trabalho e para os estados eletrônicos $(1)^3\Sigma^+$ , $(2)^3\Pi^+$ obtidos por Schmidt-Mink. . . . .	52
4.3	Franck-Condon versus Intensidade experimental das ramas $R$ e $P$ para $(v' = 8, J' = 20)$ , $(v' = 12, J' = 31)$ e $(v' = 13, J' = 39)$ . . . . .	52
4.4	Franck-Condon versus Intensidade experimental das ramas $R$ e $P$ para $(v' = 19, J' = 23)$ e $(v' = 23, J' = 36)$ . . . . .	52
4.5	Curva do momento de transição dipolar eletrônico $\mu_{ij}$ obtida a partir da aproximação de r-centróide utilizando $v'=8,12,13,19,23$ . . . . .	55
4.6	Curvas de energia potencial dos estados eletrônicos $A^1\Sigma^+$ e $X^1\Sigma^+$ , potencial de Mulliken para transição entre os estados rovibracionais $v' = 23, J' = 36 \rightarrow v'' = 10, J'' = 35$ . . . . .	58
4.7	Variação do momento de transição dipolar eletrônico entre os estados $X^1\Sigma^+$ e $A^1\Sigma^+$ obtidos a partir da aproximação de r-centróide e a utilização de SVD. . . . .	59
4.8	Distribuição das intensidades experimentais e calculadas em relação ao número quântico vibracional $v''$ utilizando o momento de transição eletrônico obtido pela utilização do <i>Singular Value Decomposition</i> para as ramas $P$ e $R$ das transições rovibracionais envolvendo os estados vibracionais do estado excitado no qual $v' = 8, 12$ e $13$ . . . . .	60
4.9	Distribuição das intensidades experimentais e calculadas em relação ao número quântico vibracional $v''$ utilizando o momento de transição eletrônico obtido pela utilização do <i>Singular Value Decomposition</i> para as ramas $P$ e $R$ das transições rovibracionais envolvendo os estados vibracionais do estado excitado no qual $v' = 19$ e $23$ . . . . .	60
4.10	Momento transição dipolar eletrônico calculado a partir das intensidades experimentais versus calculado por teóricos. . . . .	61

4.11 Comparação entre as intensidades experimentais versus as intensidades calculadas pela utilização do momento de transição eletrônico calculado por teóricos para  $v' = 8$ ,  $v' = 12$  e  $v' = 13$ . . . . . 62

4.12 Comparação entre as intensidades experimentais versus as intensidades calculadas pela utilização do momento de transição eletrônico calculado por teóricos para  $v' = 19$  e  $v' = 23$ . . . . . 62

# Lista de Tabelas

2.1	Classificação dos estados eletrônicos . . . . .	14
2.2	Ramas P, R e Q . . . . .	26
2.3	Transições eletrônicas permitidas . . . . .	27
4.1	Constantes espectroscópicas dos estados $X^1\Sigma^+$ e $A^1\Sigma^+$ da molécula NaLi . . . . .	63
4.2	Valores dos pontos de transições clássicas $r^*$ e r-centróide $\bar{r}_{v'J'v''J''}$ para as ramas $P$ e $R$ para $v' = 23$ e $J' = 36$ . . . . .	64

# Capítulo 1

## Introdução

Os primeiros esforços na obtenção do espectro da molécula NaLi datam de 1928 quando Walter e Barrat [8] identificaram as transições de todas as moléculas alcalinas homonucleares e heteronucleares, exceto as da molécula NaLi. As tentativas de obtenção do espectro desta molécula continuaram posteriormente com Phillips et al. [9] em 1951, mas apesar de seus esforços nenhuma transição proveniente desta molécula foi observada. Isto se deve ao fato da identificação do espectro da molécula NaLi ser dificultada pela existência de bandas de Na<sub>2</sub> e Li<sub>2</sub> nas regiões espectrais visíveis, infravermelho próximo e ultravioleta. E tudo se agrava quando uma baixa resolução é utilizada, a grande densidade de raias espectrais de absorção de Na<sub>2</sub> e Li<sub>2</sub> pode mascarar as bandas do NaLi.

A primeira observação do espectro da molécula NaLi foi feita por Hessel [10] em 1971, analisando a fluorescência induzida por uma raia em 496.5 nm de um laser de argônio ionizado. Hessel atribuiu as transições das séries das raias P, Q e R como provenientes de um nível rotacional excitado  $J'=28$  da molécula NaLi e obteve pela primeira vez as constantes espectroscópicas desta molécula.

Após o trabalho pioneiro de Hessel, uma série de artigos experimentais foram publicados, utilizando as constantes espectroscópicas por ele obtidas. O primeiro destes artigos foi um trabalho sobre o efeito Stark no estado eletrônico fundamental, feito por Dagdigian [11]. Nesta experiência os autores mediram a polarizabilidade dos níveis rotacionais  $J = 1, M = 0$  e  $J = 2, M = 0$  do estado eletrônico  $X^1\Sigma^+$ .

Com a utilização das constantes espectroscópicas obtidas por Hessel o momento de dipolo elétrico  $\mu_o$  foi avaliado em  $0.43 \pm 0.003\text{D}$  e a polarizabilidade molecular em  $43 \pm 5 \text{ D}$ .

Uma outra experiência com jato molecular foi realizada por Brooks et. al. [12] em 1972 onde foi observado a ressonância magnética do átomo Li na molécula NaLi, os autores obtiveram  $eqQ/h = 54 \pm 5\text{kH}_z$ . Posteriormente, valores mais precisos do momento dipolar elétrico e da polarizabilidade molecular ( $\mu_o = 0.463 \pm 0.002\text{D}$  e  $\alpha_s = 40 \pm 5\text{\AA}^3$ ) foram obtidos por Graff et. al. [13] em 1972. Neste mesmo artigo foi obtido um novo valor de  $eqQ/h = 28 \pm 4\text{kH}_z$ , muito menor que o obtido por Brooks et. al.

Após o trabalho de Hessel, Ottinger [14] em 1973 utiliza a espectroscopia óptica para estudar o problema das transições rotacionais induzidas por colisão em estados excitados por uma raia laser 496.5nm de um laser de argônio ionizado.

A primeira tentativa de obtenção da energia de dissociação do estado eletrônico fundamental foi realizado por Zmbov et. al. [15] em 1977, em um estudo de espectroscopia de massa eles obtiveram os valores de  $D_o = 86.6 \pm 6 \text{ kJ/mol}$  ( $7240 \pm 5\text{cm}^{-1}$ ) e do potencial de dissociação de  $4.94 \pm 0.10\text{eV}$ .

Breford et. al. [16] fizeram as primeiras experiências de espectroscopia de alta resolução combinado com fluorescência induzida por laser obtendo constantes mais precisas que as obtidas por Hessel e sobretudo corrigiram as atribuições rotacionais da série de fluorescência excitada pela raia 496.5nm do laser de argônio ionizado. Obtiveram outras séries de fluorescência pela excitação com a raia 467.5nm e o valor de energia de dissociação do estado eletrônico  $X^1\Sigma^+$  de  $7068 \pm 4\text{cm}^{-1}$ .

Engelke et. al. [17, 18] em 1982 obtiveram valores melhorados das constantes espectroscópicas para o estado eletrônico  $X^1\Sigma^+$  obtidos no trabalho precedente. Kappes et. al. [19] em 1984 caracterizaram seis estados excitados  $A^1\Sigma^+$ ,  $B^1\Pi$ ,  $C^1\Sigma^+$ ,  $D^1\Pi$ ,  $E^1\Sigma^+$  e  $F^1\Sigma^+$ .

Fellows et. al. [4, 5, 6] utilizaram espectroscopia por transformada de Fourier juntamente com a técnica de fluorescência induzida por laser e obtiveram constantes espectroscópicas mais precisas do que as existentes na literatura para os estados

eletrônicos  $X^1\Sigma^+$  e  $A^1\Sigma^+$ .

Nguyen et. al. utilizaram espectroscopia de identificação por polarização e obtiveram as constantes espectrocópicas para os estados eletrônicos  $3^1\Pi$ ,  $4^1\Pi$  e  $E^1\Sigma^+$ .

Neste trabalho foi utilizado o espectro da molécula NaLi obtido a partir da técnica de fluorescência induzida por laser [10] juntamente com a espectroscopia por transformada de Fourier, esses espectros foram obtidos no laboratório de Aimé Cotton em Orsay, França [4, 5, 6]. A molécula sódio-lítio é a molécula heteronuclear mais leve da família dos metais alcalinos, assim prometendo um tratamento teórico relativamente fácil, com espectros bem resolvidos e com estruturas rotacionais bem definidas. Entretanto nosso conhecimento é um pouco limitado. Já do ponto de vista experimental, o estudo da molécula NaLi é dificultado pelo requerimento da combinação estável entre o vapor de sódio e o vapor de lítio e pela abundante presença das moléculas  $\text{Na}_2$  e  $\text{Li}_2$  no vapor. A maioria dos trabalhos anteriores sobre dímeros de sódio e de lítio favoreceram a distinção entre os dados relativos das três moléculas coexistentes na fonte:  $\text{Na}_2$ ,  $\text{Li}_2$  e NaLi.

A falta de resultados experimentais tem limitado o interesse de teóricos. A base dos cálculos modernos das estruturas eletrônicas da molécula NaLi [20] inclui somente os oito estados singletos mais e oito estados tripletos de menor energia.

Até agora somente cinco estados eletrônicos da molécula NaLi foram observados experimentalmente e caracterizados com resolução rotacional:  $X(1)^1\Sigma^+$ ,  $A(2)^1\Sigma^+$ ,  $B(1)^1\Pi$ ,  $C(3)^1\Sigma^+$ ,  $E(4)^1\Sigma^+$ ,  $(3)^1\Pi$  e  $(4)^1\Pi$  [4, 5, 6, 21, 22].

A molécula de NaLi ainda é cogitada como a primeira molécula alcalina mista a ser produzida em jato atômico. Através das técnicas espectrocópicas, devemos ser capazes de inferir as concentrações absolutas e a distribuição de população das mesmas em uma região no espaço em vários graus de liberdade. Para essa última finalidade, valores quantitativos da probabilidade de transição, incluindo a dependência no nível vibracional e rotacional, são necessários. Para determinar a distribuição das intensidades do espectro de emissão em relação aos níveis vibracionais do estado eletrônico inferior, é comum assumir que os fatores de Franck-Condon são os únicos elementos importantes. Entretanto, a variação do momento de transição dipolar ele-

trônico como função da distância internuclear pode também ter efeito significativo.

Neste trabalho analisamos o espectro de emissão da molécula de NaLi obtido por Fellows [4, 5, 6] entre os estados eletrônicos  $A^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$  com intuito de determinar a variação do momento de transição dipolar eletrônico como função da distância internuclear.

Para determinar o momento de transição eletrônico a partir das intensidades experimentais é necessário o conhecimento da curva de energia potencial para o estado eletrônico superior e o estado eletrônico inferior, as quais serão obtidas pelo emprego do procedimento RKR [1, 3, 2, 23] utilizando as constantes espectroscópicas obtidas por Fellows [4, 6]. De posse das curvas de energia potencial e dos níveis de energia rovibracionais, obteremos as autofunções rovibracionais das transições encontradas no espectro de emissão. A partir daí poderemos calcular os fatores de Franck-Condon.

O momento de transição eletrônico será então determinado utilizando as intensidades experimentais das transições rovibracionais  $(v' = 8, J' = 20) \rightarrow (v'', J'' = 19, 20)$ ,  $(v' = 12, J' = 31) \rightarrow (v'', J'' = 30, 32)$ ,  $(v' = 13, J' = 39) \rightarrow (v'', J'' = 38, 40)$ ,  $(v' = 19, J' = 23) \rightarrow (v'', J'' = 22, 24)$  e  $(v' = 23, J' = 36) \rightarrow (v'', J'' = 35, 37)$  entre os estados eletrônicos  $A^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$  da molécula de NaLi, onde (') refere-se ao estado eletrônico  $A^1\Sigma^+$  e (") ao estado eletrônico  $X^1\Sigma^+$ . Para isto serão utilizados a aproximação de r-centróide e a solução exata. Para a solução exata devemos resolver um sistema matricial, onde utilizaremos o método *Singular Value Decomposition* (SVD).

# Capítulo 2

## Aspectos Teóricos

Neste capítulo serão introduzidos alguns conceitos fundamentais para a compreensão do trabalho realizado nesta dissertação.

Primeiramente será apresentada a aproximação de Born-Oppenheimer; em seguida recapitularemos a espectroscopia segundo a descrição dos movimentos nucleares e eletrônicos, simetrias e regras de seleção moleculares, as intensidades das bandas eletrônicas, além de alguns métodos elucidativos no tratamento e análise dos espectros eletrônicos.

### 2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

O hamiltoniano não relativístico de uma molécula diatômica pode ser escrito como:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{\nabla_{\alpha}^2}{M_{\alpha}} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + V(\vec{R}, \vec{r}), \quad (2.1)$$

onde os índices gregos representam os núcleos e os romanos os elétrons e  $\vec{R}$  e  $\vec{r}$  as coordenadas nucleares e eletrônicas, respectivamente. O primeiro termo desta equação representa a energia cinética dos núcleos, o segundo representa a energia cinética dos elétrons e o terceiro a energia coulombiana que surge devido a atração e repulsão dos elétrons e núcleos. O termo de energia potencial é descrito por:

$$V(\vec{R}, \vec{r}) = \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{i\alpha}} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}, \quad (2.2)$$

onde o sinal  $-$  e  $+$  representam respectivamente a atração e a repulsão Coulombiana,  $Z$  é o número atômico,  $R_{\alpha\beta}$  é a distância entre o  $\alpha$ -ésimo e o  $\beta$ -ésimo núcleo,  $r_{i\alpha}$  é a distância entre o  $i$ -ésimo elétron e o  $\alpha$ -ésimo núcleo e  $r_{ij}$  é a distância entre o  $i$ -ésimo e  $j$ -ésimo elétron. Os efeitos de spin não foram levados em consideração no hamiltoniano descrito pela equação (2.1).

Consideremos agora que a função de onda total possa ser representada pelo produto da função de onda eletrônica  $\psi_{el}$  com a função de onda nuclear  $\mathcal{X}_{nuc}$

$$\psi_{mol}(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_{el}(\vec{r}; \vec{R}) \mathcal{X}_{nuc}(\vec{R}). \quad (2.3)$$

Nesta descrição, assume-se que a função de onda eletrônica possa ser calculada para uma determinada distância internuclear  $\vec{R}$ , que servirá de parâmetro fixo. Logo pode-se escrever

$$\nabla_i^2 \psi_{el} \mathcal{X}_{nuc} = \mathcal{X}_{nuc} \nabla_i^2 \psi_{el} \quad (2.4)$$

e

$$\nabla_\alpha^2 \psi_{el} \mathcal{X}_{nuc} = \psi_{el} \nabla_\alpha^2 \mathcal{X}_{nuc} + 2 (\nabla_\alpha \psi_{el}) (\nabla_\alpha \mathcal{X}_{nuc}) + \mathcal{X}_{nuc} \nabla_\alpha^2 \psi_{el}. \quad (2.5)$$

A aproximação de Born-Oppenheimer [24] implica que a derivada da função de onda eletrônica com relação a coordenada nuclear ( $\nabla_\alpha \psi_{el}$ ) é muito pequena e pode ser desprezada. Em outras palavras, significa dizer que os núcleos podem ser considerados estacionários e que os elétrons adaptam suas posições instantaneamente ao potencial dos núcleos. Esta explicação baseia-se no fato dos núcleos serem muito mais massivos do que os elétrons.

Considerando então que a função de onda total é escrita na forma da equação (2.3) e que as expressões para o hamiltoniano e o potencial são dadas pelas equações (2.1) e (2.2), respectivamente, a equação de Schrödinger será escrita da seguinte forma:

$$H\psi_{mol} = E\psi_{mol}, \quad (2.6)$$

assim

$$\begin{aligned}
H\psi_{mol} &= \mathcal{X}_{nuc} \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i>j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_{\alpha,i} \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{i\alpha}} \right\} \psi_{el} \\
&+ \psi_{el} \left\{ -\frac{\hbar^2}{2} \sum_\alpha \frac{\nabla_\alpha^2}{M_\alpha} + \sum_\alpha \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{\alpha\beta}} \right\} \mathcal{X}_{nuc} = E_{total} \psi_{mol}. \quad (2.7)
\end{aligned}$$

A parte eletrônica pode ser escrita separadamente e solucionada para cada valor de  $\vec{R}$ , como mostrado abaixo

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i>j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_{\alpha,i} \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{i\alpha}} \right\} \psi_{el}(\vec{r}_i; \vec{R}) = E_{el}(\vec{R}) \psi_{el}(\vec{r}_i; \vec{R}). \quad (2.8)$$

A energia eletrônica resultante  $E_{el}$  pode ser inserida na equação de onda que descreve o movimento nuclear, uma vez que possui como parâmetro a distância internuclear  $\vec{R}$ ,

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2} \sum_\alpha \frac{\nabla_\alpha^2}{M_\alpha} + \sum_\alpha \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{\alpha\beta}} \right\} \mathcal{X}_{nuc}(\vec{R}) + E_{el}(\vec{R}) \mathcal{X}_{nuc}(\vec{R}) = E_{total} \mathcal{X}_{nuc}(\vec{R}). \quad (2.9)$$

## 2.2 Rotação e vibração de moléculas diatômicas

De acordo com a aproximação de Born-Oppenheimer pode-se escrever a equação de Schrödinger para o movimento nuclear da seguinte forma:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\vec{r}} + V(\vec{r}) \right] \mathcal{X}_{nuc}(\vec{r}) = E \mathcal{X}_{nuc}(\vec{r}), \quad (2.10)$$

sendo que  $\vec{r}$  agora representa a distância internuclear. O movimento nuclear foi simplificado para o movimento de uma partícula de massa  $\mu$ , sendo essa a massa reduzida do sistema dada por:

$$\mu = \frac{M_\alpha M_\beta}{M_\alpha + M_\beta}, \quad (2.11)$$

com  $M_\alpha$  e  $M_\beta$  sendo as massas dos núcleos.  $\Delta_{\vec{r}}$  representa o Laplaciano em coordenadas esféricas dado por

$$\Delta_{\vec{r}} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}. \quad (2.12)$$

Definimos um vetor-operador  $\mathbf{N}$  com as propriedades de momento angular, tal que

$$N_x = -i\hbar \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial x} \right) = i\hbar \left( \sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right), \quad (2.13)$$

$$N_y = -i\hbar \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) = i\hbar \left( -\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \quad (2.14)$$

e

$$N_z = -i\hbar \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}. \quad (2.15)$$

Daí pode-se reescrever o Laplaciano representado na equação (2.12) como:

$$\Delta_{\vec{r}} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\mathbf{N}^2}{\hbar^2 r^2}. \quad (2.16)$$

Substituindo (2.16) na equação de Schrödinger (2.10), temos

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{2\mu r^2} \mathbf{N}^2 + V(r) \right] \mathcal{X}_{nuc}(\vec{r}) = E \mathcal{X}_{nuc}(\vec{r}). \quad (2.17)$$

Pode-se verificar na expressão acima, que o único termo que representa a dependência angular é o termo de momento angular  $\mathbf{N}^2$ , análogo a  $\mathbf{L}^2$  no caso do átomo de hidrogênio. Analisando somente a parte que tem dependência angular, é conhecido que

$$\mathbf{N}^2 |N, M\rangle = \hbar^2 N(N+1) |N, M\rangle \quad \text{com } N = 0, 1, 2, \dots \quad (2.18)$$

$$N_z |N, M\rangle = \hbar M |N, M\rangle \quad \text{com } M = -N, -N+1, \dots, N, \quad (2.19)$$

onde  $N$  e  $M$  representam os números quânticos associados ao momento angular total e sua componente  $z$ .

Sendo os harmônicos esféricos as autofunções para a parte angular

$$\langle \theta, \phi | N, M \rangle = Y_{NM}(\theta, \phi). \quad (2.20)$$

Pode dividir-se a função de onda em uma parte radial e uma angular como mostrado a seguir

$$\mathcal{X}_{nuc}(\vec{r}) = \mathfrak{R}(r) Y_{NM}(\theta, \phi). \quad (2.21)$$

Substituindo as equações (2.18) e (2.21) na equação (2.17) obtemos a seguinte expressão para a parte radial

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} N(N+1) + V(r) \right] \mathfrak{R}(r) = E \mathfrak{R}(r). \quad (2.22)$$

## 2.2.1 Movimento Rotacional

### Rotor rígido

Uma primeira aproximação para o movimento de rotação de uma molécula diatômica seria considerá-la um rotor rígido [24, 25, 26, 27], ou seja, considerar que os dois átomos estivessem conectados entre si por uma haste rígida sem massa. Convenientemente simplifica-se o movimento dos dois átomos ao redor do seu centro de massa para o movimento de um corpo de massa  $\mu$  localizado a uma distância  $r_e$  fixa (distância internuclear).

Como o potencial pode ser arbitrariamente escolhido, escolhe-se que este se anula quando  $r = r_e$ , isto é,  $V(r_e) = 0$ , logo a equação de Schrödinger se reduz a

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2\mu r_e^2} \mathbf{N}^2 \right] \mathcal{X}_{nuc}(\vec{r}_e) = E_{rot} \mathcal{X}_{nuc}(\vec{r}_e), \quad (2.23)$$

com os seguintes autovalores

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

onde a constante rotacional  $B_e$  é definida como:

$$B_e = \frac{\hbar^2}{2\mu r_e^2}. \quad (2.25)$$

Na equação (2.24) pode-se verificar que a separação entre os níveis de energia não é constante e cresce conforme o número quântico rotacional  $N$  aumenta.

### Rotor elástico; distorção centrífuga

No caso do rotor elástico a molécula rotacional não mais com uma distância internuclear  $r_e$  fixa. Neste caso, conforme a molécula rotaciona, maior se torna a distância internuclear devido a ação de uma força centrífuga  $\vec{F}_c$ . Esse efeito é

conhecido como *distorção centrífuga*. Enquanto a distância entre os núcleos da molécula diatômica aumenta os núcleos se aproximam de uma nova distância de equilíbrio  $r'_e$ , que ocorre quando a força centrífuga  $\vec{F}_c$  se aproxima do valor da força elástica.

A força centrífuga e a força restauradora são dadas por:

$$F_c = \mu\omega^2 r'_e \cong \frac{N^2}{\mu r_e'^3} \quad (2.26)$$

e

$$F_e = k(r'_e - r_e), \quad (2.27)$$

respectivamente.

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

$$r'_e - r_e = \frac{N^2}{\mu k r_e^3}. \quad (2.28)$$

A expressão da energia incluindo o termo da energia centrífuga é dado por

$$E = \frac{N^2}{2\mu r_e'^2} + \frac{1}{2}k(r'_e - r_e)^2. \quad (2.29)$$

Substituindo o valor de  $r'_e$  na equação (2.29) de acordo com a equação (2.28), podemos reescrevê-la [27] da seguinte forma

$$E = \frac{N^2}{2\mu r_e^2} \left(1 + \frac{N^2}{\mu k r_e^4}\right)^{-2} + \frac{1}{2} \frac{N^4}{\mu^2 k r_e^6} \cong \frac{N^2}{2\mu r_e^2} - \frac{N^4}{2\mu^2 k r_e^6} + \dots \quad (2.30)$$

O hamiltoniano quântico é obtido substituindo  $N$  pelo operador  $\mathbf{N}$  na equação (2.30). Fazendo isso e resolvendo a equação de Schrödinger seus autovalores são dados por

$$E_N = B_e N(N+1) - D_e N^2(N+1)^2 + \dots, \quad (2.31)$$

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

$$D_e = \frac{4B_e^3}{\omega_e^2}. \quad (2.32)$$

## 2.2.2 Movimento Vibracional

### Movimento vibracional em uma molécula diatômica sem rotação

No caso do movimento vibracional sem rotação,  $N$  é igual a zero na equação de Schrödinger radial (2.22) e introduzindo uma função  $Q(r)$  tal que  $\mathfrak{R}(r) = Q(r)/r$ , a equação Schrödinger radial pode ser reescrita da seguinte maneira

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + V(r) \right] Q(r) = E_{vib} Q(r). \quad (2.33)$$

O potencial desta equação não é conhecido, logo uma primeira aproximação para a função potencial  $V(r)$  é a de considerá-la uma função quadrática, como ilustrado na figura 2.1. Nesse caso utiliza-se a função potencial do oscilador harmônico, ou seja, considera-se inicialmente que os átomos se aproximam e se afastam entre si em um movimento harmônico.

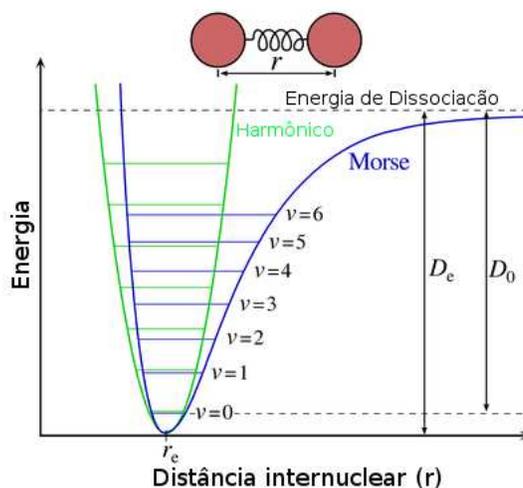


Figura 2.1: Potencial de Morse e potencial do oscilador harmônico retirado do site [www.wikipédia.com](http://www.wikipédia.com).

Perto do mínimo  $r = r_e$  uma expansão de Taylor pode ser feita, onde utiliza-se  $\rho = r - r_e$ . Essa expansão pode ser visualizada abaixo:

$$V(r) = V(r_e) + \left. \frac{dV}{dr} \right|_{r_e} \rho + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2V}{dr^2} \right|_{r_e} \rho^2 + \dots \quad (2.34)$$

A energia potencial pode ser considerada zero quando  $r = r_e$ . A primeira derivada é nula nesse ponto e  $k$  é a constante elástica do movimento vibracional.

Assim, a equação (2.33) se reduz a equação de Schrödinger para o caso do oscilador harmônico unidimensional.

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{1}{2} k \rho^2 \right] Q(\rho) = E_{vib} Q(\rho). \quad (2.35)$$

As soluções para as autofunções são conhecidas e dadas por

$$Q_v(\rho) = \frac{2^{-v/2} \alpha^{1/4}}{\sqrt{v! \pi^{1/4}}} \exp\left(\frac{1}{2} \alpha \rho^2\right) H_v(\sqrt{\alpha} \rho), \quad (2.36)$$

sendo

$$\alpha = \frac{\mu \omega_e}{\hbar} \quad \omega_e = \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad (2.37)$$

onde  $H_v$  são os polinômios de Hermite. As autoenergias são dadas por

$$E_{vib} = \hbar \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) \quad \text{com } v = 0, 1, 2, \dots \quad (2.38)$$

Nota-se que os níveis de energia vibracionais da molécula na aproximação harmônica são equidistantes e o estado fundamental do sistema ( $v = 0$ ) possui uma energia não nula chamada de energia de ponto zero, mostrado na figura 2.1.

### Anarmonicidade no movimento vibracional

Analisando fisicamente o movimento vibracional da molécula diatômica, temos que quando os átomos estão muito distantes entre si a força entre os mesmos tende a zero, ou seja, a energia potencial tende a um valor constante. A aproximação por um oscilador harmônico falha em capturar esse comportamento. Com intuito de obter uma aproximação mais realista, o primeiro passo seria o de adicionar termos de ordem superior em  $(r - r_e)$  na função da energia potencial, como mostrado abaixo:

$$V(\rho) = \frac{1}{2} k \rho^2 + k' \rho^3 + k'' \rho^4 + \dots \quad (2.39)$$

Com a utilização da teoria da perturbação é possível encontrar níveis de energia para o caso do oscilador anarmônico[27],

$$E_{vib} = \hbar \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - \frac{15}{4} \frac{k'^2}{\hbar \omega_e} \left( \frac{\hbar}{\mu \omega_e} \right)^3 \left( v^2 + v + \frac{11}{30} \right) + O(k''). \quad (2.40)$$

Em espectroscopia a energia é geralmente representada em unidades de  $cm^{-1}$ , para isto divide-se a equação (2.40) por  $\hbar$ , obtendo

$$G(v) = \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^3 + \omega_e z_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^4 + \dots, \quad (2.41)$$

onde  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$ ,  $\omega_e y_e$ ,  $\omega_e z_e$ , ... são consideradas constantes espectroscópicas que podem ser determinadas experimentalmente.

Pode-se verificar que diferentemente do caso do oscilador harmônico a diferença entre os níveis de energia não são constantes.

### Acoplamento rotação-vibração

Até agora consideramos que o movimento de vibração e rotação ocorrem independentemente. Entretanto essa consideração não se mostra realista. É plausível considerar que a vibração e a rotação da molécula estejam correlacionados.

Assim, devemos analisar que durante a vibração da molécula a distância inter-nuclear e o momento de inércia variam, conseqüentemente a constante rotacional sofrerá uma correção como mostrado abaixo:

$$B_v = B_e + \alpha_e \left( v + \frac{1}{2} \right) + \dots, \quad (2.42)$$

onde  $\alpha_e \ll B_e$ .

O mesmo ocorre com a constante de distorção centrífuga

$$D_v = D_e + \beta_e \left( v + \frac{1}{2} \right) + \dots, \quad (2.43)$$

sendo  $\beta_e \ll D_e$ .

Os níveis de energia rovibracionais são dados por:

$$E_{vN} = F_v(N) + G(v) = \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + B_e N(N+1) - D_e N^2(N+1)^2 - \alpha_e \left( v + \frac{1}{2} \right) N(N+1) + \dots \quad (2.44)$$

Um outro procedimento geralmente utilizado para representar os níveis de energia rovibracionais, em um certo estado eletrônico, foi proposto por Dunham em 1932 [28], onde a energia é expressa como

$$E_{vN} = \sum_{k,l} Y_{kl} \left( v + \frac{1}{2} \right)^k N^l (N + 1)^l. \quad (2.45)$$

Nesse procedimento, os parâmetros  $Y_{kl}$  são obtidos pelo ajuste com as energias obtidas experimentalmente. Uma relação pode ser estabelecida entre  $Y_{kl}$  e os parâmetros  $B_e$ ,  $D_e$ , etc. Essa relação pode ser verificada abaixo

$$Y_{10} \approx \omega_e \quad Y_{01} \approx B_e \quad Y_{20} \approx -\omega_e x_e \quad Y_{30} \approx \omega_e y_e. \quad (2.46)$$

## 2.3 Classificação dos estados eletrônicos

### 2.3.1 Momento angular orbital

Em uma molécula diatômica, devido ao fato de existir um campo eletrostático gerado pelos dois átomos na direção do eixo internuclear, a molécula diatômica apresenta uma simetria axial, fazendo com que o momento angular orbital dos elétrons  $\mathbf{L}$  ( $\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{l}_i$ ) precesse ao redor deste campo com uma componente constante  $M_L \hbar$ , onde  $M_L$  pode assumir os seguintes valores [25]

$$M_L = L, L - 1, L - 2, \dots, -L. \quad (2.47)$$

Sendo assim, é mais conveniente classificar o estado eletrônico da molécula diatômica de acordo com o valor de  $|M_L|$ . Consideremos que o vetor  $\mathbf{\Lambda}$  corresponde a componente do momento angular orbital eletrônico ao longo do eixo internuclear, sendo sua magnitude dada por  $\Lambda \hbar$ , onde os valores atribuídos a  $\Lambda$  estão ilustrados na tabela (2.1)

Para estados  $\Pi, \Delta, \Phi, \dots$  ( $\Lambda \neq 0$ ),  $M_L$  pode assumir valores  $+\Lambda$  e  $-\Lambda$ . Esses estados são chamados de estados degenerados, uma vez que a mudança de sinal não altera a energia do sistema.

Tabela 2.1: Classificação dos estados eletrônicos

$\Lambda =  M_L $	Estado eletrônico
0	$\Sigma$
1	$\Pi$
2	$\Delta$
$\vdots$	$\vdots$

### 2.3.2 Spin

O movimento orbital dos elétrons produz um campo magnético na direção do eixo internuclear, causando a precessão do vetor spin resultante  $\mathbf{S}$  ( $\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i$ ) sobre a direção do campo magnético. Sua projeção no eixo internuclear  $\Sigma$  é bem definida e possui magnitude constante igual a  $\Sigma\hbar$ , sendo o número quântico  $\Sigma$  representado por

$$\Sigma = S, S - 1, S - 2, \dots, -S, \quad (2.48)$$

onde  $S$  é o número quântico associado ao spin resultante  $\mathbf{S}$ . Verificamos que existem  $2S + 1$  valores possíveis para o número quântico  $\Sigma$ . Isso só é válido para estados onde  $\Lambda \neq 0$ .

Para estados em que  $\Lambda = 0$ , o spin resultante  $\mathbf{S}$  é fixo no espaço, considerando que a molécula não possui rotação. O número quântico  $\Sigma$  não é definido para esses estados.

### 2.3.3 Momento angular total dos elétrons

Denominamos  $\mathbf{\Omega}$  o vetor momento angular total dos elétrons, representado pela soma de  $\mathbf{\Lambda}$  e  $\mathbf{\Sigma}$ , cujo número quântico  $\Omega$  é dado por

$$\Omega = |\Lambda + \Sigma|. \quad (2.49)$$

Logo para um dado estado eletrônico existem  $2S + 1$  valores de  $\Omega$ , ou seja, a energia de um dado estado eletrônico divide-se em um multipletto de  $2S + 1$  componentes. Isso só se aplica para o caso de estados eletrônicos em que  $\Lambda \neq 0$ , pois

para  $\Lambda = 0$  o número quântico  $\Sigma$  não é definido, sendo independente do valor de  $\Lambda$ ,  $2S + 1$  é chamado de multiplicidade do estado eletrônico.

De acordo com a nomenclatura internacional, o estado eletrônico é designado da seguinte forma

$${}^{2S+1}|\Lambda|_{\Omega}. \quad (2.50)$$

Utilizaremos como exemplo o estado eletrônico  ${}^3\Delta$  cujo  $S = 1$  e  $\Lambda = 2$ . De acordo com as equações (2.48) e (2.49) temos, respectivamente  $\Sigma = 1, 0, -1$  e  $\Omega = 3, 2, 1$ . Logo o nível de energia do estado  ${}^3\Delta$  se divide nas seguintes componentes  ${}^3\Delta_3, {}^3\Delta_2, {}^3\Delta_1$ .

## 2.4 Acoplamento do movimento eletrônico e rotacional

Até agora, para determinar os níveis de energia rotacional consideramos que o único momento angular presente na molécula era o momento angular rotacional  $\mathbf{N}$ . Essa situação é drasticamente diferente se considerarmos o momento angular orbital  $\mathbf{L}$  e o momento do spin dos elétrons  $\mathbf{S}$ . Em uma molécula todos esses momentos angulares estão presentes e acoplados de diferentes maneiras, fazendo com que estes individualmente percam suas identidades e somente a soma resultante dos acoplamentos efetivos sejam considerados constantes de movimento. A presença de vários momentos angulares introduz um número de novos fenômenos e problemas.

O hamiltoniano do sistema que agora estudamos, escreve-se na forma

$$H = H_0 + H_s, \quad (2.51)$$

com  $H_s = H_{so} + H_{sr}$ . O hamiltoniano de interação spin-órbita ( $H_{so}$ ) pode ser representado fenomenologicamente pelo produto  $A\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}$ , onde  $A$  é a constante de acoplamento spin-órbita. O hamiltoniano de interação spin-rotação ( $H_{sr}$ ) pode ser representado em primeira aproximação por  $B\mathbf{N}\cdot\mathbf{S}$ , sendo  $B$  a constante rotacional.

Foram desprezadas as interações entre spin-spin e entre spins eletrônicos e nucleares, uma vez que estes efeitos não foram considerados no nosso caso particular da molécula diatômica NaLi.

A base das funções propostas na aproximação de Born-Oppenheimer não é uma base favorável quando leva-se em consideração o spin eletrônico, justamente pelo fato de não considerar as interações entre os movimentos vibracionais, rotacionais e eletrônicos. Bases diferentes são utilizadas segundo a importância do acoplamento do spin eletrônico e da forma como o spin está acoplado com os outros momentos angulares.

Define-se  $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{N} + \mathbf{S}$  como o momento angular total da molécula. As diferentes formas de acoplamento das componentes do momento angular total  $\mathbf{J}$ , nas bases das autofunções e dos autovalores, constituem o que é convenientemente denominado de casos de Hund [24, 25].

### 2.4.1 Classificação dos casos de Hund

Examinaremos aqui alguns casos clássicos das situações limites de acoplamento e escolheremos em cada um destes o tipo apropriado de base para as funções de onda.

#### Caso (a) de Hund

No caso (a) de Hund é assumido que a interação entre o movimento eletrônico e nuclear é muito fraca. Dessa maneira, é possível tratar esses movimentos independentemente. O momento angular orbital  $\mathbf{L}$  e o momento orbital de spin  $\mathbf{S}$  são fracamente acoplados entre si, mas fortemente acoplados ao eixo internuclear, como demonstrado na figura 2.2.

Mesmo com a molécula rotacionando, a soma das componentes de  $\mathbf{L}$  e  $\mathbf{S}$  no eixo internuclear  $\mathbf{\Omega}$  é bem definida. O momento angular eletrônico  $\mathbf{\Omega}$  se acopla com o momento angular nuclear  $\mathbf{N}$ , resultando no momento angular total  $\mathbf{J}$ .

O número quântico  $J$  pode assumir os seguintes valores

$$J = \Omega, \Omega + 1, \Omega + 2, \dots \quad (2.52)$$

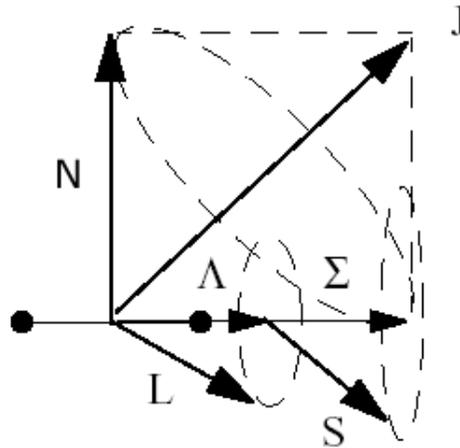


Figura 2.2: Caso (a) de Hund.

Os estados eletrônicos para esse caso são representados de acordo com (2.50). O caso (a) é o mais comum e se aplica a situações onde a variação de energia eletrônica é muito maior que a variação de energia rotacional.

A base das autofunções para o caso (a) são escritas na forma  $\psi = \psi(n, J, S, \Omega, \Lambda, \Sigma)$ , onde  $n$  representa todos os números quânticos restantes (vibracional, eletrônico,...).

O termo de energia rotacional no caso (a) desprezando os termos centrífugos é escrito como

$$F_v(J) = B_v [J(J+1) - \Omega^2], \quad (2.53)$$

onde o termo  $A\Omega^2$  é omitido, uma vez que é uma constante para um dado estado eletrônico e pode conseqüentemente ser incluído no termo de energia eletrônica. Um exemplo dos níveis de energia para o caso (a) de Hund está ilustrados na figura 2.3, onde pode-se verificar que não existem níveis de energia com  $J < \Omega$ .

### Caso (b) de Hund

No caso (b) de Hund, a interação entre o momento angular do spin  $\mathbf{S}$  e o eixo internuclear é muito fraca, sendo assim o momento angular  $\mathbf{\Omega}$  neste caso não é definido. A projeção  $\mathbf{\Lambda}$  se acopla com o momento angular nuclear  $\mathbf{N}$  formando

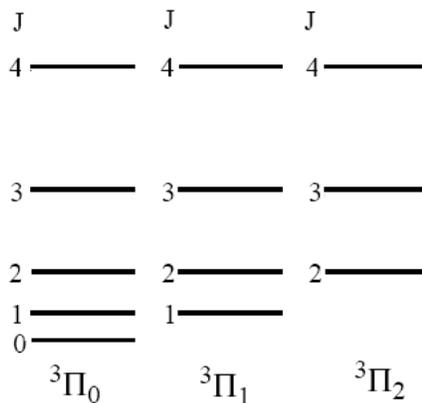


Figura 2.3: Níveis de energia rotacional do estado  ${}^3\Pi$  no caso (a) de Hund.

o momento angular sem spin  $\mathbf{K}$ , como demonstrado na figura 2.4. O vetor  $\mathbf{K}$  se acopla com momento angular do spin  $\mathbf{S}$  formando o momento angular resultante  $\mathbf{J}$ . O correspondente número quântico  $J$  para um dado número quântico  $K$  é dado por

$$J = (K + S), (K + S - 1), (K + S - 2), \dots, |K - S|, \quad (2.54)$$

sendo os valores possíveis para  $K$

$$K = \Lambda, \Lambda + 1, \Lambda + 2, \dots \quad (2.55)$$

Assim em geral, exceto para casos em que  $K < S$ , cada nível com um dado  $K$  apresenta  $2S+1$  componentes, isto é, o número de componentes é igual a multiplicidade. Como pode ser visto no exemplo dado na figura 2.5.

A base das autofunções para o caso (b) são escritas na forma  $\psi = \psi(n, J, S, N)$ , ou ainda como  $\psi = \psi(n, J, N, \Lambda)\psi(S)$ .

### Caso (c) de Hund

O caso (c) de Hund é similar ao caso (a). O momento angular  $\mathbf{\Omega}$  é bem definido, no entanto neste caso o acoplamento spin-órbita é extremamente forte fazendo com

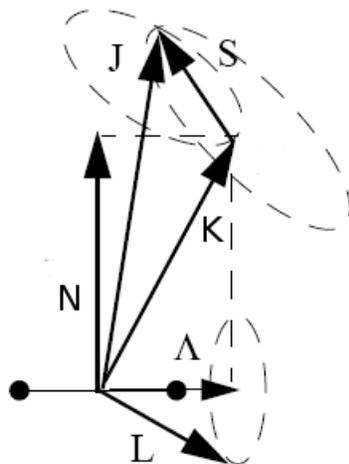


Figura 2.4: Caso (b) de Hund.

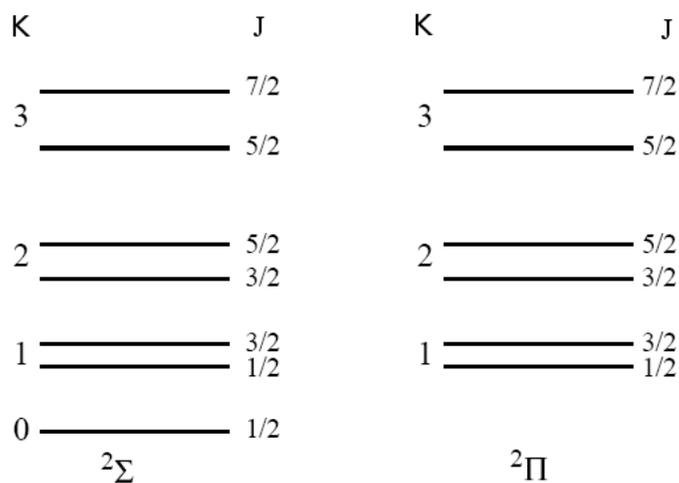


Figura 2.5: Níveis de energia rotacional dos estados  $^2\Sigma$  e  $^2\Pi$  do caso (b) de Hund.

que  $\mathbf{S}$  se acople com  $\mathbf{L}$  formando uma resultante  $\mathbf{J}_a$ , tendo como projeção no eixo internuclear o momento angular  $\Omega$ , como ilustrado na figura 2.6. Nesse caso  $\Lambda$  e  $\Sigma$  não são bem definidos. A expressão para a energia no caso (c) é a mesma que a do caso (a), exceto que a constante  $A$  é tão grande que o conjunto de níveis

aparece como vários estados eletrônicos distintos ao invés de uma divisão de níveis rotacionais em um único estado.

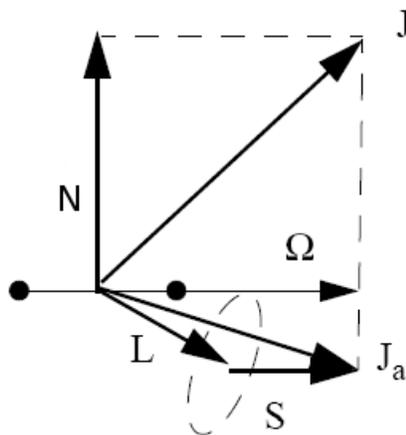


Figura 2.6: Caso (c) de Hund.

O caso (c) de Hund é o caso aplicável às moléculas pesadas. A notação dos estados eletrônicos é  $|\Omega^\pm|$ , onde  $\Omega$  não representa mais um vetor, mas apenas um valor numérico. Portanto para  $\Omega = 0 \mapsto$  estado 0 (zero), para  $\Omega = \pm 1 \mapsto$  estado  $1^\pm$ , etc. As funções de onda são escritas na base  $\psi = \psi(n, J, \Omega)$ , com  $J$  sendo dado de acordo com a equação (2.52).

### Caso (d) de Hund

No caso (d) de Hund, o momento angular orbital dos elétrons  $\mathbf{L}$  é fracamente acoplado com o eixo internuclear e fortemente acoplado com o momento angular de rotação dos núcleos  $\mathbf{N}$ . Nesse caso o momento angular de rotação dos núcleos tem magnitude  $\sqrt{N(N+1)}\hbar/2\pi$ , onde o número quântico  $N$  assume os valores  $0, 1, 2, \dots$ . Então, os momentos angulares  $\mathbf{L}$  e  $\mathbf{N}$  se acoplam formando o momento angular total sem spin  $\mathbf{K}$  e este se acopla com  $\mathbf{S}$  formando o momento angular total  $\mathbf{J}$ .

O número quântico  $K$ , para um dado  $N$ , pode assumir os seguintes valores

$$K = (N + L), (N + L - 1), (N + L - 2), \dots, |N - L|. \quad (2.56)$$

Logo há  $2L + 1$  valores de  $K$  para cada  $N$ , exceto quando  $N < L$ . A expressão de energia rotacional, em uma primeira aproximação, pode ser dada por

$$F(N) = B_v N(N + 1), \quad (2.57)$$

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

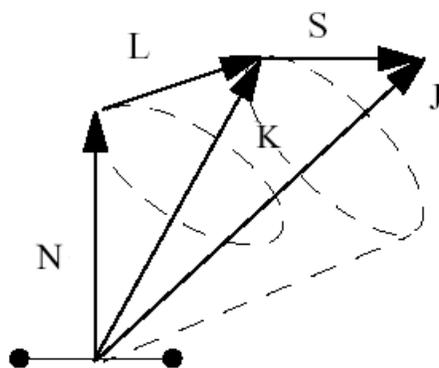


Figura 2.7: Caso (d) de Hund.

## 2.4.2 Casos Intermediários

O cálculo das energias rotacionais, de acordo com os casos de Hund, não são muito exatos por várias razões. Devemos lembrar que os casos de acoplamentos idealizados por Hund representam casos limites. Ainda assim possuem uma descrição adequada para a maior parte das moléculas. Entretanto, alguns desvios das expressões de energia são encontrados.

Na realidade, nenhuma molécula possui uma estrutura representada exatamente por nenhum dos casos de Hund, o que não impede um caso de Hund particular de conseguir descrever a estrutura da molécula melhor que os demais. Isso quer dizer que, nesse caso, os termos não diagonais do hamiltoniano da molécula são

menores em uma representação que nas demais, significando que quando escolhermos um caso para representar a distribuição de energias na molécula, as características representadas pelos outros casos irão aparecer na análise do espectro. A tendência de uma representação é influenciada por uma outra e isto é chamado desacoplamento, sendo proporcional a energia rotacional.

Por exemplo, um estado  ${}^1\Pi$  do caso (a) de Hund é duplamente degenerado ( $\Lambda = \pm 1$ , o momento angular orbital muda de sinal na função, com a mudança do seu sentido de movimento em torno do eixo). Pode-se deduzir da análise dos espectros que o estado  ${}^1\Pi$  possui um desdobramento mensurável para os níveis rotacionais de paridade oposta. Esse fenômeno chama-se desdobramento  $\Lambda$  e é devido ao levantamento da degenerescência entre as componentes  $\pm\Lambda$ , devido a uma perturbação de um estado vizinho  ${}^1\Sigma$ .

## 2.5 Simetrias de níveis de energia das moléculas diatômicas: paridade

A simetria [26] exerce um papel muito importante em física molecular. Estados quânticos do hamiltoniano molecular são classificados com números quânticos que se relacionam com a simetria do problema. A invariança do hamiltoniano sob uma operação de simetria de uma molécula, no seu próprio referencial, é conectada a um número quântico. Para uma molécula diatômica as operações de simetrias que deixam o hamiltoniano invariante são  $\hat{R}_\phi$  (rotação de um ângulo  $\phi$  sobre o eixo internuclear),  $\hat{\sigma}_v$  (reflexão em um plano que contenha o eixo internuclear) e  $\hat{i}$  (inversão do centro da molécula), sendo este último aplicável somente a moléculas homonucleares.

Ao longo desta seção vamos descrever os diferentes tipos de paridade encontrados no espectro da molécula diatômica como por exemplo,  $(+/-)$ ,  $(e/f)$ ,  $(s/a)$  e  $(g/u)$ .

### 2.5.1 Paridade total (+/-)

Denotamos por  $\hat{E}^*$  o operador simetria, que possui a função de inverter todas as coordenadas da molécula no referencial do laboratório. Ao utilizar esse operador e o hamiltoniano total, desprezando apenas a parte referente ao spin nuclear, obteremos a paridade total.

O operador  $\hat{E}^*$  aplicado a função de onda total a divide em dois grupos representados na equação abaixo

$$\hat{E}^*\psi = \hat{E}^*(\psi_{el}.\psi_{rot}.\psi_{vib.}) = \pm\psi. \quad (2.58)$$

Os estados relacionados com o sinal positivos são ditos terem paridade total positiva (+) e os estados relacionados com o sinal negativo são classificados como tendo paridade total negativa (-).

Devemos analisar como esse operador atua nas diferentes autofunções. Começaremos com a análise da autofunção vibracional. Neste caso se invertermos a posição dos núcleos a autofunção vibracional se mantém inalterada, uma vez que a mesma depende apenas da distância relativa entre os núcleos. Logo, aplicando o operador  $\hat{E}^*$  na autofunção vibracional obtemos

$$\hat{E}^*\psi_{vib.} = \psi_{vib.}. \quad (2.59)$$

Para parte rotacional ao aplicar o operador  $\hat{E}^*$  as seguintes transformações ocorrem  $\theta \rightarrow \pi - \theta$  e  $\phi \rightarrow \phi + \pi$ . Para estado  $^1\Sigma^+$  temos  $\psi_{rot.} = Y_{JM}$  e o efeito do operador  $\hat{E}^*$  sobre o harmônico esférico é dado por:

$$\hat{E}^*Y_{JM} = (-1)^J Y_{JM}. \quad (2.60)$$

Entretanto, mais comumente  $\psi_{rot} = |\Omega JM\rangle$ , logo a equação (2.60) se torna

$$\hat{E}^*|\Omega JM\rangle = (-1)^{J-\Omega} |-\Omega JM\rangle. \quad (2.61)$$

Agora analisaremos a parte eletrônica. Para isso é conveniente trabalhar com o operador reflexão  $\hat{\sigma}_v$ , que equivale a reflexão do plano que contem o eixo internuclear

segundo o referencial da molécula. Essa operação equivale a aplicação do operador  $\hat{E}^*$  na autofunção eletrônica utilizando o referencial do laboratório. Desta maneira,

$$\hat{\sigma}_v |S\Sigma\rangle = (-1)^{S-\Sigma} |S, -\Sigma\rangle \quad (2.62)$$

e

$$\hat{\sigma}_v |\Lambda\rangle = \pm(-1)^\Lambda |-\Lambda\rangle, \quad (2.63)$$

onde  $S$  é o número quântico do spin total,  $\Sigma$  é o número quântico relacionado a projeção do spin total  $\mathbf{S}$  no eixo internuclear e  $\Lambda$  é o número quântico relacionado a projeção do momento angular total no eixo internuclear. Lembrando que para estados em que  $\Lambda = 0$  há de fato duas soluções

$$\hat{\sigma}_v |\Sigma^\pm\rangle = \pm |\Sigma^\pm\rangle, \quad (2.64)$$

devido aos estados  $\Sigma^+$  e  $\Sigma^-$  serem completamente diferentes com diferentes energias.

O efeito do operador  $\hat{\sigma}_v$  na autofunção total é determinado pela combinação das equações (2.61), (2.62) e (2.63):

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}_v(\psi_{el}\psi_{vib}\psi_{rot}) &= \hat{\sigma}_v(|n\Lambda S\Sigma\rangle |v\rangle |\Omega JM\rangle) \\ &= (-1)^{J-2\Sigma+S+\sigma} |n, -\Lambda, S, -\Sigma\rangle |v\rangle |-\Omega JM\rangle, \end{aligned} \quad (2.65)$$

com  $\sigma = 0$  para todos os estados exceto para o estado  $\Sigma^-$  no qual  $\sigma = 1$ . Observa-se que o operador  $\hat{\sigma}_v$  muda os sinais de  $\Lambda$ ,  $\Sigma$  e  $\Omega$ . As autofunções de paridade são combinações lineares das funções de base, nomeadas

$$|^{2S+1}\Lambda_{\Omega^\pm}\rangle = \frac{|^{2S+1}\Lambda_\Omega\rangle \pm (-1)^{J-2\Sigma+S+\sigma} |^{2S+1}\Lambda_{-\Omega}\rangle}{\sqrt{2}}, \quad (2.66)$$

com

$$\hat{\sigma}_v |^{2S+1}\Lambda_{\Omega^\pm}\rangle = \pm |^{2S+1}\Lambda_{\Omega^\pm}\rangle. \quad (2.67)$$

Essas autofunções podem ser utilizadas para obter as regras de seleção nas transições de dipolo elétrico. Devido ao fato do operador de momento de dipolo elétrico ter paridade negativa, somente são permitidas transições entre estados que possuam paridade total opostas  $+\leftrightarrow-$ .

### 2.5.2 Paridade (e/f)

Devido a dependência em  $J$  do fator de fase  $(-1)^J$  na equação (2.61), a paridade total muda de sinal para cada nível  $J$ . Conseqüentemente um outro conceito de paridade foi estabelecido onde esta alternância está definida como paridade ( $e$ ) e ( $f$ ), sendo representada da seguinte maneira para valores de  $J$  inteiros

$$\hat{\sigma}_v \psi = +(-1)^J \psi \quad \text{para } e \quad (2.68)$$

e

$$\hat{\sigma}_v \psi = -(-1)^J \psi \quad \text{para } f. \quad (2.69)$$

Similarmente, para valores de  $J$  não inteiros

$$\hat{\sigma}_v \psi = +(-1)^{J-\frac{1}{2}} \psi \quad \text{para } e \quad (2.70)$$

e

$$\hat{\sigma}_v \psi = -(-1)^{J-\frac{1}{2}} \psi \quad \text{para } f, \quad (2.71)$$

onde  $\psi$  representa a função de onda total. Note que a paridade ( $e$ ) e ( $f$ ) é a paridade total ignorando a parte rotacional. Pode ser verificado que todos os níveis de energia do estado  $^1\Sigma^+$  tem paridade ( $e$ ) enquanto todos os níveis de energia do estado  $^1\Sigma^-$  tem paridade ( $f$ ). Para estados  $^1\Pi$  todos os níveis de energia apresentam paridade ( $e$ ) e ( $f$ ). A regra de seleção para a paridade total  $+ \leftrightarrow -$  se torna  $e \leftrightarrow e$  e  $f \leftrightarrow f$  para ramos  $P$  e  $R$ , e  $e \leftrightarrow f$  para ramos  $Q$ .

### 2.5.3 Paridade Gerade/Ungerade (g/u)

Como foi dito anteriormente o operador de inversão  $\hat{i}$  só se aplica a moléculas que tenham simetria de inversão, ou seja, moléculas diatômicas homonucleares. Considerando o centro de massa da molécula como origem de coordenadas e fazendo a operação de simetria de inversão ocorrerá a seguinte mudança de coordenadas dos elétrons  $(x_i, y_i, z_i) \rightarrow (-x_i, -y_i, -z_i)$ . É prático classificar somente a parte orbital da função de onda com a aplicação de  $\hat{i}$ , uma vez que essa operação de simetria não

altera as partes vibracional, rotacional e a parte do spin eletrônico da função de onda. Temos

$$\hat{i}\psi_{el}(x_i, y_i, z_i) = \psi_{el}(-x_i, -y_i, -z_i) = \pm\psi_{el}(x_i, y_i, z_i) \quad (2.72)$$

ou

$$\hat{i}|\Lambda\rangle = \pm|\Lambda\rangle, \quad (2.73)$$

onde o sinal positivo corresponde a paridade  $g$  (gerade) e o sinal negativo corresponde a paridade  $u$  (ungerade). A paridade  $g$  e  $u$  é adicionada como subscrito na representação do estado eletrônico da molécula diatômica, como pode ser verificado abaixo

$$^{2S+1}|\Lambda|_{\Omega, (g/u)}^{(+/-)}. \quad (2.74)$$

A regra de seleção  $g \leftrightarrow u$  se aplica desde que o momento de transição de dipolo tenha paridade  $u$ .

#### 2.5.4 Paridade (s/a)

Para o caso da molécula diatômica homonuclear, mais uma classificação de simetria pode ser adicionada: a simetria  $s$  (simétrica) e  $a$  (anti-simétrica). Essas simetrias podem ser utilizadas para classificar os níveis de energia rotacionais. Aqui utilizaremos o operador  $\hat{P}_{12}$ . Esse operador inverte a posição dos núcleos nas coordenadas do laboratório. Temos que os núcleos são considerados bósons se o spin total dos núcleos for inteiro e férmions se o spin total for semi-inteiro. Então, a função de onda total, incluindo a parte do spin nuclear, é simétrica com respeito ao operador  $\hat{P}_{12}$  para o caso em que os núcleos são considerados bósons e anti-simétrica no caso em que os núcleos são considerados férmions, isto é,

$$\hat{P}_{12}(\psi\psi_{nuc}) = +(\psi\psi_{nuc}) \text{ para bósons} \quad (2.75)$$

e

$$\hat{P}_{12}(\psi\psi_{nuc}) = -(\psi\psi_{nuc}) \text{ para férmions.} \quad (2.76)$$

A função de onda total é representada pelo produto da função de onda  $\psi$  que inclui as partes rotacional, vibracional, orbital, e o spin eletrônico com a função de onda do spin nuclear  $\psi_{nuc}$ .

Para moléculas cujos núcleos sejam considerados férmions haverá quatro funções de onda do spin nuclear: três simétricas e uma anti-simétrica. De acordo com a equação (2.76) a função de onda do spin nuclear simétrica  $\psi_{nuc}$  deve ser combinada com a função de onda antisimétrica  $\psi$  para que o produto  $\psi\psi_{nuc}$  seja antisimétrica. Essas funções de onda  $\psi$  são antisimétricas em relação ao operador  $\hat{P}_{12}$  e seus estados são classificados com paridade  $a$ . No caso da função de onda do spin nuclear antisimétrica  $\psi_{nuc}$ , ela deverá ser combinada com a função de onda  $\psi$  simétrica para resultar em um produto  $\psi\psi_{nuc}$  antisimétrico, neste caso a função de onda  $\psi$  é simétrica em relação ao operador  $\hat{P}_{12}$ , e seus níveis de energias são classificados com paridade  $s$ .

A regra de seleção do momento de dipolo para as simetrias  $s$  e  $a$  é que  $a \rightarrow a$  e  $s \rightarrow s$  "since electronic transitions cannot simultaneously flip nuclear spins"

## 2.6 Regras de seleção das transições moleculares

Consideremos agora, somente as regras de seleção relativas às transições dipolares elétricas [24, 26], onde nos limitaremos a uma breve recapitulação sem demonstrá-las. Estas, são semelhantes a regras que regem as transições atômicas [24, 29].

### 2.6.1 Regras de seleção gerais

A regra de seleção para o número quântico do momento angular total, diz que só haverá transições onde  $\Delta J = J' - J'' = 0, \pm 1$ , sendo proibidas transições  $J' = 0 \leftrightarrow J'' = 0$ , com (') representando estado eletrônico superior e (") representando o estado inferior. Esta regra de seleção gera a formação de três tipos de ramos, nomeadas ramos P, Q e R, suas classificações estão expostas na tabela (2.2).

Como vimos anteriormente, são permitidas apenas as transições entre níveis de energia que possuam paridades totais opostas, ou seja,  $+\leftrightarrow-$ . Foi visto que

Tabela 2.2: Ramas P, R e Q

<i>Ramas</i>	$J''$
P	$J' + 1$
Q	$J'$
R	$J' - 1$

somente são permitidas transições  $e \leftrightarrow e$  e  $f \leftrightarrow f$  para ramos  $R$  e  $P$  e  $e \leftrightarrow f$  para ramos  $Q$ . No caso de moléculas homonucleares, para simetrias ( $s/a$ ) e ( $g/u$ ), as transições  $s \leftrightarrow s$ ,  $a \leftrightarrow a$  e  $g \leftrightarrow u$  são permitidas.

Tabela 2.3: Transições eletrônicas permitidas

Moléculas heteronucleares	Moléculas homonucleares
$\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+$	$\Sigma_g^+ \leftrightarrow \Sigma_u^+$
$\Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-$	$\Sigma_g^- \leftrightarrow \Sigma_u^-$
$\Pi \leftrightarrow \Sigma^+$	$\Pi_g \leftrightarrow \Sigma_u^+, \Pi_u \leftrightarrow \Sigma_g^+$
$\Pi \leftrightarrow \Sigma^-$	$\Pi_g \leftrightarrow \Sigma_u^-, \Pi_u \leftrightarrow \Sigma_g^-$
$\Pi \leftrightarrow \Pi$	$\Pi_g \leftrightarrow \Pi_u$
$\Pi \leftrightarrow \Delta$	$\Pi_g \leftrightarrow \Delta_u, \Pi_u \leftrightarrow \Delta_g$
$\Delta \leftrightarrow \Delta$	$\Delta_g \leftrightarrow \Delta_u$
$\vdots$	$\vdots$

## 2.6.2 Regras de seleção aplicáveis aos casos (a) e (b) de Hund

Transições eletrônica entre estados com

$$\Delta\Lambda = 0, \pm 1 \quad (2.77)$$

são permitidas, por exemplo  $\Sigma - \Sigma$ ,  $\Pi - \Sigma$ ,  $\Pi - \Pi$ ,  $\Delta - \Pi$  e assim em diante.

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

Para moléculas que possuem átomos leves transições entre estados eletrônicos que possuem multiplicidades diferentes são muito fracas, ou seja, transições entre estados que possuam

$$\Delta S = 0, \pm 1 \quad (2.78)$$

são permitidas. Já para moléculas mais pesadas, devido ao acoplamento spin-órbita, transições entre estados com multiplicidades diferentes se tornam mais fortemente permitidas.

### 2.6.3 Regras de seleção aplicáveis somente ao caso (a) de Hund

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

$$\Delta \Omega = 0, \pm 1. \quad (2.79)$$

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

$$\Delta J = 0 \text{ é proibido para } \Omega = 0 \rightarrow \Omega = 0. \quad (2.80)$$

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

$$\Delta \Sigma = 0, \quad (2.81)$$

como por exemplo  ${}^2\Pi_{1/2} \leftrightarrow {}^2\Pi_{1/2}$ ,  ${}^2\Pi_{3/2} \leftrightarrow {}^2\Pi_{3/2}$ ,  ${}^2\Pi_{1/2} \leftrightarrow {}^2\Delta_{3/2}$ , ...

### 2.6.4 Regras de seleção aplicáveis somente ao caso (b) de Hund

No caso (b) de Hund o número quântico do momento angular total  $\mathbf{K}$ , desprezando o spin, é bem definido. Se os dois estados eletrônicos forem descritos pelo caso (b) de Hund a seguinte regra de seleção é válida

$$\Delta K = 0, \pm 1, \quad (2.82)$$

sendo para  $\Delta K = 0$  proibidas as transições  $\Sigma - \Sigma$ .

### 2.6.5 Regras de seleção aplicáveis somente ao caso (c) de Hund

No caso (c) de Hund o único número quântico bem definido além do  $J$  é  $\Omega$ . A regra de seleção relacionada com o número quântico  $\Omega$  é a mesma do caso (a) de Hund, dada pela equação (2.79). Para o caso de transições  $0-0$ , só são permitidas transições  $0^+ \leftrightarrow 0^+$  e  $0^- \leftrightarrow 0^-$ . No caso (c) de Hund a restrição da equação (2.80) é válida, ou seja, quando ambos estados eletrônicos possuírem  $\Omega = 0$  não ocorrerá rama  $Q$ .

### 2.6.6 Regras de seleção aplicáveis somente ao caso (d) de Hund

No caso (d) de Hund os números quânticos  $K$ ,  $N$  e  $L$  são bem definidos. Para o número quântico  $K$  é válida a mesma regra de seleção do caso (b) de Hund, apresentada na equação (2.82). Já para o número quântico  $L$  temos

$$\Delta L = 0, \pm 1, \quad (2.83)$$

desde que nenhuma mudança de  $N$  ocorra, ou seja,  $\Delta N = 0$ .

## 2.7 Intensidades das bandas eletrônicas

### 2.7.1 O princípio de Franck-Condon e a aproximação de r-centróide

Uma explicação clássica do princípio de Franck-Condon é baseada na idéia que a transição do elétron ocorre muito rapidamente, em menos de  $10^{-15}$ s. Como o intervalo de tempo da transição é muito pequeno, o núcleo não tem tempo para se mover, então durante a transição do elétron não há rotação, vibração e translação [24, 26]. Em um diagrama de energia potencial, conseqüentemente, as transições eletrônicas ocorrem verticalmente, como está ilustrado na figura 2.8.

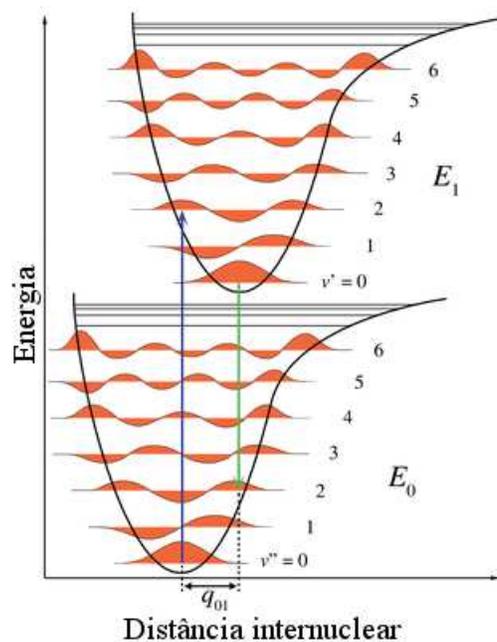


Figura 2.8: Diagrama de Franck-Condon

Com base na mecânica quântica o princípio de Franck-Condon se baseia em dois fatos: a energia de uma determinada transição é proporcional ao quadrado da integral do momento de transição e na aproximação de Born-Oppenheimer. A integral do momento de transição é dada pela equação (2.84)

$$\boldsymbol{\mu}_{ev} = \int \psi'_{ev}{}^* \boldsymbol{\mu} \psi''_{ev} d\tau, \quad (2.84)$$

onde, de acordo com a aproximação de Born-Oppenheimer,  $\psi_{ev} = \psi_{el} \psi_{vib}$  com a distância internuclear  $r$  sendo um parâmetro fixo na função de onda eletrônica, como já visto anteriormente, e o momento de dipolo da molécula  $\boldsymbol{\mu}$  é dado por

$$\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_{nuc} + \boldsymbol{\mu}_{el}. \quad (2.85)$$

Pode-se notar que na equação (2.84) desprezamos o movimento rotacional da molécula diatômica, isto é irrelevante já que sua inclusão não alteraria o resultado. Logo, substituindo a equação (2.85) na equação (2.84) e utilizando a aproximação de Born-Oppenheimer, obtemos

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\mu}_{ev} &= \int \psi'_{el}{}^* \psi'_{vib}{}^* (\boldsymbol{\mu}_{nuc} + \boldsymbol{\mu}_{el}) \psi''_{el} \psi''_{vib} dr_{el} dr & (2.86) \\ &= \int \left( \int \psi'_{el}{}^* \boldsymbol{\mu}_{el} \psi''_{el} dr_{el} \right) \psi'_{vib}{}^* \psi''_{vib} dr + \int \psi'_{el}{}^* \psi''_{el} dr_{el} \int \psi'_{vib}{}^* \boldsymbol{\mu}_{nuc} \psi''_{vib} dr, \end{aligned}$$

onde  $r_{el}$  representa a coordenada eletrônica.

Analisando a equação acima podemos verificar que o segundo termo é nulo devido ao fato dos estados eletrônicos relacionados a funções de onda  $\psi_{el}^{*}$  e  $\psi_{el}''$  serem ortogonais. Se definirmos o momento de transição eletrônico como

$$\mu_{ij}(r) = \int \psi_{el}^{*} \boldsymbol{\mu}_{el} \psi_{el}'' dr_{el}, \quad (2.87)$$

podemos reescrever a equação (2.86) como

$$\boldsymbol{\mu}_{ev} = \int \psi_{vib}^{*} \mu_{ij}(r) \psi_{vib}'' dr. \quad (2.88)$$

Em uma primeira aproximação, podemos considerar que a dependência em  $r$  do momento de transição eletrônica  $\mu_{ij}(r)$  é pequena. Logo, podemos retirá-lo de dentro da integral obtendo

$$\boldsymbol{\mu}_{ev} = \mu_{ij}(\bar{r}) \int \psi_{vib}^{*} \psi_{vib}'' dr = \mu_{ij}(\bar{r}) \langle v' | v'' \rangle, \quad (2.89)$$

sendo essa aproximação chamada de aproximação de Franck-Condon, ou de princípio de Franck-Condon. A melhor aproximação para  $\bar{r}$  é considerar que ele seja o valor de r-centróide para uma particular banda vibracional  $v' - v''$ . O r-centróide,  $\bar{r}_{v'v''}$ , é definido como

$$\bar{r}_{v'v''} = \frac{\langle \psi_{vib}' | r | \psi_{vib}'' \rangle}{\langle \psi_{vib}' | \psi_{vib}'' \rangle} = \frac{\langle v' | r | v'' \rangle}{\langle v' | v'' \rangle}. \quad (2.90)$$

Nesse caso a separação de Franck-Condon para o movimento vibracional e eletrônico torna-se

$$\boldsymbol{\mu}_{ev} = \mu_{ij}(\bar{r}_{v'v''}) \langle v' | v'' \rangle. \quad (2.91)$$

A intensidade de transição é proporcional ao quadrado da integral do momento de transição

$$I_{e'v'e''v''} \propto |\mu_{ij}|^2 q_{v'-v''}, \quad (2.92)$$

onde

$$q_{v'-v''} = |\langle v' | v'' \rangle|^2 \quad (2.93)$$

é o fator de Franck-Condon.

Na aproximação que considera  $|\mu_{ij}|$  independente da distância internuclear, o fator de Franck-Condon  $q_{v'-v''}$  determina como a intensidade está distribuída entre os níveis vibracionais  $v''$ .

# Capítulo 3

## Técnicas experimentais

### 3.1 Introdução

Este capítulo apresenta uma breve explanação das técnicas experimentais utilizadas para o estudo da molécula NaLi. Esta apresentação não tem o intuito de aprofundar-se, na medida em que as técnicas apresentadas aqui não foram realizadas diretamente neste trabalho. No entanto, mencionaremos como os espectros da molécula NaLi foram obtidos, para posterior análise e cálculos que compõem esta dissertação.

Esta apresentação terá principalmente uma parte dedicada à Espectroscopia por Transformada de Fourier, com seus princípios básicos, restrições e vantagens em relação a outros métodos de análise espectroscópica. Na segunda parte será apresentado as fontes utilizadas para obter a molécula NaLi. E, finalmente, o princípio da fluorescência induzida por laser, além do interesse de associá-lo à Espectroscopia de Transformada de Fourier será discutido.

### 3.2 A Espectroscopia por Transformada de Fourier

A origem da técnica de Espectroscopia por Transformada de Fourier (ETF) data do fim do século passado e deu-se a partir do desenvolvimento do interferômetro de duas ondas realizado por A. A. Michelson. Já nesta época Michelson utilizava o

próprio olho como detector das variações de intensidade em função do deslocamento de um dos espelhos do seu interferômetro e pode assim realizar uma série de estimativas sobre espectros Zeeman [30]. Porém, foi somente a partir de 1950 que a técnica de ETF pôde ser implementada, por J. Connes e P. Connes [31, 32]. Desde então os progressos dentro desse domínio foram tantos que a ETF tornou-se, nos dias de hoje, uma das principais técnicas de espectroscopia, estando particularmente bem adaptada para espectroscopia molecular na região do infra-vermelho e visível.

Nesta seção iniciaremos com uma breve revisão das definições e restrições necessárias das análises de Fourier, seguida por uma revisão matemática e derivação da equação integral básica da ETF, que possibilita transformar um interferograma em espectro [33].

### 3.2.1 Princípios

Uma função  $F(x)$  matematicamente pode ser escrita como

$$F(x) = \int_{-\infty}^{\infty} A(\xi) e^{-i2\pi\xi x} d\xi \equiv \mathcal{F}^{-1}(A(\xi)). \quad (3.1)$$

Se  $F(x)$  é uma função conhecida e deseja-se obter  $A(\xi)$ , temos que

$$A(\xi) = \int_{-\infty}^{\infty} F(x) e^{i2\pi\xi x} dx \equiv \mathcal{F}(F(x)), \quad (3.2)$$

onde a equação (3.2) é denominada transformada de Fourier da função  $F(x)$  e a equação (3.1) é denominada a sua transformada inversa. As condições de validade para essas duas expressões são:

- a função  $F(x)$  tem um número finito de descontinuidades,
- a função  $F(x)$  tem um número finito de máximos e mínimos,
- a função  $F(x)$  é absolutamente integrável, isto é,

$$\int_{-\infty}^{\infty} |F(x)| dx = \text{finito} < \infty. \quad (3.3)$$

Consideremos agora uma função de onda plana que se propaga no espaço. Um ponto  $z$  dessa frente de onda monocromática, em um tempo  $t = 0$ , poderá ser representado como

$$y(z, \nu) = a \cos(kz) = a \cos(2\pi\nu z), \quad (3.4)$$

onde  $a$  é a amplitude da onda eletromagnética,  $k = 2\pi\nu = 2\pi/\lambda$  é denominada constante de propagação e  $\nu$  é o número de onda, sendo dado pelo inverso do comprimento de onda.

Se considerarmos não somente uma única onda monocromática mas um conjunto de ondas, com diferentes números de onda  $\nu$  e amplitudes  $a(\nu)$  correspondentes, teremos, a partir do princípio de superposição de ondas, a amplitude resultante num dado ponto  $z$  escrita na forma:

$$y(z) = \left(\frac{1}{\bar{\nu}}\right) \int_0^{\infty} a(\nu) \cos(2\pi\nu z) d\nu, \quad (3.5)$$

onde  $\bar{\nu}$  é a média dos números de ondas envolvidos. A quantidade  $a(\nu)/\bar{\nu}$  descreve a densidade de amplitude com que cada função de onda participa da soma descrita pela equação (3.5).

Para utilizarmos o teorema integral de Fourier, substituímos na equação (3.5) o termo em  $\cos(2\pi\nu z)$  e extendemos o limite inferior dessa integral de zero para  $-\infty$ . O resultado é

$$y(z) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} b(\nu) e^{i2\pi\nu z} d\nu, \quad (3.6)$$

com  $b(\nu) = a(\nu)/\bar{\nu}$ .

Lembrando que  $y(z)$  representa uma onda composta de várias frequências com diferentes amplitudes, podemos definir  $b(\nu)/2 = \mathcal{E}(\nu) \equiv$  a amplitude do campo elétrico para um dado valor de  $\nu$ , assim temos:

$$y(z) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{E}(\nu) e^{i2\pi\nu z} d\nu = \mathcal{F}(\mathcal{E}(\nu)), \quad (3.7)$$

ou ainda,

$$\mathcal{E}(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} y(z) e^{i2\pi\nu z} dz. \quad (3.8)$$

Escrevendo a amplitude de duas ondas coerentes para um interferômetro, em um tempo igual a zero, temos que ambas possuem amplitude  $\mathcal{E}(\nu)$  com número de onda  $\nu$ , mas são separadas por uma diferença de fase ( $k\delta = 2\pi\nu\delta$ ). A partir da equação (3.7), podemos então escrever estas ondas como

$$y_1(z) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{E}(\nu) e^{i2\pi\nu z} d\nu, \quad (3.9)$$

e

$$y_2(z) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{E}(\nu) e^{i2\pi\nu(z-\delta)} d\nu, \quad (3.10)$$

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

Usando o princípio de superposição podemos escrever a equação de onda resultante na seguinte forma

$$y(z) = y_1(z) + y_2(z) = \int_{-\infty}^{\infty} [\mathcal{E}(\nu) (1 + e^{-i2\pi\nu\delta}) e^{i2\pi\nu z}] d\nu, \quad (3.11)$$

ou

$$y(z) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{E}_R(\delta, \nu) e^{i2\pi\nu z} d\nu, \quad (3.12)$$

com  $\mathcal{E}_R(\delta, \nu) \equiv \mathcal{E}(\nu) (1 + e^{-i2\pi\nu\delta})$ , que corresponde ao campo elétrico resultante.

A irradiância (ou densidade de fluxo) da função de onda resultante pode ser escrita como:

$$B_R(\delta, \nu) \equiv \frac{1}{2} c k_o \mathcal{E}_R^*(\delta, \nu) \mathcal{E}_R(\delta, \nu), \quad (3.13)$$

onde  $k_o$  é a permissividade elétrica do vácuo e  $c$  é a velocidade da luz no vácuo, sendo todas as variáveis expressas em unidades MKS.

Substituindo o campo elétrico resultante  $\mathcal{E}_R(\delta, \nu)$  na equação (3.13), temos:

$$B_R(\delta, \nu) = c k_o \mathcal{E}^2(\nu) [1 + \cos(2\pi\nu\delta)]. \quad (3.14)$$

Utilizando novamente o princípio de superposição de ondas podemos definir a quantidade  $I_R(\delta)$ , a partir da soma de todos os fluxos com diferentes números de onda, como

$$I_R(\delta) \equiv \frac{1}{\nu} \int_0^{\infty} B_R(\delta, \nu) d\nu, \quad (3.15)$$

ou ainda, em termos da equação (3.14)

$$I_R(\delta) = \left( \frac{ck_o}{\bar{\nu}} \right) \left\{ \int_0^\infty \mathcal{E}^2(\nu) d\nu + \int_0^\infty \mathcal{E}^2(\nu) \cos(2\pi\nu\delta) d\nu \right\}. \quad (3.16)$$

Para  $\delta = 0$  a equação (3.16) torna-se

$$\frac{I_R(0)}{2} = \left( \frac{ck_o}{\bar{\nu}} \right) \int_0^\infty \mathcal{E}^2(\nu) d\nu. \quad (3.17)$$

Substituindo a equação (3.17) na equação (3.16), obtem-se

$$\left[ I_R(\infty) - \frac{I_R(0)}{2} \right] = \left( \frac{2}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \int_0^\infty \left[ \left( \frac{ck_o}{\bar{\nu}} \right) \mathcal{E}^2(\nu) \left( \frac{\pi}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \cos(2\pi\nu\delta) d\nu. \quad (3.18)$$

A transformada de Fourier da integral (3.18) com auxílio das equações (3.1) e (3.2) será

$$\left[ \left( \frac{ck_o}{\bar{\nu}} \right) \mathcal{E}^2(\nu) \left( \frac{\pi}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \right] = \left( \frac{2}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \int_0^\infty \left[ I_R(\delta) - \frac{I_R(0)}{2} \right] \cos(2\pi\nu\delta) d\delta. \quad (3.19)$$

Usando a definição expressa em (3.13), o resultado final pode ser escrito como

$$B_R(\nu') = (const.) \int_0^\infty \left[ I_R(\delta) - \frac{I_R(0)}{2} \right] \cos(2\pi\nu'\delta) d\delta. \quad (3.20)$$

A equação (3.20) é a expressão fundamental de toda ETF. Uma vez conhecido o fluxo luminoso  $I_R(\delta)$  como função da diferença de caminho óptico  $\delta$ , podemos calcular a transformada de Fourier em cosseno da quantidade  $\left[ I_R(\delta) - \frac{I_R(0)}{2} \right]$ , também conhecida como interferograma, para um determinado valor de  $\nu'$  e assim obtermos a densidade de fluxo  $B_R(\nu')$ . Repetindo-se o cálculo da integral (3.20) para diferentes (e sucessivos) valores de  $\nu$ , dentro da região espectral de interesse, obtém-se, finalmente, o espectro da fonte estudada, ou seja,  $B_R(\nu)$ , que também é conhecida como função luminância.

### 3.2.2 A Função do Aparelho

Pode ser demonstrado [33] que no caso geral, quando temos uma diferente refletividade dos espelhos utilizados nos braços do interferômetro, devemos calcular o

espectro, não pela transformada cosseno mas sim pela transformada complexa de Fourier. Assim podemos escrever a densidade de fluxo  $B_R(\nu)$

$$B_R(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[ I_R(\delta) - \frac{I_R(0)}{2} \right] e^{-i2\pi\nu\delta} d\delta, \quad (3.21)$$

Quando realizamos o cálculo da densidade de fluxo para um determinado  $\nu$  não podemos tomar os limites da integral, mostrada na equação (3.21) como sendo  $+$  ou  $-$  infinito (caso ideal) pois a diferença de caminho óptico está limitada fisicamente de  $-L$  a  $+L$  (tipicamente,  $L$  é o comprimento do braço do interferômetro). O valor calculado de  $B'_R(\nu)$  é, portanto, um valor aproximado de  $B_R(\nu)$  dado por:

$$B'_R(\nu) = \int_{-L}^{+L} \left[ I_R(\delta) - \frac{I_R(0)}{2} \right] e^{-i2\pi\nu\delta} d\delta, \quad (3.22)$$

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

Podemos definir uma função  $C_o(\delta)$  como

$$C_o = \begin{cases} 1, & \text{se } -L \leq \delta \leq +L \\ 0, & \text{se } -L > \delta > +L, \end{cases} \quad (3.23)$$

Assim,  $B'_R(\nu)$  pode ser escrito de forma equivalente como:

$$B'_R(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} C_o(\delta) \left[ I_R(\delta) - \frac{I_R(0)}{2} \right] e^{-i2\pi\nu\delta} d\delta, \quad (3.24)$$

Neste caso então, a função  $B'_R(\nu)$  passa a ser a transformada de Fourier de  $C_o(\delta) [I_R(\delta) - I_R(0)/2]$ . Sabemos, porém, que a transformada de Fourier de um produto de funções é igual a convolução das transformadas de Fourier das funções, o que implica em:

$$B'_R(\nu) = B_R(\nu) \otimes F_o(\nu), \quad (3.25)$$

onde  $F_o(\nu)$  é a transformada de Fourier da função  $C_o(\delta)$ :

$$F_o(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} C_o(\delta) \cos(2\pi\nu\delta) d\delta = 2L \text{sinc}(2\pi\nu L), \quad (3.26)$$

onde a função *sinc* (seno cardinal) é definida por:  $\text{sinc}(x) \equiv (\text{sen}(x))/x$ . Temos então que de acordo com a definição da convolução entre duas funções,  $B'_R(\nu)$  pode ser escrito como:

$$B'_R(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} B_R(\nu') F_o(\nu - \nu') d\nu'. \quad (3.27)$$

Portanto a função  $F_o(\nu)$  (3.26) é chamada função teórica do aparelho (válida para uma fonte pontual) e está diretamente associada à resolução do espectrômetro. O limite de resolução  $\delta\nu$  corresponde à largura a meia altura da função de aparelho e é dado por  $\delta\nu = 1/(2L)$ . O poder de resolução  $R_o$ , definido como  $\nu/\delta\nu$ , será tão maior quanto  $L$  for maior, ou seja, o que corresponde afirmar que para valores altos de  $L$ , maior será o poder de resolver raias que estejam próximas. O que pode ser claramente verificado na figura (3.1).

Como podemos observar na figura (3.1) a função do aparelho  $F_o(\nu)$  apresenta máximos secundários que podem perturbar o espectro obtido. Para eliminar esses máximos secundários, usa-se um tratamento numérico chamado "apodisação" (do grego, "apodos" = sem pés), que consiste em multiplicar o interferograma por uma função na qual a sua transformada de Fourier possui máximos secundários muito fracos, como por exemplo, uma função triangular, ou ainda nulos, como por exemplo uma função gaussiana.

O resultado da apodisação é ilustrado na figura (3.1), como podemos ver, a intensidades dos máximos secundários tornam-se bem mais fraca, porém a largura a meia altura da função aparelho é maior (caso da apodisação triangular) [33].

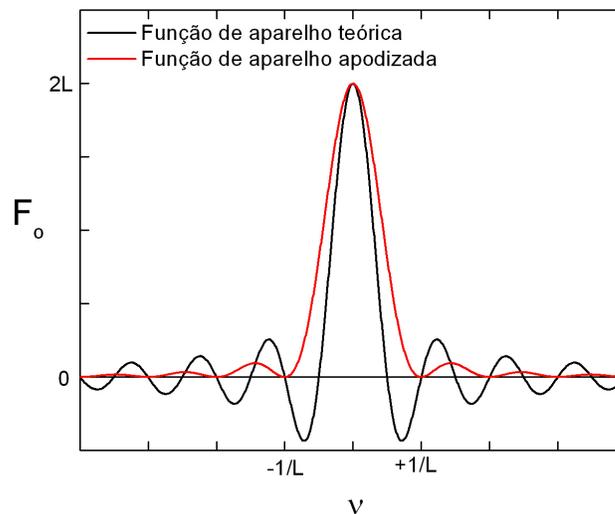


Figura 3.1: Ilustração da função de aparelho com e sem apodisação.

Outro fator a ser considerado na definição da função do aparelho do espectrômetro por transformada de Fourier é a abertura angular finita de entrada  $\Omega$  do feixe luminoso no interferômetro. De fato temos, ao considerarmos uma fonte luminosa real ( e não pontual), que o fluxo luminoso  $\Phi(\delta)$  transmitido no caso de uma distribuição espectral estreita centrada em  $\nu_o$  é dada por[34]

$$\Phi(\delta) = \mathcal{F}(B(\nu_o)) \text{sinc} \left( \pi \nu_o \delta \frac{\Omega}{2\pi} \right) \cos \left( 2\pi \nu_o \delta \left( 1 - \frac{\Omega}{4\pi} \right) \right). \quad (3.28)$$

onde  $\mathcal{F}$  designa a transformada de Fourier da função definida pela equação (3.25).

A função que descreve  $\Phi(\delta)$ , dada pela equação (3.28), é uma função senoidal modulada por uma função sinc. A modulação será anulada toda vez que a diferença de caminho óptico  $\delta$  assumir o valor:

$$\delta = k \frac{2\pi}{\nu_o \Omega}, \quad (3.29)$$

ou seja, quando o raio do diafragma for igual ao raio do  $k^{\text{esimo}}$  anel de interferência. Sendo assim podemos dizer que o espectro é convoluido por uma função de aparelho que, a menos de uma constante numérica, é uma função do tipo:

$$F_D(\nu) = \begin{cases} 1, & (-\nu_o \Omega / 4\pi) \leq \nu \leq (\nu_o \Omega / 4\pi) \\ 0, & (-\nu_o \Omega / 4\pi) > \nu > (\nu_o \Omega / 4\pi) \end{cases} \quad (3.30)$$

A função real do aparelho será dada por:

$$F(\nu) = F_o(\nu) \otimes F_D(\nu). \quad (3.31)$$

Como podemos observar, temos um decréscimo da resolução a medida que os valores do ângulo sólido de entrada do feixe luminoso no espectrômetro,  $\Omega$ , crescem. De forma inversa temos um aumento da resolução com o decréscimo do ângulo sólido, contudo temos também uma perda crescente em luminosidade, o que piora a relação sinal *vs* ruído. Levando em conta esses dois parâmetros pode-se demonstrar [31] que as condições experimentais ideais se dão quando  $\Omega R_o = 2\pi$ .

### 3.2.3 A Amostragem do Interferograma

A extensão de um espectro real é sempre limitada, seja pela característica da fonte, pelas qualidades de transparência da óptica utilizada, ou ainda pela sensibi-

lidade do detector, como conseqüência temos que também a amplitude da função luminância real é finita. Segundo o teorema de Shannon [35]

$$B'_R(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_p(\delta)A(\delta) \cos(2\pi\nu\delta)d\delta, \quad (3.32)$$

sendo  $I_p(\delta)$  um conjunto de valores discretos de  $(I_R(\delta) - I_R(0)/2)$  e  $A(\delta)$  é a transformada de Fourier da função de aparelho  $F(\nu)$ . A integral (3.32) pode ser escrita como uma soma discreta nos seguintes termos:

$$B'_R(\nu) = h(I_p + 2I_{ph} \cos(2\pi\nu nh) + \dots + 2I_{pnh} \cos(2\pi\nu h)), \quad (3.33)$$

onde  $I_p, I_{ph}, \dots, I_{pnh}$ , representam valores de  $I(\delta)$  para  $\Delta = 0, h, \dots, nh$ , lembrando que  $h = L/n$ , para  $n$  igual ao número de pontos a considerar.

A soma descrita nos termos da equação (3.33) é escrita de forma equivalente na forma:

$$B'_R(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_p(\delta)A(\delta)R_h(\delta) \cos(2\pi\nu\delta)d\delta, \quad (3.34)$$

onde  $R_h(\delta)$  corresponde a uma distribuição de funções de Dirac  $\check{\delta}$  com suporte periódico de passo  $h$ . Esta distribuição pode ser representada por uma soma tal como

$$R_h(\delta) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \check{\delta}(\delta - nh), \quad (3.35)$$

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

$$\mathcal{F}(R_h(\delta)) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \check{\delta}\left(\delta - \frac{1}{nh}\right), \quad (3.36)$$

Temos então que a função luminescência será dada por

$$B'(\nu) = B(\nu) \otimes F(\nu) \otimes \mathcal{F}(R_h(\delta)) = B(\nu) \otimes F'(\nu), \quad (3.37)$$

onde  $F'(\nu)$ , ilustrada na figura (3.2) é a nova função do aparelho e é resultado da convolução entre  $F(\nu)$  e  $\mathcal{F}(R_h(\delta))$ .

O espectro obtido é par e periódico, com período  $1/h$  e constituído de duas séries, uma correspondendo ao intervalo  $(\nu_1, \nu_2)$  e outra correspondendo ao intervalo  $(-\nu_1, -\nu_2)$ . Afim de enviarmos a superposição de espectros devemos escolher

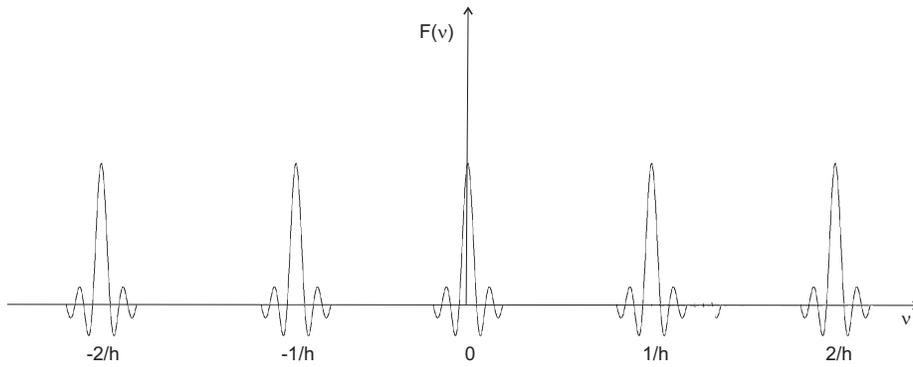


Figura 3.2: Ilustração da função do aparelho  $F'(\nu)$ .

um passo  $h$  tal que,  $\nu_1 - \nu_2 = \Delta\nu \leq 1/2h$ . O número total de pontos a serem levantados é dado por  $n = L/h$ , existindo uma relação entre  $n$  e o número  $M$  de elementos espectrais. Se considerarmos que um elemento espectral é definido pela distância mínima entre dois pontos que o instrumento possa resolver ( $\delta\nu$ ), teremos  $M = \Delta\nu/\delta\nu$ . É demonstrado [35] que a partir de um número  $n$  de pontos do interferograma pode-se encontrar um número  $n$  de valores independentes de sua transformada de Fourier. Ora assim sendo, devemos ter  $n \geq M$ . Desta forma vemos que a escolha do número de passos realizados pelo espectrômetro durante uma determinada medida nos permite controlar a resolução da mesma. Na realidade devemos ter sempre um passo menor que  $1/(2\Delta\nu)$  pois devemos considerar também a razão sinal *vs* ruído introduzida pelo detector [36].

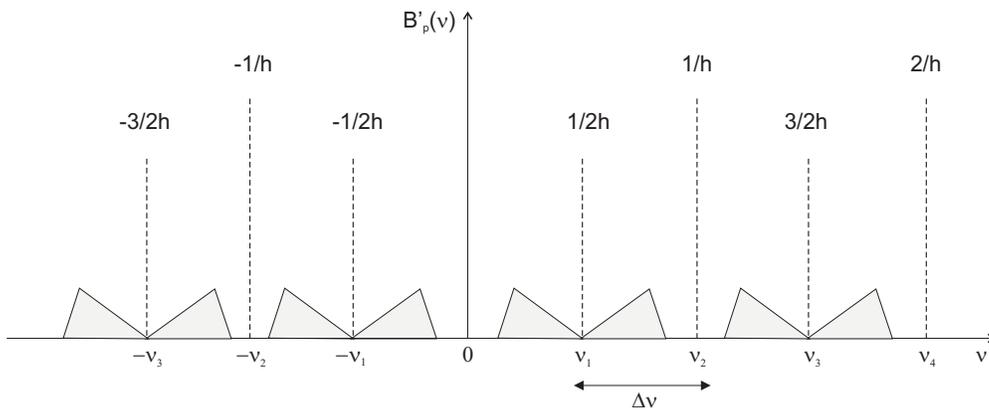


Figura 3.3: Ilustração do espectro obtido a partir de uma amostragem do interferograma.

### 3.2.4 Vantagens da Espectroscopia por Transformada de Fourier

As duas vantagens principais do espectrômetro por transformada de Fourier são conhecidas como vantagem de Jacquinot, ou do francês "étendue" e como vantagem "multiplex" ou Fellgett, faremos agora uma breve discussão sobre as mesmas.

#### Vantagem de Jacquinot

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

Pode-se mostrar [37] que este produto (aqui denotado por  $\mathcal{U}$ ) é dado, para uma mesma resolução  $R$ , no caso de um espectrômetro de Michelson, respectivamente por:

$$\mathcal{U}_R = \frac{l}{f} \frac{A}{R}, \quad (3.38)$$

e

$$\mathcal{U}_M = 2\pi \frac{A}{R}, \quad (3.39)$$

onde  $l$  é o comprimento da fenda de entrada e  $f$  é a distância focal do colimador do espectrômetro de rede. Considerando que  $l/f$  não ultrapassa a razão  $1/30$ , mesmo nos melhores espectrômetros, podemos observar, a partir das equações (3.38) e (3.39), que para mesma resolução e área, teremos um "étendue" superior no caso do espectrômetro por transformada de Fourier. A vantagem de Jacquinot é decorrente da simetria cilíndrica do interferômetro.

### Vantagem Multiplex (ou Fellgett)

A vantagem multiplex é consequência direta da análise simultânea de todos os elementos espectrais durante o registro do espectro. Dada uma região espectral limitada por  $(\nu_1, \nu_2)$  analisada com uma resolução  $\delta\nu$ , temos que o número de elementos espectrais contidos neste domínio será dado pela equação  $M = \Delta\nu/\delta\nu$ , conforme discutido anteriormente. Se cada elemento é observado sucessivamente (o que ocorre num monocromador, por exemplo) durante um tempo  $T_{total}/M$ , a relação sinal vs ruído será proporcional a  $\sqrt{(T/M)}$ . No caso da espectroscopia por transformada de Fourier, todos os elementos espectrais são obtidos simultaneamente, o que se traduz em um ganho de  $\sqrt{M}$  na relação sinal vs ruído.

Uma outra vantagem secundária mas nada desprezível do método de Espectroscopia de Transformada de Fourier é decorrente da obtenção imediata do valor absoluto dos números de onda (o que também acontece com monocromadores mas não com espectrógrafos de rede ou no caso da espectroscopia laser). Isto significa que não há a necessidade de calibrar as transições observadas via um espectro de referência.

## 3.3 A Fonte NaLi

O funcionamento de um *heat pipe* com uma mistura de dois metais alcalinos nem sempre é estável, principalmente quando um dos seus metais é o lítio. De fato o lítio não se mistura com os outros metais alcalinos [38] e possui a mais alta temperatura de vaporização, para uma mesma pressão, de todos os metais alcalinos.

Isto significa que a mistura do sódio e do lítio em um *heat pipe* não é feita facilmente. Como primeira tentativa foi utilizado o modelo de *heat pipe* proposto por Hessel e Jankowski [39] cujo o esquema está ilustrado na figura (3.4).

Uma produção razoável de vapor de lítio necessita de uma temperatura de funcionamento compreendida entre  $600^\circ C$  e  $700^\circ C$  [40]. Neste caso, o sódio desaparece da região central e se condensa na área fria do *heat pipe* sem possibilidade de retornar ao centro. A produção de NaLi então é somente assegurada durante poucas

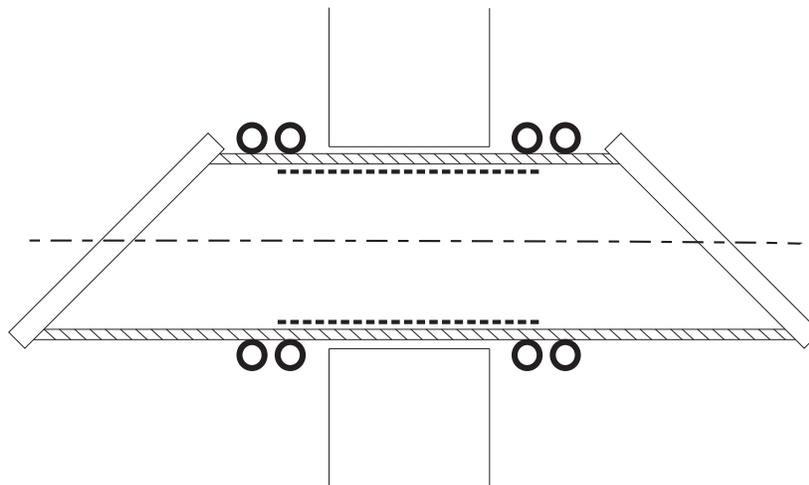


Figura 3.4: Esquema da fonte molecular segundo Hessel e Jankowski.

horas e finalmente encontramos dentro do *heat pipe* duas áreas diferentes, a do sódio (perto das áreas mais frias) e a outra do lítio (na área central).

Este problema foi resolvido utilizando resultados de estudos feitos por Vidal e Haller [41]. Um forno com duplo aquecimento, ilustrado na (3.5) foi realizado tornando possível obter temperaturas diferentes ao longo da linha central do *heat pipe*.

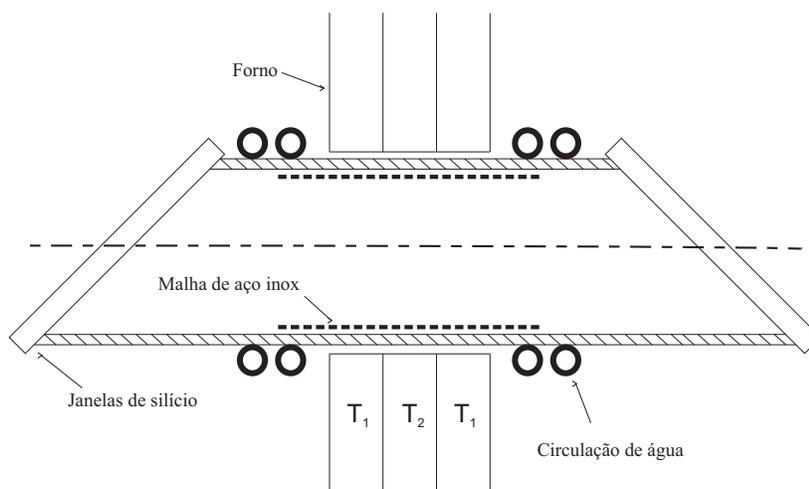


Figura 3.5: Esquema da fonte molecular segundo Vidal e Haller.

O forno pode ser dividido em duas partes

- A região central mantém uma temperatura  $T_2$  compreendida entre  $600^{\circ}C$  e

$700^{\circ}\text{C}$  para otimizar a produção de vapor de lítio.

- As partes externas são mantidas a uma temperatura  $T_1 = 500^{\circ}\text{C}$  assegurando uma pressão de vapor de sódio igual a pressão do gás tampão.

Com esta modificação, o sódio pode molhar o tecido metálico, evaporar, difundir para as extremidades e condensar-se. O sódio líquido retorna para as partes de menor temperatura ( $T_1$ ). Este mesmo ciclo é realizado pelo lítio na parte central do *heat pipe*. Em um regime permanente, o sódio e o lítio estão em equilíbrio com suas fases gasosas no centro e nas extremidades, respectivamente.

Sabendo que a pressão do vapor do lítio à  $600^{\circ}\text{C}$  é de  $9 \times 10^{-2}$  mbar, e que a pressão do sódio à  $500^{\circ}\text{C}$  é de 5 mbar [40] na região central haverá vapor de lítio em equilíbrio com sua fase líquida (ou saturada) e do sódio não saturada. Isto assegura uma produção de NaLi na região central, no qual foi possível notar que esta permanece estável durante várias semanas.

Um outro modelo de *heat pipe*, baseado nos estudos feitos por Vidal e Hessel, figura(3.6), foi testado. A única diferença na montagem deste *heat pipe* comparado ao anterior, consiste em suprimir um pedaço interno da malha de aço inox de comprimento L, que corresponde ao tamanho da parte com maior temperatura.

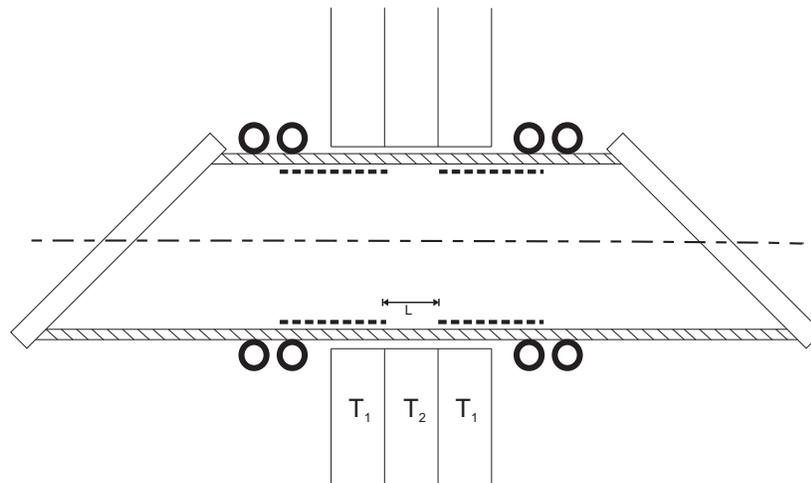


Figura 3.6: Esquema da fonte molecular segundo Vidal e Hessel.

Esta modificação tinha por objetivo favorecer a mistura entre o lítio saturado e o sódio não saturado no centro do tubo, sempre conservando as temperaturas e a

pressão do gás tampão do modelo anterior. Não tendo o tecido metálico no centro, o sódio é vaporizado desta região e não pode mais retornar.

### 3.4 Fluorescência Induzida por Laser

A descoberta do laser abriu um novo horizonte nos domínios da espectroscopia e notadamente na espectroscopia molecular. Numerosos métodos experimentais foram desenvolvidos a partir das qualidades particulares do laser, um deles foi a Fluorescência Induzida por Laser [42]. A fluorescência induzida por laser, quando associada com espectroscopia por transformada de Fourier, revela que, no estudo de espectros moleculares, pode proporcionar bons resultados, pois adiciona à excitação seletiva permitida pela irradiação laser a grande capacidade de análise da transformação de Fourier. Esta técnica possui como princípio básico dois aspectos.

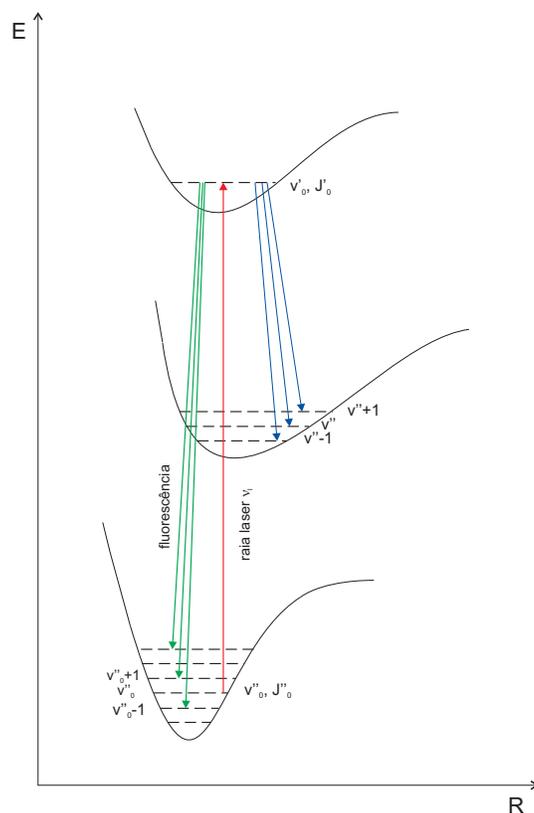


Figura 3.7: Esquema da técnica de Fluorescência Induzida por Laser.

tos. Primeiramente, quando um nível rovibracional ( $v'_0, J'_0$ ) de um estado eletrônico

de uma molécula diatômica, por excitação laser, for populado, a partir de um nível rotacional-vibracional  $(v''_o, J''_o)$  de um estado eletrônico de menor energia, figura (3.7). Após a excitação, a molécula decai para os níveis rovibracionais do estado fundamental ou de outros estados intermediários. As transições emitidas permitirão, portanto, estudar os níveis rovibracionais dos estados eletrônicos situados abaixo do estado excitado. Tais transições obedecem as regras de seleção apresentadas no capítulo 2.

No caso em que somente um nível  $(v', J')$  for excitado, cada banda vibracional  $(v' \rightarrow v'')$  poderá ser constituída no máximo por três raias principais, raias  $P$ ,  $Q$  e  $R$ , para o caso de uma transição  $\Sigma^+ - \Sigma^+$ , como a apresentada neste trabalho, só ocorrerão raias  $P$  e  $R$ . O espectro de fluorescência induzida resultante é um espectro de fácil atribuição já que são excitados apenas níveis seletivamente determinados.

Isto acarreta vantagens que podem ser resumidas como segue:

- A excitação seletiva torna os espectros relativamente simples e, conseqüentemente, a atribuição das transições é simplificada
- Em geral, obtem-se grandes densidades de moléculas nos níveis excitados, devido à intensidade das raias de excitação

Desta última vantagem, temos a possibilidade de detecção de transições fracas dentro de uma progressão  $(v' \rightarrow v'')$  com uma razão sinal-ruído satisfatória. Daí o grande interesse que este método proporciona ao estudo detalhado das moléculas diatômicas. Além disso, observa-se sua adaptação no estudo dos estados eletrônicos localizados abaixo do estado excitado onde, para cada raia laser, as coincidências com uma transição  $(v'', J'') \rightarrow (v', J')$  da molécula estudada são poucas e, portanto, somente alguns níveis de rotação-vibração serão excitados. Se, no entanto, o interesse é obter mais informações sobre o estado excitado, deve-se obter excitações passo a passo, ou em outras palavras, informações pontuais sobre alguns níveis de rotação-vibração excitados.

A técnica de fluorescência induzida por laser pode ser considerada como um método complementar de absorção ou de excitação de bandas largas, ou ainda como

método preliminar no estudo dessas duas técnicas.

A escolha, em particular, do espectrômetro gera algumas restrições, sendo que a principal corresponde à necessidade de uma fonte de luz estável em intensidade durante o tempo de registro do experimento (intervalo de 2 à 10 horas).

### **A Montagem Experimental**

Durante o registro dos espectros de fluorescência induzida foram utilizados, na excitação das moléculas NaLi, 5 raias lasers proveniente da combinação de 2 lasers:

- Laser de Argônio ionizado Spectra Physics 171-19
- Laser de corante (Rh 6G) Coherent Radiation 599-21

A montagem experimental é apresentada na figura 3.8. A fluorescência obtida é focalizada sobre o diafragma do espectrômetro e o sistema passa a registrar os interferogramas. O controle da *monomodicidade* das raias lasers deu-se através de um analisador de modos (Fabry-Perot esférico) associado a um osciloscópio que nos permite observar as franjas de interferência do analisador de modos.

O espectro então é obtido após o cálculo da transformada de Fourier por uma estação de trabalho SUN.

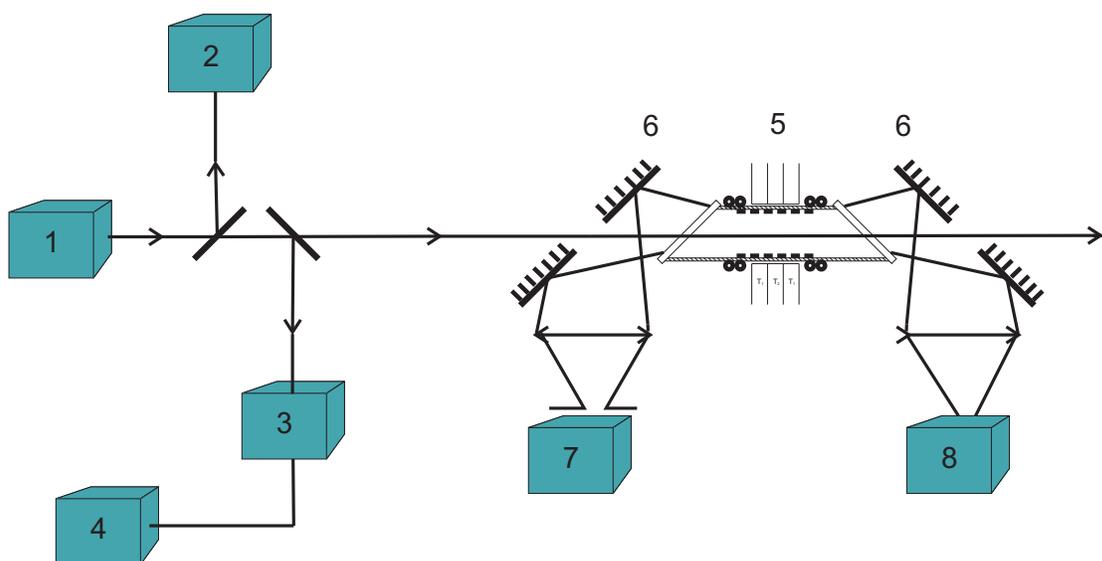


Figura 3.8: Esquema da montagem experimental: 1-fonte laser (Corante), 2-lambda-meter, 3-analisador de modo Fabry-Perrot, 4-osciloscópio, 5-heat pipe, 6-espelhos coletores de fluorescência, 7-espectrômetro de 2 metros de caminho óptico, 8-fotomultímetro que controla a a estabilidade da fluorescência do NaLi

# Capítulo 4

## Estudo da molécula NaLi

### 4.1 Introdução

O espectro de fluorescência da molécula NaLi é estudado neste trabalho com ênfase especial na determinação do momento de transição dipolar eletrônico  $\mu_{ij}(r)$  entre os estados eletrônicos  $A^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$ , a partir de dados experimentais. Os dados experimentais dos estados envolvidos foram obtidos por Fellows em trabalhos anteriores [4, 6]. Para obtenção do momento de transição foram utilizados dois procedimentos que serão descritos no decorrer deste capítulo.

### 4.2 Curva de energia potencial dos estados eletrônicos $X^1\Sigma^+$ e $A^1\Sigma^+$

Para determinar o momento de transição dipolar eletrônico entre os estados  $X^1\Sigma^+$  e  $A^1\Sigma^+$  é necessário conhecer a curva de energia potencial de ambos estados eletrônicos. Para determinar estas curvas utilizamos um método semiclassico, desenvolvido por Rydberg, Klein e Rees [1, 2, 3], conhecido como método RKR, que é um dos métodos mais utilizados na obtenção da curva de energia potencial a partir de dados experimentais.

Este método é baseado em princípios semiclassicos, fornecendo os valores de

energia e os pontos extremos da curva de energia potencial. A partir das constantes vibracionais e rotacionais, isto é, dos coeficientes da expansão de Dunham [28] para os níveis de energia molecular, podemos obter as curvas de energia potencial dos estados eletrônicos usando o procedimento RKR. Estas constantes espectroscópicas dos dois estados eletrônicos utilizadas em nossos cálculos foram obtidas por Fellows [4, 5, 6] e estão apresentadas na tabela (4.1).

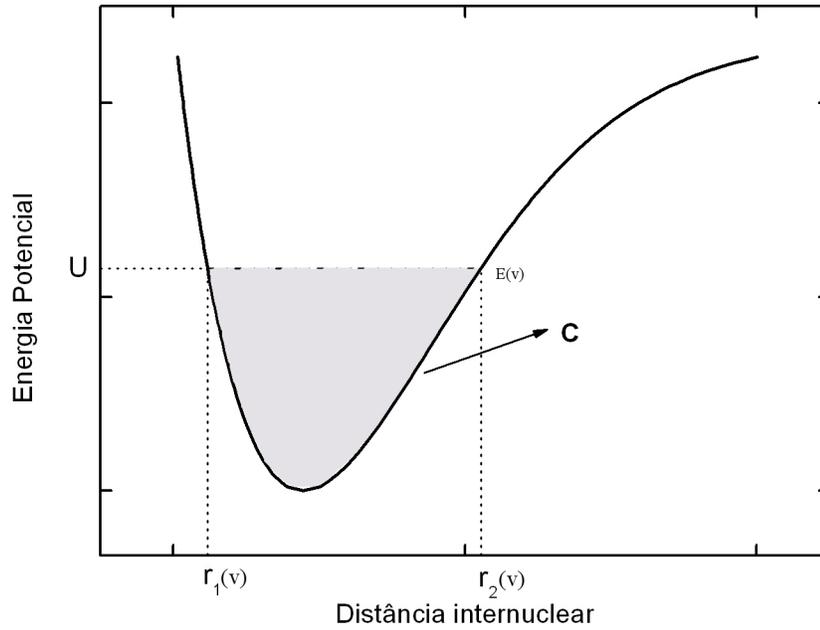


Figura 4.1: Curva de energia potencial.

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

$$\left(v + \frac{1}{2}\right) = \left(\frac{1}{\pi\beta}\right) \int_{r_1}^{r_2} dr [E - U(r)]^{\frac{1}{2}}, \quad (4.1)$$

onde  $\beta = \sqrt{\hbar^2/2\mu}$ ,  $r_1(v)$  e  $r_2(v)$  são pontos de retorno clássico de energia  $E$ , definido pela condição de que  $U(r_1) = E(v) = U(r_2)$ , como ilustrado na figura 4.1, sendo  $E(v)$  a energia vibracional relacionada ao número quântico  $v$ .

Analisando a equação (4.1) verificamos que só são permitidos valores de energia no qual o lado direito da equação assuma valores semi-inteiros. Considerando que possamos derivar os dois lados da equação (4.1) em relação a  $E$  obtemos

$$\frac{dv}{dE} = \left( \frac{1}{2\pi\beta} \right) \int_{r_1}^{r_2} \frac{dr}{[E - U(r)]^{1/2}}, \quad (4.2)$$

que corresponde ao período de oscilação de um oscilador clássico sob ação de um potencial  $U(x)$ . Para solucionar a equação acima separamos o intervalo de integração em duas regiões: uma onde o potencial é repulsivo ( $r_1 \leq r \leq r_e$ ) e outra onde é atrativo ( $r_e \leq r \leq r_2$ ), onde  $r_e$  é a distância internuclear de equilíbrio ilustrada na figura 4.1

$$\frac{dv'}{dE'} = \left( \frac{1}{2\pi\beta} \right) \left\{ \int_{r_1}^{r_e} \frac{dr}{[E' - U(r)]^{1/2}} + \int_{r_e}^{r_2} \frac{dr}{[E' - U(r)]^{1/2}} \right\}. \quad (4.3)$$

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

$$\begin{aligned} \frac{dv'}{dE'} &= \left( \frac{1}{2\pi\beta} \right) \left\{ \int_{E'}^0 \frac{1}{[E' - u]^{1/2}} \frac{dr_1(u)}{du} du + \int_0^{E'} \frac{1}{[E' - u]^{1/2}} \frac{dr_2(u)}{du} du \right\} \\ &= \left( \frac{1}{2\pi\beta} \right) \int_0^{E'} \left( \frac{dr_2(u)}{du} - \frac{dr_1(u)}{du} \right) \frac{du}{[E' - u]^{1/2}}. \end{aligned} \quad (4.4)$$

Multiplicando os dois lados na equação (4.4) por  $dE'/[E - E']^{1/2}$  e integrando  $E'$  de 0 a  $E$  temos

$$\begin{aligned} \int_0^E \frac{(dv'/dE') dE'}{[E - E']^{1/2}} &= \int_{v_{min}}^{v(E)} \frac{dv'}{[E(v) - E(v')]^{1/2}} \\ &= \left( \frac{1}{2\pi\beta} \right) \int_0^E dE' \left\{ \int_0^{E'} \left( \frac{dr_2}{du} - \frac{dr_1}{du} \right) \frac{du}{[(E - E')(E' - u)]^{1/2}} \right\} \\ &= \left( \frac{1}{2\pi\beta} \right) \int_0^E du \left\{ \left( \frac{dr_2}{du} - \frac{dr_1}{du} \right) \int_u^E \frac{dE'}{[(E - E')(E' - u)]^{1/2}} \right\} \end{aligned} \quad (4.5)$$

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

$$\int_b^a \frac{dx}{[(b-x)(x-a)]^{1/2}} = \pi, \quad (4.6)$$

na equação (4.5) obtemos

$$\begin{aligned} \int_{v_{min}}^{v(E)} \frac{dv'}{[E(v) - E(v')]^{1/2}} &= \left( \frac{1}{2\beta} \right) \left\{ \int_0^E \frac{dr_2(u)}{du} du - \int_0^E \frac{dr_1(u)}{du} du \right\} \\ &= \left( \frac{1}{2\beta} \right) \left\{ \int_{r_e}^{r_2(E)} dr - \int_{r_e}^{r_1(E)} dr \right\} \\ &= \left( \frac{1}{2\beta} \right) [r_2(E(v)) - r_1(E(v))], \end{aligned} \quad (4.7)$$

onde obtem-se a primeira expressão RKR

$$r_1(v) - r_2(v) = 2\beta \int_{v_{min}}^v \frac{dv'}{[E(v) - E(v')]^{1/2}}. \quad (4.8)$$

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

$$U_J(r) = U(r) + \frac{J(J+1)\beta^2}{r^2}, \quad (4.9)$$

onde  $J$  é o número quântico rotacional. Neste caso os níveis de energia dependem dos números quânticos vibracional  $v$  e rotacional  $J$ , a equação (4.1) pode ser reescrita da seguinte maneira

$$\left( v(E, J) + \frac{1}{2} \right) = \left( \frac{1}{\pi\beta} \right) \int_{r_1}^{r_2} dr \left[ E - U(r) - \frac{J(J+1)\beta^2}{r^2} \right]^{1/2}. \quad (4.10)$$

Derivando a equação (4.10) em relação a  $J(J+1)$  obtemos

$$\left( \frac{\partial v}{\partial [J(J+1)]} \right)_E = \left( \frac{\partial E}{\partial [J(J+1)]} \right)_v \left( \frac{\partial v}{\partial E} \right)_J = - \left( \frac{\beta}{2\pi} \right) \int_{r_1}^{r_2} \frac{dr}{r^2 [E - U_J(r)]^{1/2}}. \quad (4.11)$$

Sabe-se que podemos expressar a constante rotacional inercial como

$$B_v \equiv \frac{\partial E}{\partial [J(J+1)]} \Big|_{J=0}. \quad (4.12)$$

Assim para o caso de  $J = 0$  a equação (4.11) se torna

$$B_v \frac{dv}{dE} = - \left( \frac{\beta}{2\pi} \right) \int_{r_1}^{r_2} \frac{dr}{r^2 [E - U(r)]^{1/2}}, \quad (4.13)$$

onde a derivada parcial foi substituída pela integral exata já que neste caso  $J$  é fixo. Aplicando-se o mesmo procedimento da equação (4.2) obtém-se então a segunda equação de primeira ordem RKR

$$\frac{1}{r_1(v)} - \frac{1}{r_2(v)} = \frac{2}{\beta} \int_{v_{min}}^v dv' \frac{B_{v'}}{[E(v) - E(v')]^{1/2}}. \quad (4.14)$$

Assim as equações (4.8) e (4.14) são as equações RKR de primeira ordem utilizadas para determinar  $r_1$  e  $r_2$  como função do número quântico vibracional visto que  $E(v)$  e  $B_v$  podem ser determinados diretamente pelas constantes espectroscópicas.

O cálculo do potencial RKR foi feito utilizando o programa RKR1 de Leroy [43]. As curvas de energia potenciais encontradas para os estados  $X^1\Sigma^+$  e  $A^1\Sigma^+$  pelo procedimento RKR estão ilustradas na figura (4.2). Nesta figura estão ilustrados também as curvas teóricas de energias potencial para os estados  $^3\Pi$  e  $^3\Sigma^+$  obtidos por Schmidt-Mink [20].

### 4.3 Determinação do Momento de Transição Dipolar Eletrônico $\mu_{ij}(r)$

Em uma primeira aproximação mostramos, no capítulo 2, que o momento de transição dipolar eletrônico entre dois estados pode ser considerado constante em relação a distância internuclear, logo a distribuição das intensidades pode ser prevista pelos fatores de Franck-Condon  $q_{v'v''}$  [24, 26, 27], representado na equação (2.93). Para se calcular o momento de transição dipolar eletrônico nesta aproximação, para o caso das transições rovibracionais entre os estados eletrônicos  $A^1\Sigma^+$  e  $X^1\Sigma^+$  da molécula NaLi, é necessário o cálculo das funções de onda rovibracionais dos estados eletrônicos envolvidos. Tendo em vista que já possuímos a curva de energia potencial para ambos estados eletrônicos (figura 4.2) basta solucionar a equação de Schrödinger radial

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + U^J(r) \right] \psi_{vJ}(r) = E_{vJ} \psi_{vJ}(r), \quad (4.15)$$

sendo  $U^J$  a função de potencial efetivo da molécula

$$U^J(r) = U_{BO} + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} [J(J+1) - \Lambda^2], \quad (4.16)$$

onde  $\mu$  é a massa reduzida da molécula, o potencial  $U_{BO}$  é o potencial baseado na aproximação de Born Oppenheimer desprezando a parte rotacional e  $\Lambda$  é a projeção do momento angular orbital no eixo internuclear. Para obter as autofunções da

equação de Schrödinger foi utilizado um pacote numérico desenvolvido por Robert Leroy [44].

De posse das funções de onda rovibracionais podemos calcular o fator de Franck-Condon [24, 26, 27] para cada transição e comparar com a distribuição das intensidades segundo o número quântico vibracional  $v''$ . Esta comparação está ilustrada nas figuras 4.3 e 4.4, para as seguintes transições ( $v' = 8, J' = 20 \rightarrow v'', J'' = 19, 21$ ), ( $v' = 12, J' = 31 \rightarrow v'', J'' = 30, 32$ ), ( $v' = 13, J' = 39 \rightarrow v'', J'' = 38, 40$ ), ( $v' = 19, J' = 23 \rightarrow v'', J'' = 22, 24$ ) e ( $v' = 23, J' = 36 \rightarrow v'', J'' = 35, 37$ ), onde (') refere-se ao estado eletrônico  $A^1\Sigma^+$  e (") ao estado eletrônico  $X^1\Sigma^+$ . Assim, constatamos que o fator de Franck-Condon não prevê corretamente a distribuição de intensidades. Logo não podemos considerar que o momento de transição dipolar eletrônico seja constante em relação a variação da distância internuclear.

Uma das características entre transições eletrônicas  $\Sigma - \Sigma$  é a de apresentar em seu espectro ramos P e R, sendo as ramos P as intensidades de emissão referentes as transições entre os níveis rotacionais  $J' \rightarrow J'' = J' + 1$  e ramos R as intensidades referentes a transições entre os níveis rotacionais  $J' \rightarrow J'' = J' - 1$ . Para determinar o momento de transição dipolar eletrônico foram utilizadas as intensidades das duas ramos, os estados rovibracionais utilizados foram ( $v' = 8, J' = 20$ )  $\rightarrow$  ( $v'', J'' = 19, 21$ ), ( $v' = 12, J' = 31$ )  $\rightarrow$  ( $v'', J'' = 30$  e  $32$ ), ( $v' = 13, J' = 39$ )  $\rightarrow$  ( $v'', J'' = 38$  e  $40$ ), ( $v' = 19, J' = 23$ )  $\rightarrow$  ( $v'', J'' = 22$  e  $24$ ) e ( $v' = 23, J' = 36$ )  $\rightarrow$  ( $v'', J'' = 35$  e  $37$ ).

### 4.3.1 Cálculo do momento de transição dipolar eletrônico a partir de dados experimentais

Neste trabalho como não possuímos os valores absolutos das intensidades, não é possível obter os valores absolutos do momento de transição dipolar eletrônico  $\mu_{ij}(r)$ , mas podemos sim determinar sua variação em função da distância internuclear. Primeiramente sabemos que a intensidade fluorescente de emissão pode ser escrita da seguinte maneira

$$I_{ij}^{v'J'v''J''} = \frac{64c\pi^4}{3} N_{v'J'} S_{J'J''} \left( \nu_{ij}^{v'J'v''J''} \right)^4 \left( \mu_{ij}^{v'J'v''J''} \right)^2, \quad (4.17)$$

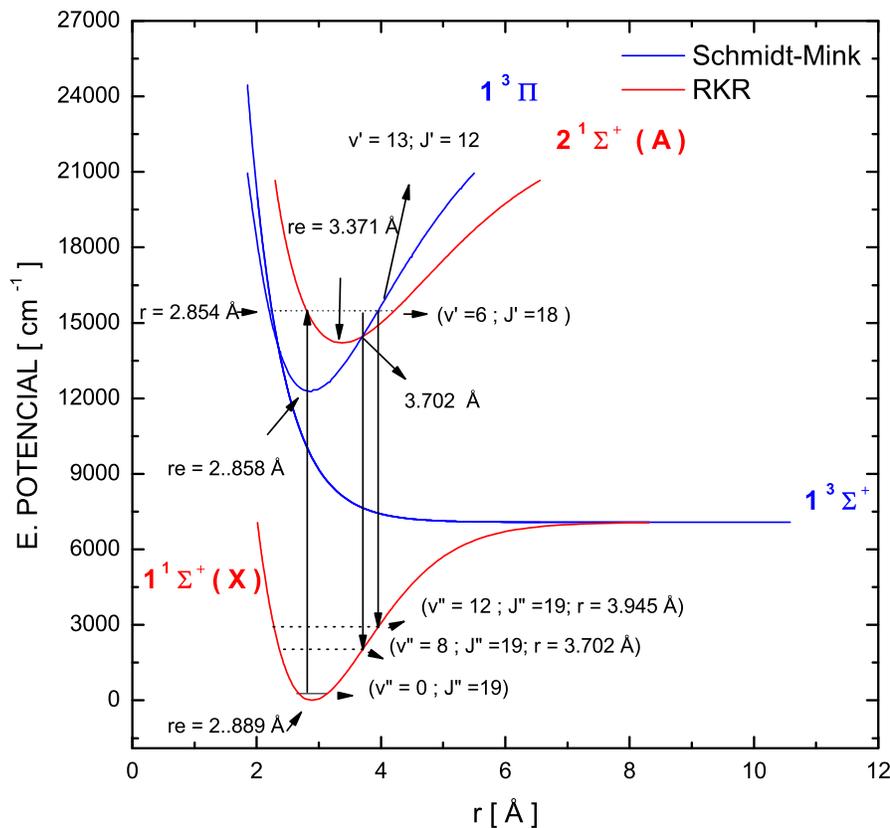


Figura 4.2: Curva de energia potencial para os estados eletrônicos  $X(1)^1\Sigma^+$  e  $A(2)^1\Sigma^+$  obtidos neste trabalho e para os estados eletrônicos  $(1)^3\Sigma^+$ ,  $(2)^3\Pi^+$  obtidos por Schmidt-Mink.

onde  $\nu_{ij}^{v'J'v''J''}$  é o número de onda em  $cm^{-1}$  correspondente a transição rovibracional entre os níveis  $(v', J')$  do estado eletrônico  $A^1\Sigma^+$  e  $(v'', J'')$  do estado eletrônico  $X^1\Sigma^+$ ,  $N_{v'J'}$  a população do estado rovibracional  $(v', J')$  do estado eletrônico  $A^1\Sigma^+$  e  $S_{J'J''}$  é o fator de Hönl-London que pode assumir os seguintes valores:

$$S_{J'J''} = \begin{cases} J' + 1, & \text{para rama P} \\ J', & \text{para rama R} \end{cases} \quad (4.18)$$

O momento de transição é dado pela seguinte relação

$$\mu_{ij}^{v'J'v''J''} = \langle v'_{J'} | \mu_{ij}(r) | v''_{J''} \rangle, \quad (4.19)$$

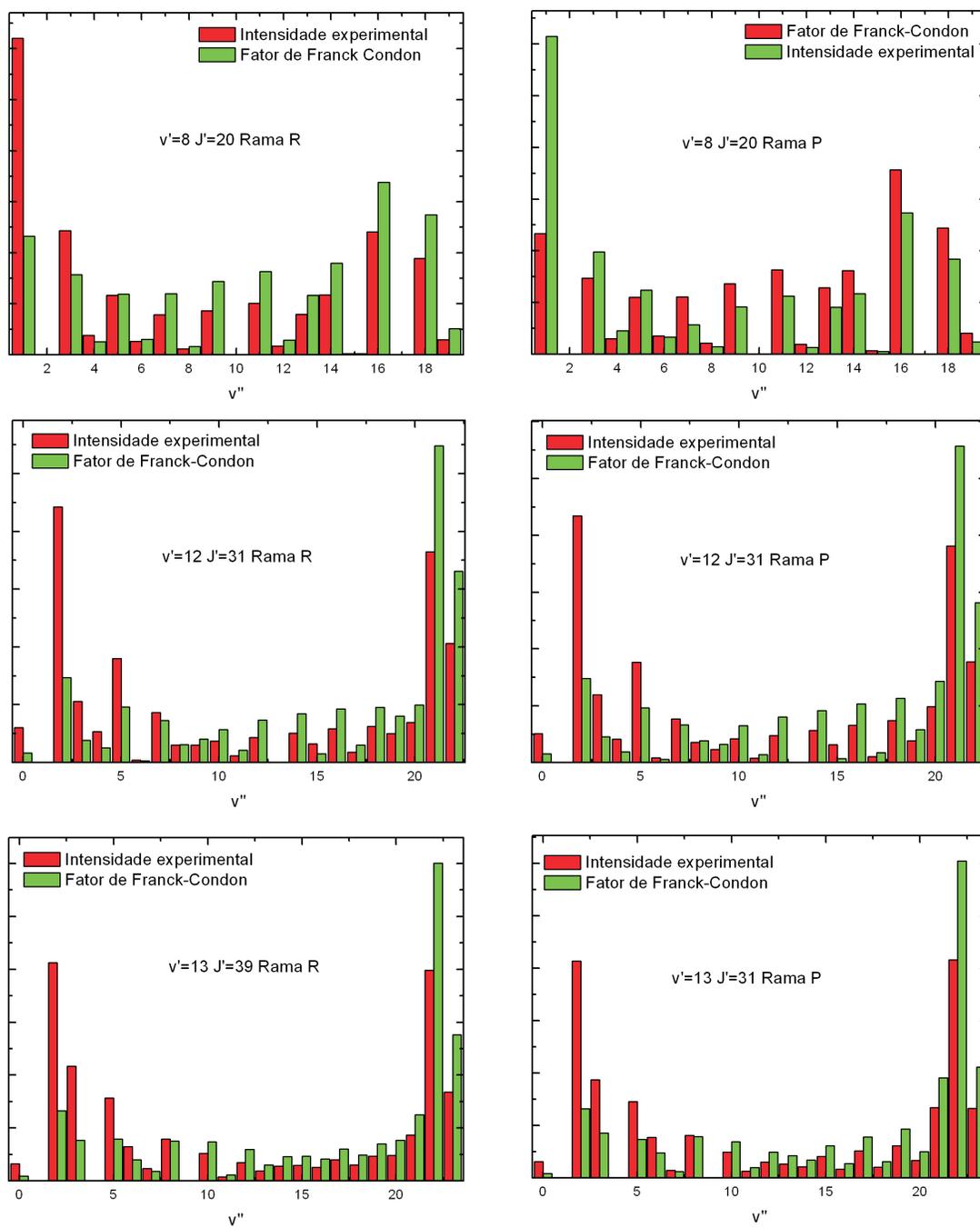


Figura 4.3: Franck-Condon versus Intensidade experimental das ramas  $R$  e  $P$  para  $(v' = 8, J' = 20)$ ,  $(v' = 12, J' = 31)$  e  $(v' = 13, J' = 39)$ .

onde  $\mu_{ij}(r)$  é o momento de transição dipolar elétrico dado por

$$\mu_{ij}(r) = \langle \psi_i | \boldsymbol{\mu}_e(r) | \psi_j \rangle, \quad (4.20)$$

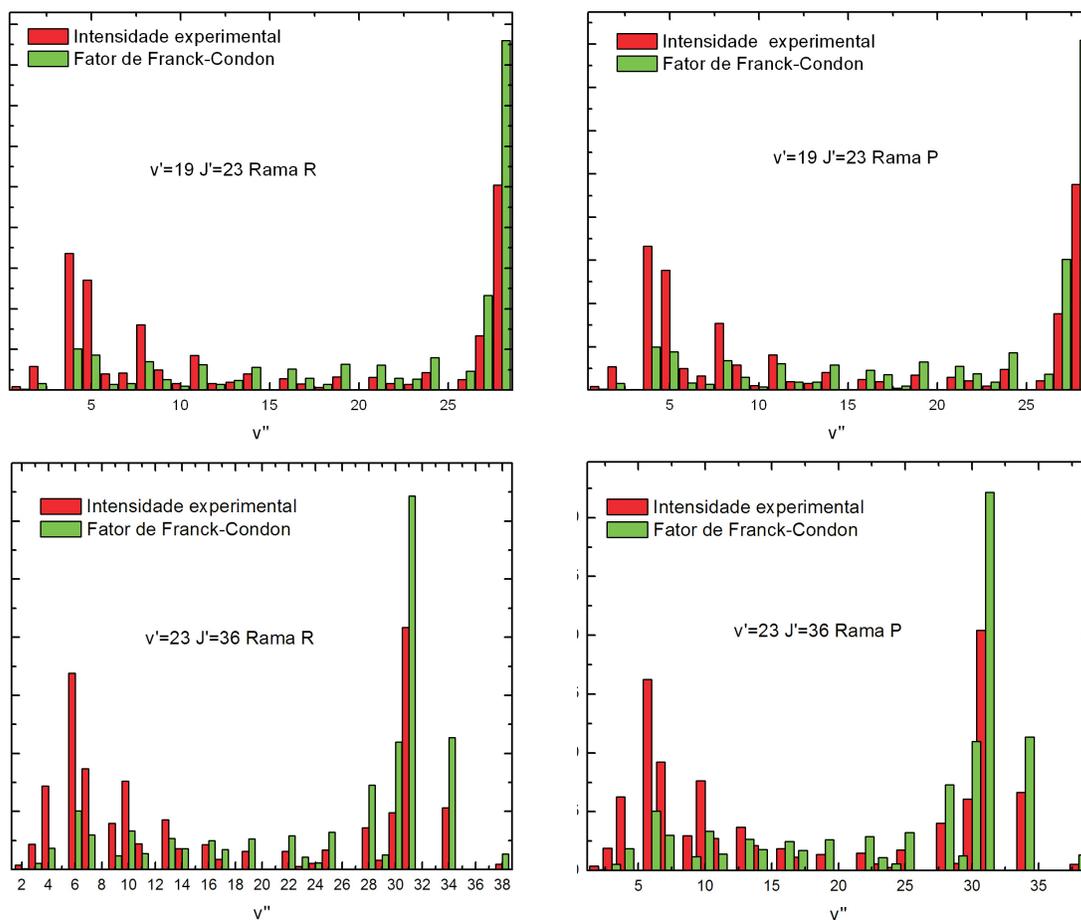


Figura 4.4: Franck-Condon versus Intensidade experimental das ramas  $R$  e  $P$  para  $(v' = 19, J' = 23)$  e  $(v' = 23, J' = 36)$ .

onde  $\psi_i$  e  $\psi_j$  representam as funções de onda eletrônicas dos estados  $A^1\Sigma^+$  e  $X^1\Sigma^+$  e  $\mu_e$  é o operador momento de dipolo elétrico.

Espera-se que a curva do momento de transição dipolar eletrônico possua um perfil de uma função suave, não possuindo picos, assim podemos então considerar que o momento de transição dipolar eletrônico  $\mu_{ij}(r)$  possa ser expresso por uma expansão polinomial:

$$\mu_{ij}(r) = \sum_{k=0}^N a_k r^k. \quad (4.21)$$

Logo substituindo a equação (4.21) na equação (4.19) obtemos

$$\begin{aligned}\mu_{ij}^{v'J'v''J''} &= \sum_{k=0}^N a_k \langle v'_{J'} | r^k | v''_{J''} \rangle \\ &= \langle v'_{J'} | v''_{J''} \rangle \sum_{k=0}^N a_k \frac{\langle v'_{J'} | r^k | v''_{J''} \rangle}{\langle v'_{J'} | v''_{J''} \rangle},\end{aligned}\quad (4.22)$$

onde  $a_k$  são os coeficientes da expansão, enquanto as funções de onda  $|v_J\rangle = \psi_{v,J}$  são as autofunções da equação de Schrödinger radial (4.15).

Voltando a análise da equação (4.17), se substituirmos a equação (4.22) nela obtemos a seguinte relação

$$I_{ij}^{v'J'v''J''} = \frac{64c\pi^4}{3} N_{v'J'} S_{J'J''} \left( \nu_{ij}^{v'J'v''J''} \right)^4 \left| \langle v'_{J'} | v''_{J''} \rangle \right|^2 \left| \sum_{k=0}^N a_k \frac{\langle v'_{J'} | r^k | v''_{J''} \rangle}{\langle v'_{J'} | v''_{J''} \rangle} \right|^2. \quad (4.23)$$

Rearrmando a equação (4.23) obtem-se que

$$\left| \sum_{k=0}^N a_k \frac{\langle v'_{J'} | r^k | v''_{J''} \rangle}{\langle v'_{J'} | v''_{J''} \rangle} \right| = \left( \frac{3I_{ij}^{v'J'v''J''}}{64c\pi^4 N_{v'J'} S_{J'J''} \left( \nu_{ij}^{v'J'v''J''} \right)^4 \left| \langle v'_{J'} | v''_{J''} \rangle \right|^2} \right)^{1/2}, \quad (4.24)$$

onde será analisado o comportamento do módulo de  $\mu_{ij}(r)$ . Existem duas maneiras de determinar os coeficientes  $a_k$ , uma delas é a utilização da aproximação r-centróide [45, 46], já apresentada no capítulo 2, que implica em considerar

$$\frac{\langle v'_{J'} | r^k | v''_{J''} \rangle}{\langle v'_{J'} | v''_{J''} \rangle} \approx \left( \frac{\langle v'_{J'} | r | v''_{J''} \rangle}{\langle v'_{J'} | v''_{J''} \rangle} \right)^k = (\bar{r}_{v'J'v''J''})^k. \quad (4.25)$$

Assim com a utilização desta aproximação obtemos a seguinte relação para o momento de transição dipolar eletrônico nos valores em que  $r = \bar{r}_{v'J'v''J''}$

$$\begin{aligned}\mu_{ij}(\bar{r}_{v'J'v''J''}) &= a_0 + a_1 \bar{r}_{v'J'v''J''} + a_2 \bar{r}_{v'J'v''J''}^2 + \dots \\ &= \left( \frac{3I_{ij}^{v'J'v''J''}}{64c\pi^4 N_{v'J'} S_{J'J''} \left( \nu_{ij}^{v'J'v''J''} \right)^4 \left| \langle v'_{J'} | v''_{J''} \rangle \right|^2} \right)^{1/2}.\end{aligned}\quad (4.26)$$

Para obtenção de  $\mu_{ij}$  a partir da aproximação r-centróide é necessário o conhecimento das funções de onda rovibracionais dos estados eletrônicos envolvidos, pois para determinar  $\mu_{ij}(\bar{r}_{v'J'v''J''})$  é preciso antes determinar o r-centróide  $(\bar{r}_{v'J'v''J''})$  e os fatores de Franck-Condon  $q_{v'J'v''J''}$  que dependem das funções de onda rovibracionais. Essa dependência pode ser verificada nas equações (2.93) e (4.25).

Uma solução mais precisa seria calcular os coeficientes diretamente da equação (4.24), ou seja, solucionar um sistema matricial  $A_{m \times k+1} \cdot x_{k+1} = b_m$ , onde  $A_{m \times k+1}$  é uma matriz de dimensão  $m \times k + 1$ , sendo  $m$  relacionado com o número quântico vibracional  $v''$  e  $k$  está relacionado com o grau do polinômio escolhido. Os elementos da matriz  $A_{m \times k+1}$  são as integrais que multiplicam os coeficientes da expansão polinomial na equação (4.24) e estes coeficientes são os elementos do vetor  $x_{k+1}$ , o lado direito desta equação são os elementos do vetor  $b_m$ , como ilustrado abaixo

$$A_{m \times k+1} = \begin{pmatrix} 1 & \frac{\int \psi_{v',J'} r \psi_{v'',J''} dr}{\int \psi_{v',J'} \psi_{v'',J''} dr} & \dots & \frac{\int \psi_{v',J'} r^k \psi_{v'',J''} dr}{\int \psi_{v',J'} \psi_{v'',J''} dr} \\ 1 & \frac{\int \psi_{v',J'} r \psi_{v'',J''=1} dr}{\int \psi_{v',J'} \psi_{v'',J''=1} dr} & \dots & \frac{\int \psi_{v',J'} r^k \psi_{v'',J''=1} dr}{\int \psi_{v',J'} \psi_{v'',J''=1} dr} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & \frac{\int \psi_{v',J'} r \psi_{v'',J''} dr}{\int \psi_{v',J'} \psi_{v'',J''} dr} & \dots & \frac{\int \psi_{v',J'} r^k \psi_{v'',J''} dr}{\int \psi_{v',J'} \psi_{v'',J''} dr} \end{pmatrix}, \quad (4.27)$$

$$x_{k+1} = \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ \vdots \\ a_k \end{pmatrix}, \quad b_m = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{3I_{ij}^{v',J',v'',J''}}{64\pi^4 N_{v',J'} S_{J',J''} (\nu_{ij}^{v',J',v'',J''})^4} |\int \psi_{v',J'} \psi_{v'',J''} dr|^2} \\ \vdots \\ \sqrt{\frac{3I_{ij}^{v',J',v'',J''}}{64\pi^4 N_{v',J'} S_{J',J''} (\nu_{ij}^{v',J',v'',J''})^4} |\int \psi_{v',J'} \psi_{v'',J''} dr|^2} \end{pmatrix}. \quad (4.28)$$

## 4.4 Resultados

### 4.4.1 R-centróide

Como já mencionado antes, conhecendo as autofunções podemos calcular o momento de transição dipolar eletrônico com a utilização da aproximação r-centróide, pois é possível calcular  $\bar{r}_{v',J',v'',J''}$  e o fator de Franck-Condon. Conhecendo as intensidades das transições e uma vez calculado o r-centróide ( $\bar{r}_{v',J',v'',J''}$ ) e o fator de Franck-Condon ( $q_{v',J',v'',J''}$ ), constrói-se um gráfico com os valores encontrados para

$\mu_{ij}(\bar{r}_{v'J'v''J''})$  obtidos a partir da solução da equação (4.26) versus os valores encontrados de  $\bar{r}_{v'J'v''J''}$  para diferentes valores de  $v''$ .

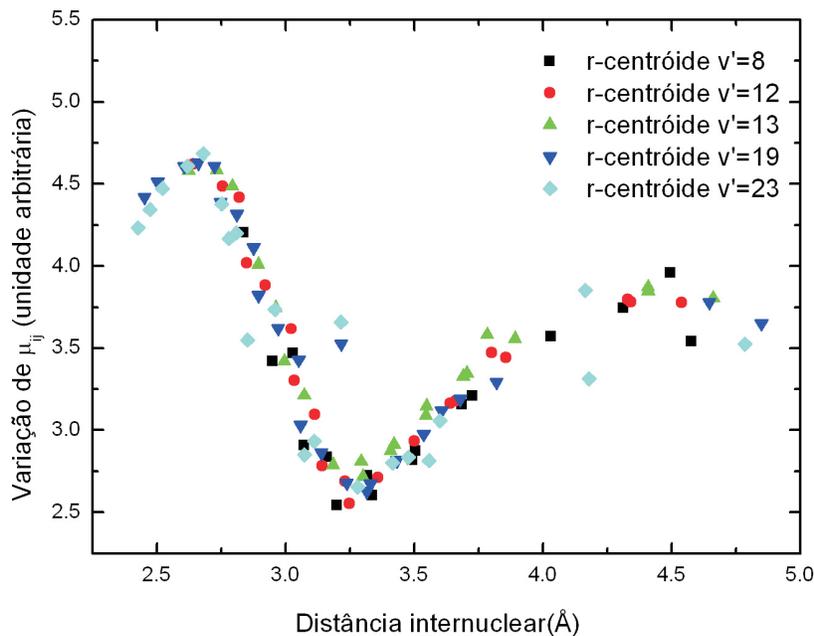


Figura 4.5: Curva do momento de transição dipolar eletrônico  $\mu_{ij}$  obtida a partir da aproximação de r-centróide utilizando  $v'=8,12,13,19,23$ .

Devido ao fato dos valores de  $N_{v'J'}$  dependerem dos valores de  $v'$  e  $J'$ , não é possível comparar os resultados do momento de transição dipolar eletrônico para diferentes valores de  $(v', J')$  em uma mesma escala, pois eles diferem entre si por um fator multiplicativo. Todavia, como este trabalho está focado no comportamento do momento de transição dipolar eletrônico em relação a variação da distância internuclear, é interessante que possamos analisar os resultados obtidos a partir de todos os valores de  $v'$  em uma mesma escala, de forma a podermos fazer uma melhor análise. Para colocarmos todos em uma mesma escala, escolhemos arbitrariamente o momento de transição dipolar eletrônico encontrado utilizando as transições rovibracionais  $(v' = 12, J' = 31 \rightarrow v'', J'' = 30)$  como referência e encontramos os fatores multiplicativos que colocassem todos os resultados de  $\mu_{ij}$  dos diferentes valores de  $v'$  e  $J'$  na mesma escala dos resultados encontrados pela utilização das intensidades das transições rovibracionais  $(v' = 12, J' = 31) \rightarrow$

( $v'', J'' = 30$ ). Apesar desse procedimento não ser muito preciso, foi o suficiente para verificar que há uma boa concordância entre o perfil da curva do momento de transição eletrônica dipolar eletrônico de todos os valores de  $v'$ , como podemos verificar na figura 4.5, onde estão ilustrados o momento de transição dipolar eletrônico obtido pela aproximação de r-centróide a partir das transições rovibracionais ( $v' = 8, J' = 20$ )  $\rightarrow$  ( $v'', J'' = 19$ ), ( $v' = 12, J' = 31$ )  $\rightarrow$  ( $v'', J'' = 30$ ), ( $v' = 13, J' = 36$ )  $\rightarrow$  ( $v'', J'' = 35$ ), ( $v' = 19, J' = 23$ )  $\rightarrow$  ( $v'', J'' = 22$ ) e ( $v' = 23, J' = 39$ )  $\rightarrow$  ( $v'', J'' = 38$ ).

A concordância entre os momentos de transição dipolar eletrônico obtidos a partir de transições com diferentes valores de  $v'$  é um bom indicativo de que a aproximação r-centróide é válida. Para termos certeza de sua validade, optamos por fazer alguns testes de validação, um deles o proposto por C. Noda e R. Zare [46], no qual é analisado a validade da aproximação r-centróide pela relação entre o r-centróide e o ponto de transição clássica. Para melhor entendermos, devemos introduzir a diferença de potencial de Mulliken [47], que é definida como

$$U_M(r) = U''(r) + E_{v'J'} - U'(r), \quad (4.29)$$

onde  $U'(r)$  e  $U''(r)$  são, respectivamente, as funções de energia potencial dos estados eletrônicos  $A^1\Sigma^+$  e  $X^1\Sigma^+$  e  $E_{v'J'}$  é a energia rovibracional do estado excitado. Definimos o ponto  $r^*$  pela condição de termos a diferença de energia potencial de Mulliken  $U_M(r^*)$  igual a energia rovibracional  $E(v''J'')$  do estado  $X^1\Sigma^+$ , ou seja,

$$\begin{aligned} E_{v''J''} &= U_M(r^*) \\ &= U''(r^*) + E_{v'J'} - U'(r^*). \end{aligned} \quad (4.30)$$

Rearrmando a equação (4.30) obtemos que

$$E_{v''J''} - U''(r^*) = E_{v'J'} - U'(r^*), \quad (4.31)$$

onde verificamos que a energia cinética,  $E_{vJ} - U(r)$ , é a mesma para os dois estados eletrônicos no ponto em que  $r = r^*$ . Assim, se a transição for considerada de forma clássica a mesma só ocorrerá em  $r = r^*$ . Define-se  $r^*$  como o ponto de transição

clássica, isto é, o ponto onde a transição vertical ocorre. A figura 4.6 mostra o ponto de transição clássica entre os estados rovibracionais ( $v' = 23, J' = 36 \rightarrow v'' = 10, J'' = 35$ ), onde verificamos que  $r^*$  é o ponto onde a curva de potencial de Mulliken  $U_M(r)$  e a reta da energia  $E_{v''J''}$  se interceptam.

Devido ao fato do r-centróide ser considerado o valor médio ponderado da distância internuclear durante a transição eletrônica,  $\bar{r}_{v'J',v''J''}$  deve estar de alguma forma associado a  $r^*$ . Para sabermos de que maneira se relacionam, consideraremos o elemento de matriz da diferença dos hamiltoniano rovibracionais  $H' - H''$  para os dois estados eletrônicos.

$$\langle v'_{J'} | H' - H'' | v''_{J''} \rangle = (E_{v'J'} - E_{v''J''}) \langle v'_{J'} | v''_{J''} \rangle, \quad (4.32)$$

como  $H = T + U(r)$ , onde  $T$  é o operador energia cinética, a equação (4.32) pode ser reescrita como

$$\begin{aligned} \langle v'_{J'} | H' - H'' | v''_{J''} \rangle &= \langle v'_{J'} | T' + U'(r) - T'' - U''(r) | v''_{J''} \rangle \\ &= \langle v'_{J'} | U'(r) - U''(r) | v''_{J''} \rangle, \end{aligned} \quad (4.33)$$

onde utilizamos o fato que o operador energia cinética  $T' = T''$  dos dois estados seja o mesmo. Considerando a aproximação de r-centróide (4.25) temos

$$\langle v'_{J'} | U'(r) - U''(r) | v''_{J''} \rangle = [U'(\bar{r}_{v'J',v''J''}) - U''(\bar{r}_{v'J',v''J''})] \langle v'_{J'} | v''_{J''} \rangle. \quad (4.34)$$

Utilizando as equações (4.32), (4.33) e (4.34) obtemos

$$E_{v'J'} - E_{v''J''} = U'(\bar{r}_{v'J',v''J''}) - U''(\bar{r}_{v'J',v''J''}), \quad (4.35)$$

onde comparando com a equação (4.31) verificamos que

$$\bar{r}_{v'J',v''J''} = r^*. \quad (4.36)$$

Conseqüentemente, o ponto de transição clássico  $r^*$  é igual ao r-centróide ( $\bar{r}_{v'J',v''J''}$ ) quando a aproximação de r-centróide é válida. Calculamos os pontos de transição clássica para as transições rovibracionais ( $v' = 23, J' = 36 \rightarrow v'', J'' = 35$  e 37)

e comparamos com os valores de  $r$ -centróide (tabela 4.2), verificamos que há uma boa concordância entre os resultados de  $r^*$  e  $\bar{r}_{v',J',v'',J''}$ , exceto para os casos em que  $v'' = 29, 30, 31, 34, 38$ . Isto deve-se a existência de dois valores do ponto de transição clássica  $r^*$  para cada valor de  $v''$ , ou seja, a curva de Mulliken para estas transições se intercepta em dois pontos pela reta  $E_{v'',J''}$  e segundo C. Noda e R. Zare, neste caso, a aproximação a ser utilizada seria a aproximação de  $r$ -centróide generalizada [46]. Mas neste trabalho nos limitaremos a análise da aproximação de  $r$ -centróide.

Com os resultados encontrados para  $r^*$  e  $\bar{r}_{v',J',v'',J''}$  ilustrados na tabela 4.2 constatamos que o perfil encontrado para o momento de transição dipolar eletrônico no intervalo de  $\bar{r}_{v',J',v'',J''} = 2.4 \text{ \AA}$  até  $4.3 \text{ \AA}$  é válida, assim o momento de transição eletrônico é bem representado neste intervalo para a aproximação  $r$ -centróide.

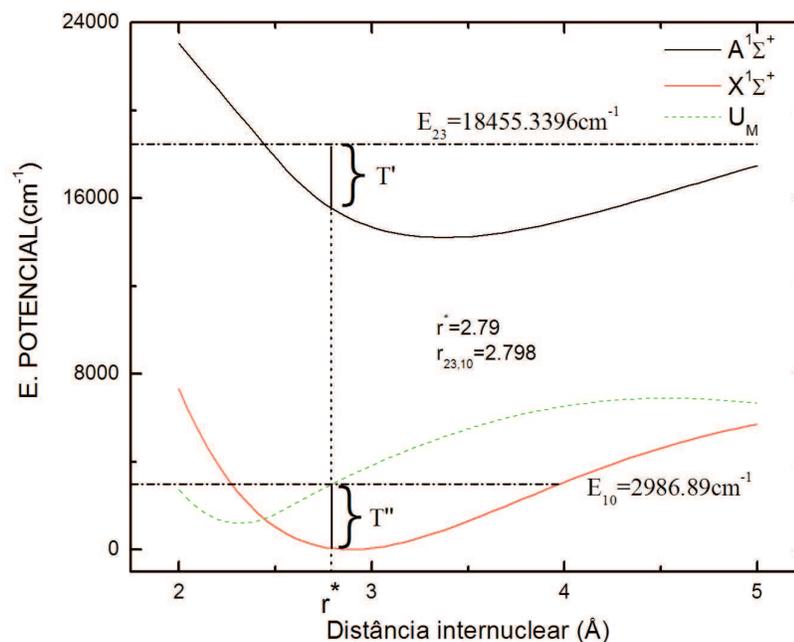


Figura 4.6: Curvas de energia potencial dos estados eletrônicos  $A^1\Sigma^+$  e  $X^1\Sigma^+$ , potencial de Mulliken para transição entre os estados rovibracionais  $v' = 23, J' = 36 \rightarrow v'' = 10, J'' = 35$ .

### 4.4.2 SVD

Uma maneira mais precisa de determinar a curva do momento de transição dipolar eletrônico é a solução direta da equação (4.24) pela utilização do *Singular Value Decomposition* [49]. As intensidades experimentais utilizadas foram as referentes as transições entre os estados rovibracionais ( $v' = 23$  e  $J' = 36 \rightarrow v'' = 0, \dots, 38$  e  $J'' = 35, 37$ ). De fato o melhor seria utilizar o maior número de dados possíveis, mas como já mencionado anteriormente, o valor de  $N_{v',J'}$  varia para diferentes valores  $v'$  e  $J'$ , logo a escolha do número quântico vibracional  $v' = 23$  foi feita por seu valor de  $\bar{r}_{v',J',v'',J''}$  possuir maior alcance da distância internuclear, ou seja, com base na média ponderada da distância internuclear  $r$ ,  $v' = 23$  é a que possui um maior intervalo.

Com base no resultado obtido pela aproximação de r-centróide conhecemos o comportamento da curva que representa o momento de transição em função da distância internuclear, assim esse resultado nos serviu como referência na escolha da ordem do polinômio na equação (4.24). Foram calculados as componentes da matriz  $A_{m \times k}$ , onde a matriz está representada na equação (4.27), utilizando polinômios até ordem 9 e foi verificado que nenhum resultado se ajustou apropriadamente a curva de  $\mu_{ij}$  obtida utilizando a aproximação r-centróide. Concluímos que isto ocorreu devido ao fato da curva  $\mu_{ij}(r)$  ser de difícil ajuste por uma função polinomial. Desta forma, preferimos então dividir nossos cálculos em dois intervalos de distância internuclear, na intenção de se obter um resultado mais preciso. Os resultados encontrados para  $\mu_{ij}$  nas duas regiões estão ilustrados na figura 4.7 representados pelos pontos quadrados pretos, a ordem utilizada para o polinômio nas duas regiões foi um polinômio de ordem 3. Nessa mesma figura está também representada o momento de transição dipolar eletrônico obtido pela aproximação r-centróide, onde podemos verificar a excelente concordância entre as duas soluções, o que nos confirma que o momento de transição eletrônico encontrado nesse trabalho é um resultado coerente, uma vez que o obtemos por dois diferentes procedimentos.

Para validar o momento de transição dipolar eletrônico encontrado nesse trabalho, o utilizamos para reproduzir a distribuição das intensidades experimentais em relação ao número quântico vibracional  $v''$ . Nas figuras (4.8) e (4.9) estão ilustradas

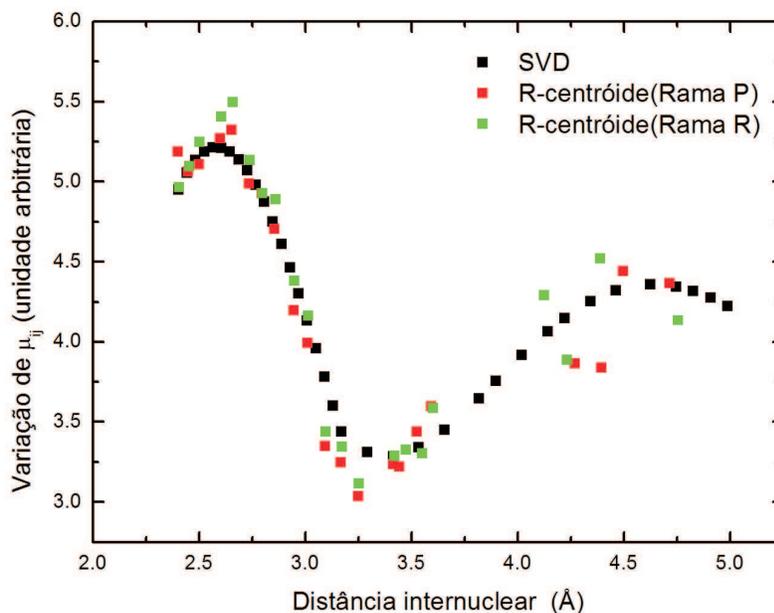


Figura 4.7: Variação do momento de transição dipolar eletrônico entre os estados  $X^1\Sigma^+$  e  $A^1\Sigma^+$  obtidos a partir da aproximação de r-centróide e a utilização de SVD.

a distribuição das intensidades experimentais e a distribuição das intensidades calculadas pela utilização do momento de transição dipolar eletrônico obtido nesse trabalho para as transições rovibracionais  $(v' = 8, J' = 20) \rightarrow (v'', J'' = 19, 21)$ ,  $(v' = 12, J' = 31) \rightarrow (v'', J'' = 30, 32)$ ,  $(v' = 13, J' = 39) \rightarrow (v'', J'' = 38, 40)$ ,  $(v' = 19, J' = 23) \rightarrow (v'', J'' = 22, 24)$  e  $(v' = 23, J' = 36) \rightarrow (v'', J'' = 35, 37)$ . Observando ambas as figuras podemos definitivamente validar os resultados encontrados neste trabalho, pois podemos verificar nestas figuras que as intensidades reproduzidas pela utilização do momento de transição obtido apresentam um erro muito pequeno em relação as intensidades experimentais observadas.

## 4.5 Comparação com resultados teóricos

Nesta seção compararemos os resultados encontrados pelo grupo teórico de física atômica e molecular da Universidade Federal da Bahia no qual o método perturbativo MCQDPT de segunda ordem foi utilizado para a obtenção das curvas de energia

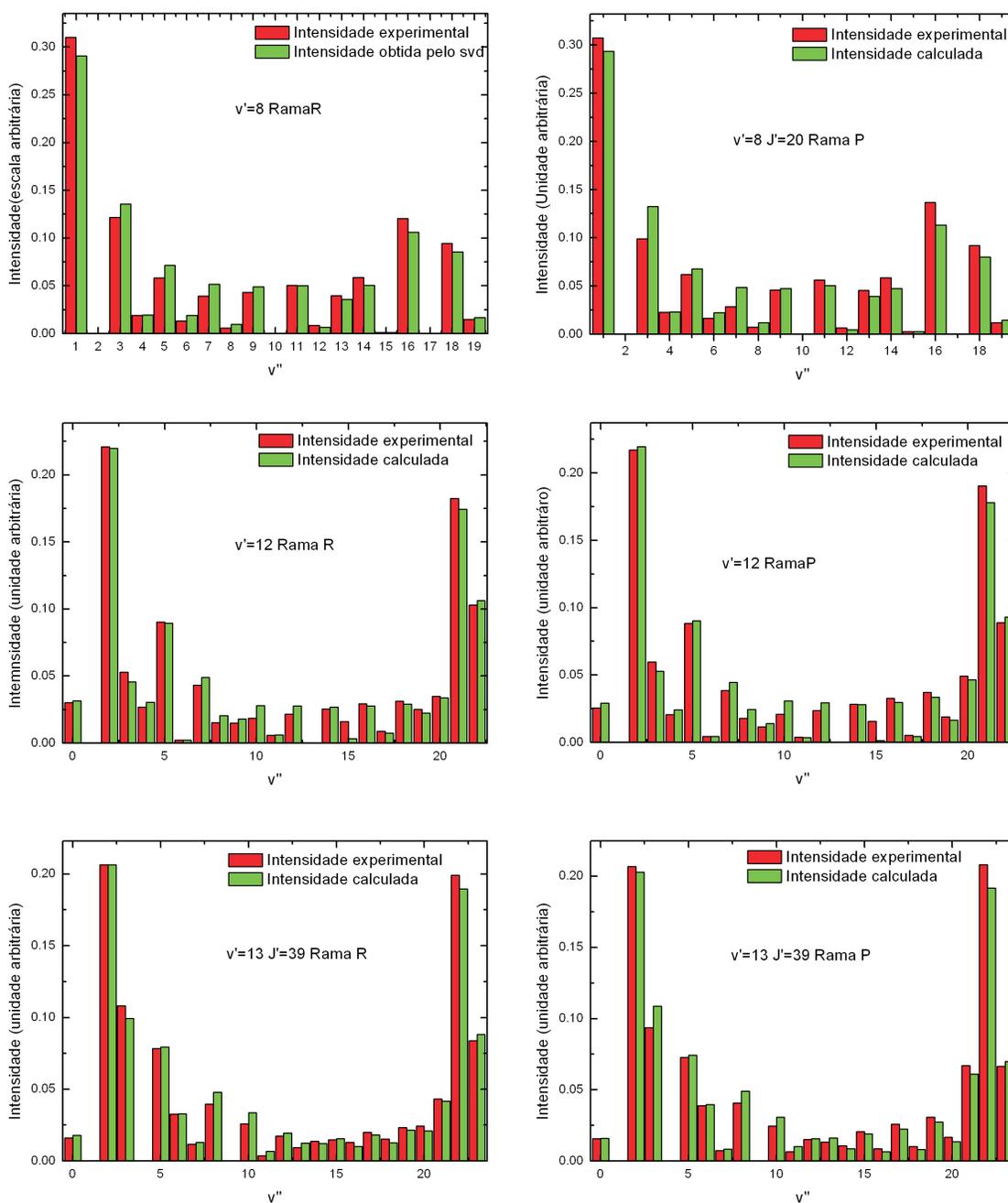


Figura 4.8: Distribuição das intensidades experimentais e calculadas em relação ao número quântico vibracional  $v''$  utilizando o momento de transição eletrônico obtido pela utilização do *Singular Value Decomposition* para as ramas  $P$  e  $R$  das transições rovibracionais envolvendo os estados vibracionais do estado excitado no qual  $v' = 8, 12$  e  $13$ .

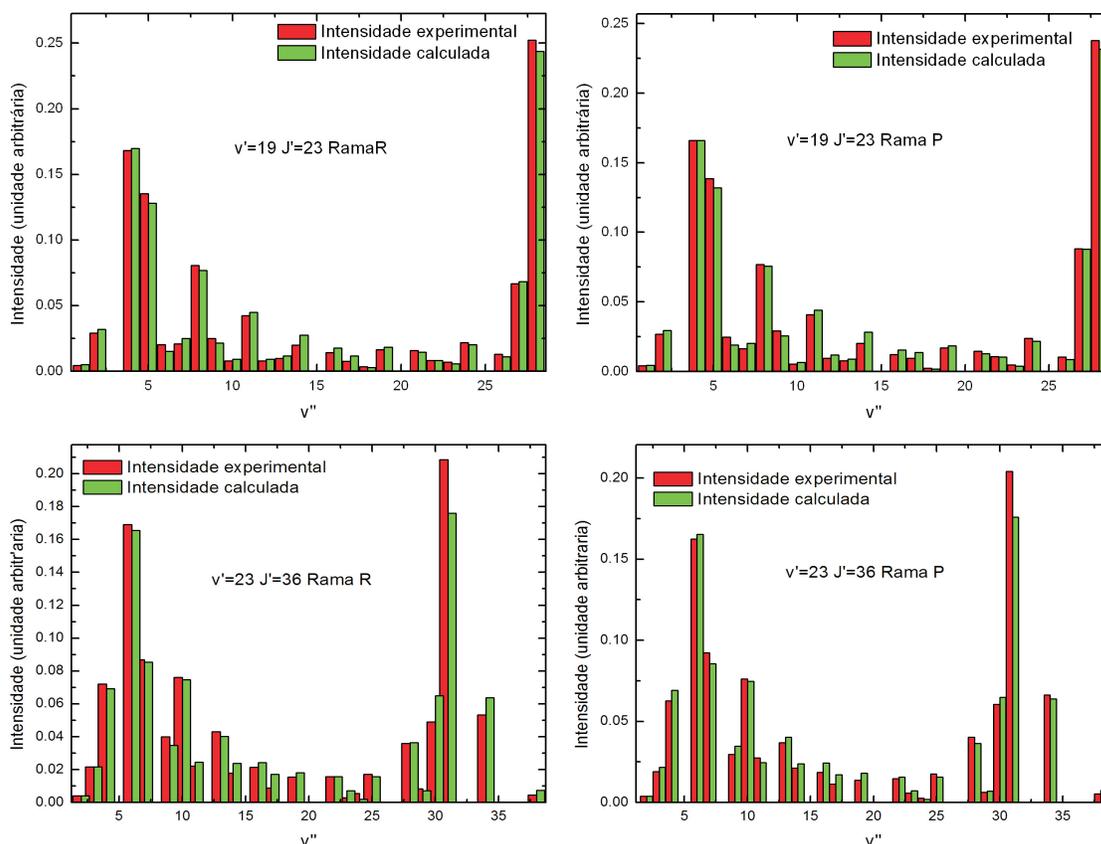


Figura 4.9: Distribuição das intensidades experimentais e calculadas em relação ao número quântico vibracional  $v''$  utilizando o momento de transição eletrônico obtido pela utilização do *Singular Value Decomposition* para as ramas *P* e *R* das transições rovibracionais envolvendo os estados vibracionais do estado excitado no qual  $v' = 19$  e 23.

potencial, onde as funções obtidas de um cálculo SA-CASSCF anterior são empregadas como funções de referência para a implementação do método. Estas funções de referência foram usadas no cálculo dos momento de transição dipolar eletrônico, que em seguida foi utilizado para a determinação dos coeficientes de Einstein de emissão espontânea e diferença de energia entre dois estados moleculares associados ao estado eletrônico excitado  $A^1\Sigma^+$  e o estado eletrônico fundamental  $X^1\Sigma^+$ , respectivamente. A partir destes resultados obtidos pelo grupo foram determinadas as intensidades de transição que são aqui comparadas.

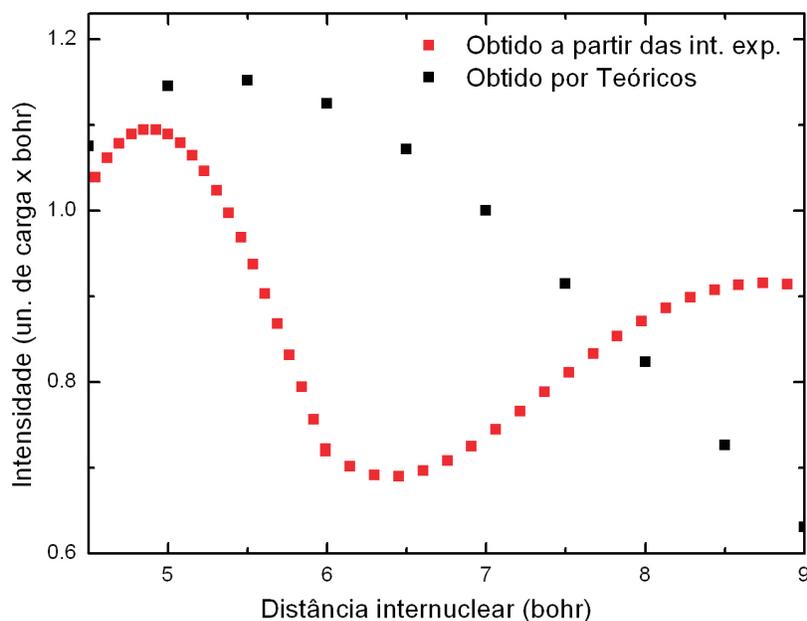


Figura 4.10: Momento transição dipolar eletrônico calculado a partir das intensidades experimentais versus calculado por teóricos.

Na figura 4.10 estão ilustradas a curva encontrada para o momento de transição dipolar eletrônico no presente trabalho usando SVD versus a obtida pelos teóricos, e podemos verificar que os resultados teóricos não coincidem com os resultados encontrados neste trabalho. Tentamos reproduzir as intensidades experimentais com o momento de transição dipolar eletrônico obtido pelo grupo teórico apresentado na figura 4.10, esta comparação está ilustrada nas figuras 4.11 e 4.12.

Pela análise da distribuição das intensidades obtidas a partir do momento de transição dipolar eletrônico determinados pelo grupo teórico e o encontrado neste trabalho, concluímos que as intensidades reproduzidas pelos teóricos, apesar de não levarem em conta nenhum tipo de perturbação, reproduzem razoavelmente a distribuição das intensidades em função do número quântico vibracional  $v''$  e verificamos também que as intensidades obtidas a partir da utilização do momento de transição eletrônico calculado no presente trabalho reproduzem com bastante exatidão a distribuição das intensidades experimentais. O fato dos resultados deste trabalho apresentarem uma melhor precisão na reprodução das intensidades ex-

perimentais é um indicativo de que o sistema sofre perturbações e que devemos considerá-las nos cálculos teóricos.

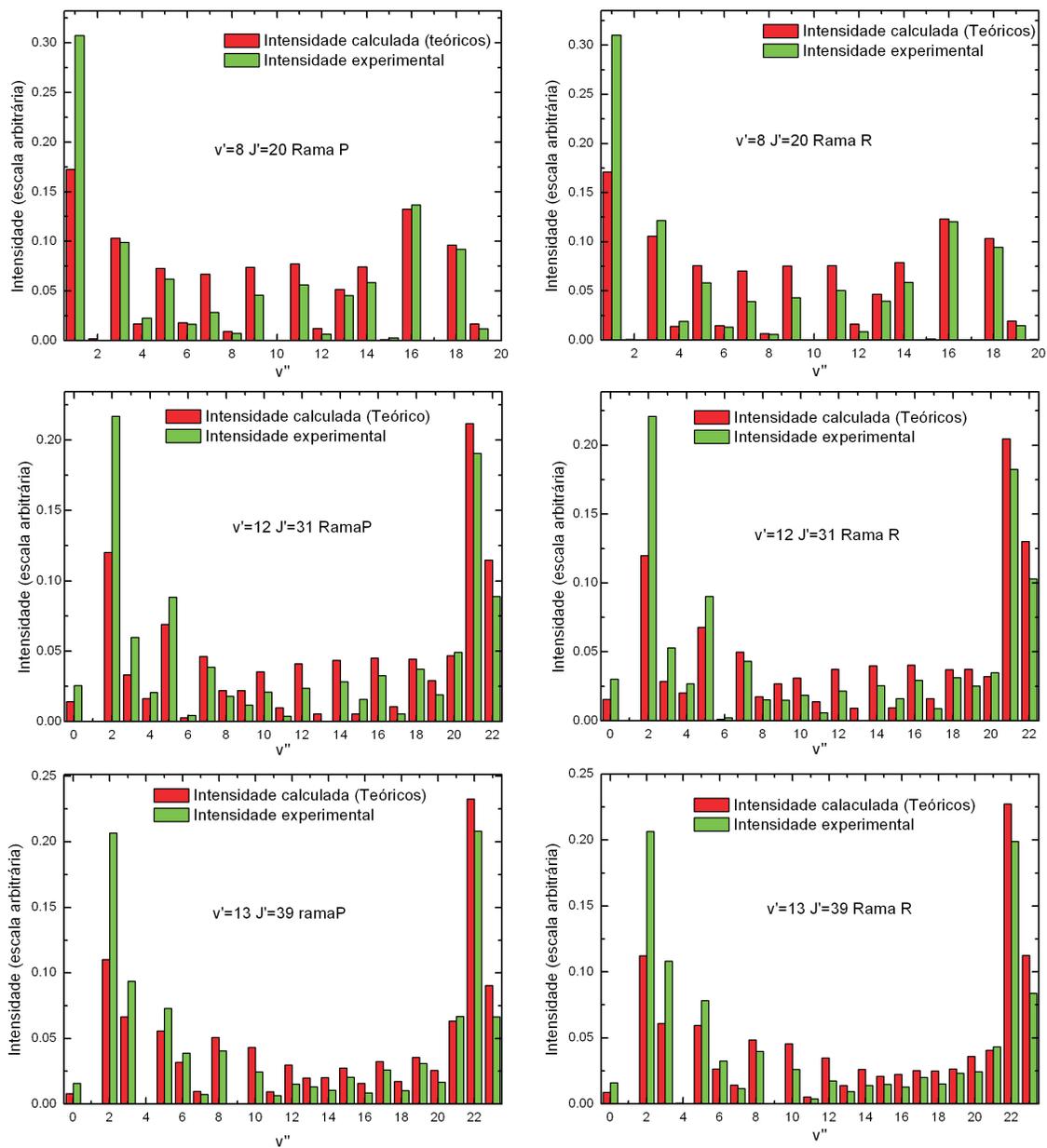


Figura 4.11: Comparação entre as intensidades experimentais versus as intensidades calculadas pela utilização do momento de transição eletrônico calculado por teóricos para  $v' = 8$ ,  $v' = 12$  e  $v' = 13$ .

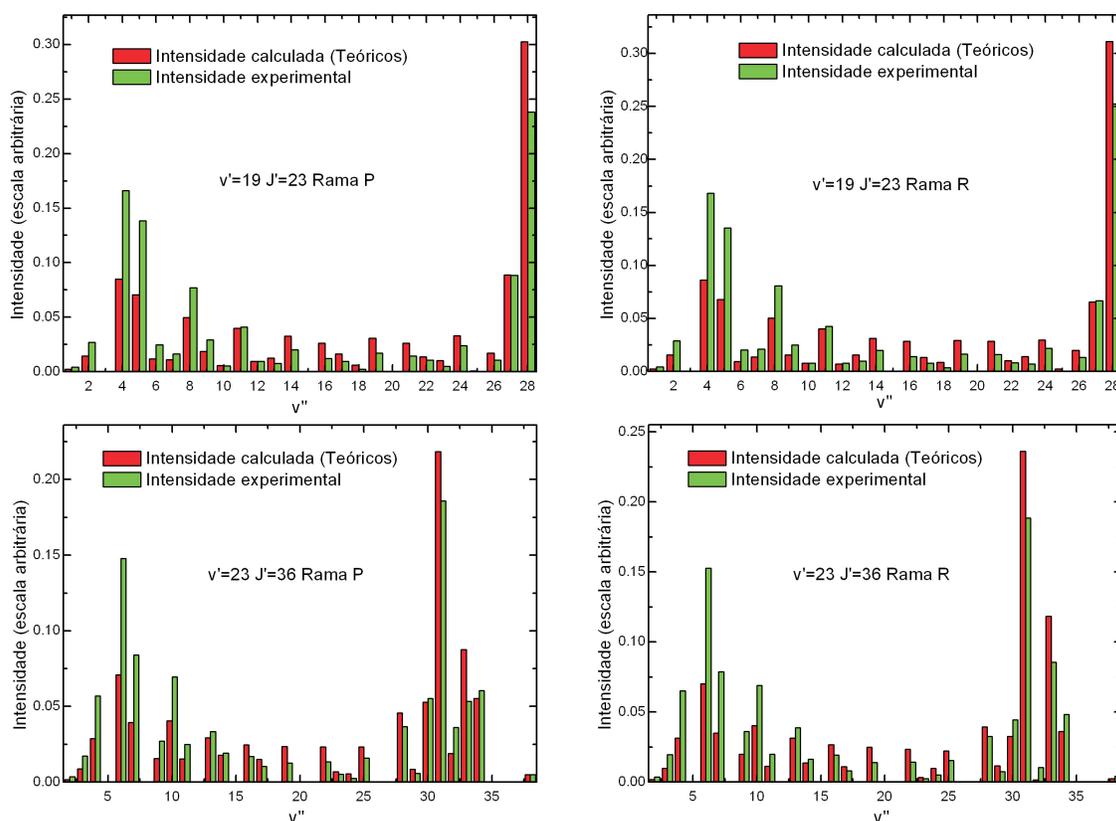


Figura 4.12: Comparação entre as intensidades experimentais versus as intensidades calculadas pela utilização do momento de transição eletrônico calculado por teóricos para  $v' = 19$  e  $v' = 23$ .

## 4.6 Conclusão

Foi calculado o momento de transição dipolar eletrônico por dois procedimentos diferentes e constatado que o momento de transição dipolar eletrônico é de fundamental importância na determinação das probabilidades de transição, sendo sua determinação necessária para a compreensão da distribuição de intensidades, uma vez que foi mostrado que o fator de Franck-Condon não a reproduz com precisão.

A determinação de  $\mu_{ij}(r)$  foi feita pela aproximação r-centróide e pela solução direta da equação (4.24) pela utilização do *Singular Value Decomposition* e verificou-se uma excelente concordância entre eles. Verificou-se também que com a utilização do momento de transição dipolar eletrônico encontrado neste trabalho pode-se reproduzir com excelente precisão a distribuição das intensidades experimentais em

relação ao número quântico vibracional  $v''$ .

Tabela 4.1: Constantes espectroscópicas dos estados  $X^1\Sigma^+$  e  $A^1\Sigma^+$  da molécula NaLi

i	j	$Y_{ij}(cm^{-1}) [X^1\Sigma^+]$	$Y_{ij}(cm^{-1}) [A^1\Sigma^+]$
1	0	$0.2564577125 \times 10^3$	188.0328
2	0	$-0.1580845559 \times 10^1$	-0.926
3	0	$-0.1412766424 \times 10^{-1}$	$0.208 \times 10^{-2}$
4	0	$0.1171473280 \times 10^{-2}$	$-0.39 \times 10^{-4}$
5	0	$-0.8917886748 \times 10^{-4}$	—
6	0	$0.3270248875 \times 10^{-5}$	—
7	0	$-0.4500752424 \times 10^{-7}$	—
8	0	$-0.9643387672 \times 10^{-9}$	—
9	0	$0.3069211266 \times 10^{-10}$	—
10	0	$0.7252211760 \times 10^{-12}$	—
11	0	$-0.4854608185 \times 10^{-13}$	—
12	0	$0.1025255632 \times 10^{-14}$	—
13	0	$-0.1090410512 \times 10^{-16}$	—
14	0	$0.5142022685 \times 10^{-19}$	—
0	1	0.3757851523	0.2759
1	1	$-0.3022078639 \times 10^{-2}$	$-0.2323 \times 10^{-2}$
2	1	$-0.6300758605 \times 10^{-4}$	$0.105 \times 10^{-4}$
3	1	$0.7730518910 \times 10^{-5}$	$-0.25 \times 10^{-6}$
4	1	$-0.7229416504 \times 10^{-6}$	—
5	1	$0.2653126012 \times 10^{-7}$	—
6	1	$0.2848666757 \times 10^{-9}$	—
7	1	$-0.5972530277 \times 10^{-10}$	—
8	1	$0.1578537000 \times 10^{-11}$	—
9	1	$0.9286623741 \times 10^{-14}$	—
10	1	$-0.5326452775 \times 10^{-15}$	—
11	1	$-0.3298356317 \times 10^{-16}$	—
12	1	$0.1646899433 \times 10^{-17}$	—
13	1	$-0.2659488234 \times 10^{-19}$	—
14	1	$0.1527331124 \times 10^{-21}$	—

Tabela 4.2: Valores dos pontos de transições clássicas  $r^*$  e r-centróide  $\bar{r}_{v'J'v''J''}$  para as ramas  $P$  e  $R$  para  $v' = 23$  e  $J' = 36$

$v''$	$r^*(R)$ (Å)	$\bar{r}_{v'J'v''J''}(R)$ (Å)	$r^*(P)$ (Å)	$\bar{r}_{v'J'v''J''}(P)$ (Å)
2	2.41	2.41	2.42	2.40
3	2.45	2.46	2.46	2.45
4	2.50	2.50	2.51	2.50
6	2.60	2.61	2.61	2.60
7	2.65	2.66	2.66	2.65
9	2.75	2.74	2.76	2.73
10	2.79	2.80	2.79	2.80
11	2.81	2.86	2.84	2.86
13	2.94	2.95	2.95	2.95
14	2.99	3.02	3.0	3.01
16	3.09	3.10	3.11	3.09
17	3.15	3.17	3.16	3.17
19	3.25	3.25	3.26	3.25
22	3.41	3.42	3.43	3.41
23	3.47	3.55	3.48	3.53
24	3.53	3.48	3.54	3.44
25	3.59	3.60	3.60	3.60
28	3.77	4.23	3.79	4.27

# Capítulo 5

## Conclusão

Esse trabalho foi focado na determinação da variação do momento de transição dipolar eletrônico entre os estados  $A^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$  em função da distância inter-nuclear e na verificação da sua importância na reprodução da distribuição de intensidades experimentais. Para isto foi feito um estudo do espectro de emissão fluorescente da molécula diatômica NaLi.

Antes de determinar o momento de transição dipolar eletrônico foi verificado se o princípio de Franck-Condon se aplica ao caso do sistema eletrônico estudado neste trabalho. Esse princípio implica que a distribuição de intensidades da transição de um nível vibracional ( $v'$ ) do estado eletrônico excitado em relação aos níveis vibracionais ( $v''$ ) do estado eletrônico inferior é regida pelos fatores de Franck-Condon. Estes são expressos pelo quadrado da integral da superposição das funções de onda rovibracionais dos estados eletrônicos envolvidos. Após determinado os fatores de Franck-Condon constatamos que estes não descrevem apropriadamente a distribuição de intensidades experimentais.

Visto isto, concluímos que o conhecimento do momento de transição dipolar eletrônico é de fundamental importância na determinação das probabilidades de transição, sendo este necessário para a compreensão da distribuição de intensidades.

Uma primeira abordagem para a determinação do momento de transição dipolar eletrônico foi a utilização da aproximação de r-centróide, que baseia-se em princípios semi-clássicos, onde se assume que durante a transição eletrônica os núcleos mantêm

sua posição relativa inalterada.

Foi verificado que o perfil da curva do momento de transição dipolar eletrônico para diferentes valores de  $v'$  coincidem, sendo esse um bom indicativo da validade desta aproximação. Além disto foi feito o teste de validação proposto por Zare [46]. Tal teste baseia-se na imposição de que a aproximação de r-centróide é válida quando o ponto de transição clássico ( $r^*$ ) é igual ao valor de r-centróide ( $r_{v',J',v'',J''}$ ) da transição  $v', J' \rightarrow v'', J''$ . Esta relação foi satisfeita para o caso ( $v' = 23, J' = 36 \rightarrow v'', J'' = 35$  e  $37$ ), concluindo então que a aproximação de r-centróide é válida em um intervalo de distância internuclear  $r = 2.4$  a  $4.3$  Å. O segundo procedimento utilizado foi a solução direta da equação (4.24) pela utilização do *Singular Value Decomposition*.

Comparamos o momento de transição dipolar eletrônico encontrado pela utilização dos dois procedimentos e verificamos uma excelente concordância entre eles. Constatamos também que o momento de transição dipolar obtido neste trabalho reproduz com bastante precisão a distribuição das intensidades de transições envolvendo um determinado nível vibracional  $v'$  em relação aos níveis vibracionais  $v''$ .

Da análise dos espectros destas transições entre os estados eletrônicos, foi verificado que algumas raias satélites simplesmente desaparecem em algumas transições. Constatamos que essas raias desaparecem devido ao fato de ocorrer predissociação acidental [4]. A predissociação acidental [48] ocorre quando um estado eletrônico é perturbado por um estado contínuo de maneira indireta. Desta forma um ou mais níveis de energia rotacionais do estado perturbado assumem as propriedades dos níveis predissociativos correspondentes. Assim sendo, no espectro de emissão as intensidades correspondentes as transições que sofrem perturbação devem desaparecer, ou ter uma redução em sua intensidade. Esse tipo de predissociação ocorre por intermédio de um estado eletrônico intermediário, como podemos verificar no esquema de energia potencial dos estados eletrônicos  $A^1\Sigma^+$ ,  $X^1\Sigma^+$ ,  $a^3\Sigma^+$  e  $b^3\Pi$  da molécula de NaLi. Verificamos na figura 4.2 que a curva de energia potencial do estado eletrônico  $A^1\Sigma^+$  é interceptada pela curva de energia potencial eletrônica do estado eletrônico  $b^3\Pi$  em  $r = 3.702$  Å e esta também intercepta-se com a curva de

energia potencial do estado eletrônico dissociativo  $a^3\Sigma^+$  em  $r = 2.854 \text{ \AA}$ .

O fato de verificarmos que algumas raias satélites desaparecem nos indica que há uma interação entre estes três estados. Esta interação influi na determinação do momento de transição dipolar eletrônico, uma vez que o estado eletrônico  $A^1\Sigma^+$  sofre perturbações dos estados eletrônicos  $a^3\Sigma^+$  e  $b^3\Pi$ .

Visto isto, foi feita então uma comparação com o momento de transição dipolar eletrônico obtido pelo grupo teórico do professor Frederico V. Prudente da Universidade Federal da Bahia [7], onde encontramos divergências entre os resultados. Esta discordância provavelmente ocorre devido ao fato do momento de transição dipolar eletrônico encontrado neste trabalho ter sido obtido a partir das intensidades experimentais. Isto nos leva a concluir que a diferença entre os resultados ocorra devido a perturbações no estado eletrônico  $A^1\Sigma^+$  por estados eletrônicos vizinhos  $b^3\Pi$  e  $a^3\Sigma^+$ . Assim, o resultado encontrado nesse trabalho seria um momento de transição dipolar eletrônico efetivo.

Neste trabalho não foi feito um estudo detalhado da perturbação que ocorre no estado excitado  $A^1\Sigma^+$ , mas há um grande interesse futuro. Pretendemos primeiramente junto com o grupo teórico do professor Frederico V. Prudente comparar os resultados futuros obtidos por eles considerando a interação spin-órbita. Pretendemos também estudar mais detalhadamente o espectro da molécula de NaLi e determinar com precisão os estados rovibracionais que sofrem esta predissociação acidental.

# Referências Bibliográficas

- [1] R. Rydberg, *Z. Physik*, **73** (1931) 376.
- [2] O. Klein, *Z. Physik*, **76** (1932) 226.
- [3] R. Rees, *Z. Physik*, **80** (1933) 514.
- [4] C. E. Fellows, *J. Mol. Spectrosc.* **136** (1989) 369.
- [5] C. E. Fellows, J. Vergés, C. Amiot, *J. Chem. Phys.* **93** (1990) 6281.
- [6] C. E. Fellows, *J. Chem. Phys.* **94** (1991) 5855.
- [7] M. M. Almeida, *Um Estudo Teórico da Molécula de NaLi Usando Metodologias Ab Initio*, Dissertação de Mestrado-Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia (2007).
- [8] J. M. Walter, S. Barrat, *Proc. Roy. Soc.*, **A119** (1928) 257.
- [9] B. B. Phillips, H. M. Froslic, R. H. MacFarland, *Phys. Rev.*, **5** (1951) 898.
- [10] M. M. Hessel, *Phys. Rev. Lett.* **26** (1971) 215.
- [11] P. J. Dagdigian, J. Graff, L. Wharton, *J. Chem. Phys.* **55** (1971) 4980.
- [12] R. A. Brooks, C. H. Anderson, N. F. Ramsey, *J. Chem. Phys.* **56** (1972) 5193.
- [13] J. Graff, P. J. Dagdigian, L. Wharton, *J. Chem. Phys.* **57** (1972) 710.
- [14] Ch. Ottinger, *Chem. Phys.* **1** (1973) 161.
- [15] K. F. Zmbov, C. H. Wu, H. R. Ihle *J. Chem. Phys.* **67** (1977) 4603.

- [16] E. J. Breford, F. Engelke, G. Ennem, K. H. Meiwes, *Faraday Discussions Chem. Soc.* **71** (1981) 233.
- [17] F. Engelke, G. Ennem, K. H. Meiwes, *Chem. Phys.* **66** (1982) 391.
- [18] F. Engelke, G. Ennem, K. H. Meiwes-Broer, *Chem. Phys.* **83** (1982) 187.
- [19] M. M. Kappes, K. O. Marti, P. Radi, M. Schär, E. Schumacher, *Chem. Phys. Lett.* **107** (1984) 6.
- [20] I. Schmidt-Mink, W. Müller, W. Meyer, *Chem. Phys. Lett.* **112** (1984) 120.
- [21] Nguyen Huy Bang, W. Jastrzebski, P. Kowalczyk, *J. Mol. Spectrosc.* **233** (2005) 290.
- [22] Nguyen Huy Bang, A. Grochola, W. Jastrzebski, P. Kowalczyk, *Chem. Phys. Lett.* **440** (2007) 199.
- [23] A. L. G. Rees, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **59** (1947) 998.
- [24] G. Herzberg, *Spectra of Diatomic Molecules*, D. Van Nostrand Company, Inc., New York, 1950.
- [25] G. Herzberg, *The Spectra and Structures of Simple Free Radicals*, Dover Publications, Inc., New York, 1971.
- [26] Peter F. Bernard, *Spectra of Atoms and Molecules*, Oxford, 1995.
- [27] W. Ubachs, *Notes on Molecular Physics*, Vrije Universiteit Amsterdam, 2004.
- [28] J. L. Dunham, *Phys. Rev.*, **41** (1932) 721.
- [29] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, *Quantum Mechanics V.2* 2<sup>a</sup> edição (1977).
- [30] A. A. Michelson, *Astrophys. J.*, **7** (1898) 131.
- [31] J. Connes, *J. Phys.* , **19** (1958) 197.
- [32] P. Connes, *Rev. Opt.* , **38** (1959) 157.

- [33] R. J. Bell, *Introductory Fourier Transform Spectroscopy*, Academic Press, INC-London (1972).
- [34] P. Jacquinet, *J. Phys.* , **19** (1958) 223.
- [35] C. Shannon, S. Weaver, *The Mathematical Theory of Communication* , Univ. Illinois Press, Florida, USA (1949).
- [36] J. Connes, *Tese de Doutorado*, Faculté de Sciences Physiques, Orsay (1960).
- [37] E. V. Lowenstein, *Aspen International Conference on Fourier Spectroscopy* , **AFRCL-71-0019**, (1970).
- [38] M. Hansen, K. Anderko, *Constitution of Binary Alloys* , MacGraw-Hill, New York (1958).
- [39] M. M. Hessel, P Jankowsky, *J. Appl. Phys.*, **43** (1972) 209.
- [40] A. N. Nesmeyanov, *Vapor Pressure of Chemical Elements*, Elsevier Publishing Company (1963).
- [41] C. R. Vidal, F. B. Haller, *Rev. Scient. Inst.* , **42** (1971) 1779.
- [42] W. Demtröder, *Laser Spectroscopy*, Springer-Verlag, Alemanha (1988).
- [43] Leroy, R. J., *RKR1-A Computer Program Implementing the First-Order RKR method for Determining Diatom Potential Energy Curves from Spectroscopic Constantes*, Chemical Physics Research Report CP-425, Guelph-Waterloo Center for Graduate Work in Chemistry, University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canada (1992)
- [44] Leroy, R. J., *level-7-A Computer Program for Solving the Radial Schrödinger Equation for Bound and Quasibound Levels*, Chemical Physics Research Report CP-663, Guelph-Waterloo Center for Graduate Work in Chemistry, University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canada (2007)
- [45] P. A. Fraser, *Can. J. Phys.*, **32** (1954) 515.

- [46] C. Noda, R. Zare, *J. Mol. Spectrosc.*, **95** (1982) 254.
- [47] R. S. Mulliken *J. Chem. Phys.*, **55** (1971) 309.
- [48] H. Lefebvre-Brion, R. W. Field, *Perturbations in the Spectra of Diatomic Molecules*, Academic Press, INC, 1986.
- [49] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, *Numerical Recipes*, Cambridge University Press, INC, 1986.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)