

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE FÍSICA

ESPECTROSCOPIA DE DUPLA RESSONÂNCIA

EM MOLÉCULA DE IODO USANDO

DOIS LASER DE CORANTE*

Silvio Luiz Souza Cunha

Dissertação apresentada sob a orientação dos doutores Hans Peter Henrik Grieneisen e Ricardo Eugenio Francke e apresentada ao Instituto de Física da UFRGS em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

* Trabalho parcialmente financiado pelas seguintes instituições: Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

Porto Alegre

1978

À

Ana

AGRADEÇO

aos Profs. Hans Peter H. Grieneisen e Ricardo E. Francke pela orientação deste trabalho;

aos colegas Alexandre Lago, Jorge A. Lisboa e Jason A. C. Gallas pela inestimável colaboração nos trabalhos de laboratório e leitura dos textos;

a Jorge Alberto de Souza Cunha pelos desenhos realizados;

a Maria Cecilia do Amaral pelo dedicado e eficiente trabalho de datilografia;

a Beatriz Regina D'Arrigo pela ordenação das referências bibliográficas;

a todos os colegas e amigos pelo interesse demonstrado.

RESUMO

Utilizando um laser de corante pulsado sintonizado em 5460.7 Å excitamos seletivamente os níveis rovibrônicos $v=25$ $J=34$, $v=25$ $J=28$, $v=27$ $J=108$ e $v=28$ $J=45$ do estado eletrônico $B^3\Pi_{0_u}^+$ da molécula de iodo. A partir destes níveis, utilizando um segundo laser de corante sintonizável na região de 4130-4400 Å e sincronizado com o primeiro, estudamos as transições para os estados eletrônicos com energia acima de 41000 cm^{-1} que normalmente são inacessíveis por absorção de um único fóton a partir do estado fundamental. As séries de transições observadas podem ser identificadas como absorção para um único estado eletrônico de simetria 0_g^+ e caráter iônico.

ABSTRACT

With a pulsed dye laser tuned in 5460.7 Å we selectively excite the rovibronic levels $v=25$ $J=34$, $v=25$ $J=28$, $v=27$ $J=108$ and $v=28$ $J=45$ of the I_2 $B^3\Pi_{0_u}^+$ electronic state. With a second dye laser, tunable in the range 4130-4400 Å and synchronized with the first, we search for transitions from the levels populated in the $B^3\Pi_{0_u}^+$ state to levels of the electronic states with energy above 41000 cm^{-1} , that normally are inaccessible by single absorption from the ground state. The observed transitions can be assigned to a single ion-pair state with 0_g^+ symmetry.

Í N D I C E

INTRODUÇÃO	.1
I - O ESPECTRO MOLECULAR DIATÔMICO	
I.1 - Introdução	.6
I.2 - Estados Moleculares Estáveis e Instáveis; Energia Total da Molécula	.7
I.3 - Aproximação de Born-Oppenheimer	.8
I.4 - O Modelo do Rotor Vibrante Não Rígido	.10
I.5 - Curvas de Energia Potencial	.11
I.6 - Estrutura Rovibracional do Espectro Diatômico	.14
I.7 - Intensidades das Linhas Espectrais de Absorção	.21
I.8 - Classificação dos Estados Eletrônicos	.25
I.9 - Propriedades de Simetria das Autofunções Ele trônicas	.28
I.10 - Acoplamento dos Movimentos Eletrônicos e Rota cional; Casos de Hund	.29
I.11 - Desdobramento Tipo Λ e Tipo Ω	.31
I.12 - Propriedades de Simetria dos Níveis Rotacionais	.32
I.13 - Regras de Seleção para Transições Eletrônicas	.34
I.14 - Perturbação dos Estados Eletrônicos	.37
I.15 - Orbitais Eletrônicos nas Moléculas Diatômicas; Configuração Eletrônica	.40
II - O ESPECTRO MOLECULAR DO IODO	
II.1 - Introdução	.50
II.2 - Os Estados que Dissociam em Átomos Neutros	.52
II.3 - O Espectro Visível do Iodo; o Estado Fundamen tal e o Estado B ${}^3\Pi_{0u}^+$.52

II.4 - Os Estados que Dissociam nos Íons I^+ e I^-	.54
II.5 - O Espectro de Absorção Ultravioleta	.56
II.6 - O Espectro de Emissão do Iodo Quando Excitado em Ausência de Gases Estranhos	.56
II.7 - O Espectro de Emissão do Iodo em Presença de Gases Estranhos	.57
II.8 - O Estado E	.58
III - ASPECTOS EXPERIMENTAIS	
III.1 - Introdução	.61
III.2 - O Laser de Nitrogênio	.64
III.3 - Os Lasers de Corante	.65
III.4 - Sintonização do Laser DL1	.75
III.5 - A Geometria da Experiência e o Sinal de Fluorescência	.75
III.6 - A Célula de Iodo	.77
III.7 - A Calibração dos Espectros	.78
III.8 - Espectroscopia de Absorção de Um Fóton	.80
IV - RESULTADOS EXPERIMENTAIS; CONSTANTES ESPECTROSCÓPICAS DO ESTADO E	
IV.1 - O Espectro de Absorção $B \leftarrow X$.82
IV.2 - O Espectro de Dupla Ressonância	.86
IV.3 - Discussão	.109
CONCLUSÃO	.117
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	.120

INTRODUÇÃO

O aumento da resolução dos espectrógrafos e espectrômetros, da eficiência dos filmes e detectores e o desenvolvimento das fontes de excitação dos estados atômicos e moleculares, resultando no sucessivo aperfeiçoamento das técnicas espectroscópicas, tem permitido o estudo cada vez mais detalhado e profundo dos espectros ópticos e o conhecimento cada vez melhor das propriedades espectroscópicas e estruturais dos átomos e moléculas. Entretanto todas as técnicas espectroscópicas conhecidas, como o estudo da absorção da luz emitida por lâmpadas de filamento incandescente, ou dos espectros de emissão de estados excitados por linhas de emissão atômicas, lasers ou descargas elétricas, tem sempre sua eficiência restrita a determinadas regiões espectrais ou tipos de estados eletrônicos.

O advento do laser trouxe um aumento drástico do número de fontes monocromáticas de alta intensidade disponíveis, possibilitando inclusive o desenvolvimento de novas técnicas, principalmente daquelas que se utilizam de processos não lineares como a absorção de duplo fóton, que só tornaram-se viáveis com as altas intensidades obtidas nos lasers.

Com o desenvolvimento dos lasers sintonizáveis passamos a dispor de fontes monocromáticas que podem varrer continuamente todo o espectro visível e uma boa parte do espectro infravermelho e ultravioleta. Assim o estudo dos estados moleculares e atômicos torna-se independente da ocorrência de ressonâncias acidentais entre as linhas de emissão da fonte e as transições estudadas.

Adicionalmente, com os lasers sintonizáveis surgiu o interesse na técnica de espectroscopia de absorção sequencial de dois fótons ressonantes, ou simplesmente espectroscopia de dupla ressonância, que nos permite o estudo detalhado dos estados eletrônicos cujo estudo é irrealizável ou muito difícil pelas técnicas espectroscópicas convencionais. Estes estados são em geral inacessíveis por absorção simples ou produzem espectros muito complexos para serem analisados, sendo por isso muito pouco conhecidos na maioria das moléculas.

Esta última técnica sendo um processo ressonante, pode ser realizada com lasers de potência relativamente baixa, que pode ser facilmente obtida com os lasers de corante.

Em ambos os processos de dupla absorção, os dois fótons se propagam em direções opostas de modo que o alargamento Doppler residual é proporcional à diferença de frequência entre os dois fótons, possibilitando a realização de espectroscopia de alta resolução. Além disso, a maior vantagem desta técnica espectroscópica sobre as demais consiste na grande seletividade das transições excitadas, que é intrínseca da dupla absorção ressonante, e que nos permite obter, no estudo dos estados moleculares, espectros excepcionalmente simples.

A espectroscopia de dupla ressonância tem sido experimentada, com sucesso, numa forma mais restrita que utiliza um laser de frequência fixa e outro sintonizável, para estudar a estrutura hiperfina em vapores de metais alcalinos [STH73], [DLP+74], para medir o tempo de vida de estados excitados [GKL+73], [R75], na separação de isótopos [BHT+74], [TDP+74], e para estudar a fluorescência dos estados excitados em vapores de ICl [BMK+74] e I_2 [RW74].

Em nossa experiência, utilizamos dois lasers de corante sintonizáveis independentemente para excitar, pela técnica de espectroscopia de dupla ressonância, estados eletrônicos do I_2 com simetria "gerade" no intervalo de energia entre 41000 e 43000 cm^{-1} . Um dos lasers foi usado para popular níveis rovibrônicos individuais no estado eletrônico $B^3\Pi_{0u}^+$ do I_2 , excitando transições com energia de 18307.5 cm^{-1} , correspondente à linha verde da lâmpada de mercúrio (5460.7 Å), nas quais o assinalamento dos níveis rovibracionais excitados é conhecido com grande precisão. O outro laser teve a sua frequência variada entre 4130-4400 Å, para excitar as possíveis transições, a partir dos níveis rovibracionais populados pelo primeiro laser, com frequência neste intervalo.

Nos espectros de dupla ressonância medidos, observamos uma série de linhas para as quais assinalamos transições a partir do estado intermediário $B^3\Pi_{0u}^+$, para um único estado eletrônico superior, o estado E. Determinamos para este estado uma série de constantes espectroscópicas vibracionais e rotacionais. Comparamos também os resultados que obtivemos com as análises das bandas de emissão $E \rightarrow B$ feitas por vários autores.

O iodo molecular que estudamos em espectroscopia de dupla ressonância, é uma molécula diatômica com características excepcionais para estudos espectroscópicos. O I_2 sendo uma molécula pesada apresenta uma alta densidade de transições rovibrônicas, particularmente na região do visível, sendo possível excitar facilmente transições rovibracionais com $J > 100$, o que permite a determinação de constantes de distorção centrífuga para estes estados.

Para os estados do I_2 , cuja absorção ou emissão para o estado fundamental ocorre na região do visível, as constantes espectroscópicas e curvas de energia potencial são perfeitamente conhecidas. Por outro lado o I_2 possui uma série de estados eletrônicos de simetria "gerade" com energia acima de 41000 cm^{-1} , que são inacessíveis por absorção simples a partir do estado fundamental. Alguns destes estados tem sido observados nas bandas de emissão do I_2 quando excitado por descargas elétricas em presença de gases estranhos. Entretanto, muito pouca informação sobre esses estados se conseguiu determinar usando as técnicas de espectroscopia convencionais. Um estudo detalhado deste tipo de estado, no I_2 assim como em outras moléculas, que permita o conhecimento das suas diversas propriedades espectroscópicas, vem preencher uma lacuna importante no conhecimento da estrutura interna deste tipo de moléculas, que é por sua vez importante na determinação de suas propriedades físico-químicas. Um estudo deste tipo pode ser realizado com a técnica de espectroscopia de dupla ressonância que desenvolvemos e descrevemos neste trabalho.

No Capítulo I apresentamos um resumo da teoria dos espectros moleculares diatômicos dando ênfase nas propriedades que são de interesse para entender o espectro molecular do I_2 e os problemas que são abordados mais adiante na análise dos resultados experimentais. No Capítulo II apresentamos um breve estudo sobre o espectro molecular do iodo, ressaltando as informações encontradas na literatura sobre os estados eletrônicos E, B e X, com que assinalamos as transições observadas nos espectros de dupla ressonância. No Capítulo III descrevemos detalhadamente a monta

gem experimental e os procedimentos seguidos nas medidas dos espectros de dupla ressonância em I_2 . Estes espectros, suas análises, a determinação das constantes espectroscópicas do estado E e uma discussão dos resultados são apresentados no Capítulo IV.

I - O ESPECTRO MOLECULAR DIATÔMICO

I.1 - Introdução

O espectro molecular do iodo é estudado experimentalmente por nós através de uma técnica de dupla ressonância, usando dois lasers de corante sintonizáveis independentemente. Neste capítulo apresentamos um breve resumo da teoria dos espectros moleculares diatômicos dando ênfase naquelas propriedades espectroscópicas que são de interesse para entender o espectro molecular do I_2 e os problemas que são abordados mais adiante na análise dos resultados experimentais obtidos por nós.

Uma molécula diatômica é formada quando dois núcleos atômicos são mantidos juntos pelos elétrons. Dois núcleos sem os elétrons repelem-se mutuamente devido à força de repulsão coulombiana. A presença dos elétrons em torno dos dois núcleos cria uma força atrativa que poderá equilibrar a força repulsiva dos núcleos, formando então uma molécula diatômica. Diferentes estados eletrônicos da molécula serão obtidos dependendo da distribuição dos elétrons em torno dos núcleos. Uma discussão dos diferentes tipos de estados moleculares, suas propriedades e o significado dos símbolos que os caracterizam será apresentada nas diversas seções deste capítulo.

A nomenclatura das diversas quantidades moleculares, e as definições e valores para as constantes físicas usadas, estão de acordo com os critérios adotado por Herzberg na referência [H50].

Adicionalmente daremos, no decorrer do capítulo, uma série de referências onde são discutidos com mais detalhes os diversos assuntos apresentados. A seguir apresentamos uma análise dos estados moleculares em termos da energia total da molécula.

I.2 - Estados Moleculares Estáveis e Instáveis; Energia Total da Molécula

A energia total de uma molécula consiste nas energias potencial e cinética dos elétrons (energia eletrônica), mais as energias potencial e cinética dos núcleos*. A energia eletrônica da molécula, que é uma função da distância internuclear r , mais o potencial coulombiano de repulsão internuclear constituirão o potencial sob o qual se realizará o movimento relativo dos dois núcleos. Se esta energia potencial tiver um mínimo para um valor de r finito ($r = r_e$), então este estado eletrônico será um estado estável e os núcleos podem realizar um movimento vibracional em torno de r_e . De acordo com a mecânica quântica, nesta situação haverá uma alta densidade de elétrons na região internuclear. Caso contrário, os elétrons se distribuem predominantemente fora da região internuclear, teremos um estado eletrônico instável e o movimento relativo dos núcleos tenderá a dissociar a molécula, formando dois átomos ou íons separados. Além da energia eletrônica e a energia

* Por enquanto estamos desprezando as interações magnéticas, de spin e outras interações muito fracas.

vibracional devido ao movimento relativo dos núcleos, temos ainda a energia rotacional da molécula como um todo. A influência desta rotação sobre os movimentos eletrônicos e vibracional da molécula é muito pequena, já que a rotação envolve muito pouca distorção interna da molécula.

I.3 - Aproximação de Born-Oppenheimer

De acordo com a mecânica quântica uma molécula é descrita por uma equação de Schrödinger, em termos das coordenadas dos elétrons e dos núcleos, definindo as autofunções e os autovalores de energia correspondentes aos diversos estados moleculares. Em geral esta equação que descreve a molécula é complexa demais para ser resolvida exatamente, e as soluções são obtidas supondo modelos aproximados para as moléculas.

Uma boa aproximação, desenvolvida por Born e Oppenheimer, descreve as autofunções Ψ desta equação como um produto de duas funções Ψ_e e Ψ_{vr} , a última dependente apenas das coordenadas nucleares. Esta aproximação é justificada pelo fato da massa dos elétrons ser muito menor que a massa dos núcleos, tal que o movimento eletrônico é muito mais rápido que o movimento dos núcleos, o que permite descrever o movimento eletrônico no campo eletrostático nuclear considerando os núcleos momentaneamente fixos e tendo a distância internuclear como parâmetro. Adicionalmente, como a influência da rotação da molécula sobre os movimentos vibracional e eletrônico é muito pequena, a função Ψ_{vr} também pode ser ex

pressa como o produto $\Psi_v \Psi_r$, onde Ψ_v depende apenas da distância internuclear e a função Ψ_r depende apenas da orientação da molécula no espaço.

Assim, supondo estas aproximações, as autofunções serão descritas pelo produto

$$\Psi = \Psi_e \Psi_v \Psi_r . \quad (\text{I.1})$$

Consequentemente a energia total T de um dado estado eletrônico estável da molécula, será dada então, pela soma de três termos,

$$T = T_e + G + F . \quad (\text{I.2})$$

onde T_e , G , F correspondem respectivamente às contribuições eletrônica, vibracional e rotacional para a energia da molécula*. A contribuição da energia eletrônica T_e , na expressão (I.2), corresponde ao valor mínimo da função de energia potencial total medido a partir do mínimo do estado fundamental. As contribuições vibracional e rotacional correspondem ao excesso de energia da molécula, neste estado eletrônico, medido a partir de T_e . Os três termos T_e , G e F , da energia total, tem uma relação de magnitude dada pela expressão

$$T_e : G : F = 1 : \left(\frac{m}{M}\right)^{\frac{1}{2}} : \frac{m}{M} , \quad (\text{I.3})$$

* Normalmente os termos de energia molecular T_e , G e F e as constantes espectroscópicas relacionadas a estes termos de energia serão apresentadas em unidades de números de onda (cm^{-1}).

onde m é a massa dos elétrons e M a massa dos núcleos, e $\frac{m}{M} \sim 10^{-4}$ a 10^{-5} , o que justifica também as aproximações descritas acima. Uma demonstração desta última relação e da aproximação de Born-Oppenheimer será encontrada na referência [B69].

I.4 - O Modelo do Rotor Vibrante Não Rígido

Os termos vibracional e rotacional da energia total da molécula serão descritos usando o modelo do rotor vibrante não rígido, pelas expressões [H50]:

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

e

$$F_v = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + H_v J^3(J+1)^3 + \dots, \quad (\text{I.5})$$

onde v e J são respectivamente os números quânticos vibracionais e rotacionais. No termo rotacional, $B_v J(J+1)$ corresponde a energia rotacional para o rotor vibrante e D_v e H_v são as constantes de distorção centrífuga. As constantes rotacionais são em geral diferentes não somente para diferentes estados eletrônicos mas também para os níveis vibracionais individuais para um mesmo estado eletrônico, sendo portanto funções do número quântico vibracional v da forma

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2}\right) + \gamma_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \dots \quad (\text{I.6})$$

e igualmente para D_v , H_v etc.

Em geral $H_v \ll D_v \ll B_v$ de modo que as correções devido a distorção centrífuga podem ser desprezadas. Para o I_2 que é uma molécula pesada tal que podemos excitar facilmente transições com $J > 100$, dispomos [WT74], para o estado $B^3\Pi_0^+$ de um valor experimental de D_v que o descreve bastante bem até próximo ao limite de dissociação, assim como uma boa estimativa de H_v .

I.5 - Curvas de Energia Potencial

A energia eletrônica, para um dado estado, mais a energia coulombiana de interação entre os núcleos, formam o potencial $U(r)$, cuja representação gráfica é a curva de energia potencial deste estado, sob o qual se realiza o movimento relativo entre os núcleos. Para um estado estável este movimento é vibracional, assumindo valores de energia dados pela expressão (I.4).

Se naquela expressão de $G(v)$ nós mantemos apenas o termo linear em $(v + \frac{1}{2})$ teremos a aproximação correspondente ao oscilador harmônico. Mas uma aproximação mais razoável, e ainda simples, é obtida mantendo os dois primeiros termos da expressão (I.4). Obteremos a expressão

$$G(v) = \omega_e (v + \frac{1}{2}) - \omega_e x_e (v + \frac{1}{2})^2 \quad (I.7)$$

que descreve os níveis de energia vibracional correspondentes ao potencial de Morse [TS55] e cuja curva de energia potencial é representada pela função

$$U(r) = D(1 - \ell^{-\beta(r - r_e)})^2 \quad (\text{I.8})$$

onde D é a energia de dissociação da molécula medida a partir do mínimo da curva em $r = r_e$. D pode ser obtido a partir dos termos de energia vibracional pela relação

$$D = \frac{\omega_e^2}{4\omega_e x_e} \quad (\text{I.9})$$

β é uma constante, em $(\text{Å})^{-1}$, dada pela expressão

$$\beta = 0,243559 \sqrt{\mu_a \omega_e x_e} \quad (\text{I.10})$$

onde μ_a é a massa reduzida, que para o I_2 é 63,4665 na escala de Aston [H50], e $\omega_e x_e$ é dado em cm^{-1} . A expressão (I.7) nos dá o valor exato da energia vibracional sem rotação, $J = 0$, para o potencial de Morse. Para $J \neq 0$ podemos obter uma solução aproximada para a energia rovibracional correspondente ao potencial de Morse [TS55], em que são mantidos apenas os dois primeiros termos nas expressões (I.5) e (I.6) assim como na expressão (I.4). A energia da molécula neste estado, medido a partir do mínimo da curva, será então expressa por

$$T = \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + B_e J(J+1) - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2}\right) J(J+1) - D_e J^2 (J+1)^2 \quad (\text{I.11})$$

Da relação (I.8) vemos que uma curva de Morse fica determinada por três constantes, D , β e r_e ou mais usualmente por ω_e , $\omega_e x_e$ e B_e ,

que podem ser determinadas experimentalmente; as demais constantes que temos nas relações (I.8) e (I.11), serão determinadas a partir destas três constantes iniciais. Assim as relações (I.9) e (I.10) determinam o valor de D e β respectivamente, a partir das constantes ω_e e $\omega_e x_e$. O valor de r_e pode ser obtido a partir de B_e pela relação

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 \mu r_e^2} \quad . \quad (I.12)$$

Do mesmo modo, D_e e α_e serão determinados respectivamente pelas relações

$$D_e = \frac{4B_e^3}{\omega_e} \quad , \quad (I.13)$$

$$\alpha_e = 6 \sqrt{\frac{\omega_e x_e B_e^3}{\omega_e^2}} - \frac{6B_e^2}{\omega_e} \quad . \quad (I.14)$$

A concordância dos valores determinados experimentalmente para as diversas constantes espectroscópicas da relação (I.11) com as relações entre estas constantes descritas de (I.9) até (I.14), nos dirá o quanto a curva de Morse é um bom modelo para a curva de energia potencial do estado que estamos estudando.

A curva de energia potencial pode ser também determinada pelo método Rydberg-Klein-Rees (RKR) a partir das constantes espectroscópicas rotacionais e vibracionais obtidas experimentalmente. Neste método, sem supor qualquer forma analítica para o potencial, são determinados os pontos de retorno clássicos r_+ e r_- , para cada nível vibracional. Uma discussão deste método pode ser

encontrada nas referências [Z64] e [CP73]. Na Figura 1 mostramos a curva de energia potencial para o estado fundamental do I_2 obtida pelo método RKR, juntamente com a curva de Morse correspondente. Vemos que para os níveis vibracionais baixos as duas curvas tem uma boa concordância. Apresentamos também na Figura 2, um esquema dos níveis de energia vibracional e rotacional de dois estados eletrônicos de uma molécula diatômica.

I.6 - Estrutura Rovibracional do Espectro Molecular Diatômico

O número de onda das linhas espectrais correspondente à transição entre dois estados eletrônicos é dado por

$$\nu = T' - T'' \quad , \quad (I.15)$$

onde T' e T'' correspondem aos termos de energia total do estado superior e inferior respectivamente*. Usando (I.2), (I.4) e (I.5) obteremos para a frequência absorvida, ou emitida, a expressão

$$\nu = (T'_e - T''_e) + (G' - G'') + (F' - F'') \quad , \quad (I.16)$$

ou simplesmente

* Neste trabalho os termos marcados com um apóstrofo (') e dois apóstrofos ("), estarão associados com o estado superior e inferior respectivamente.

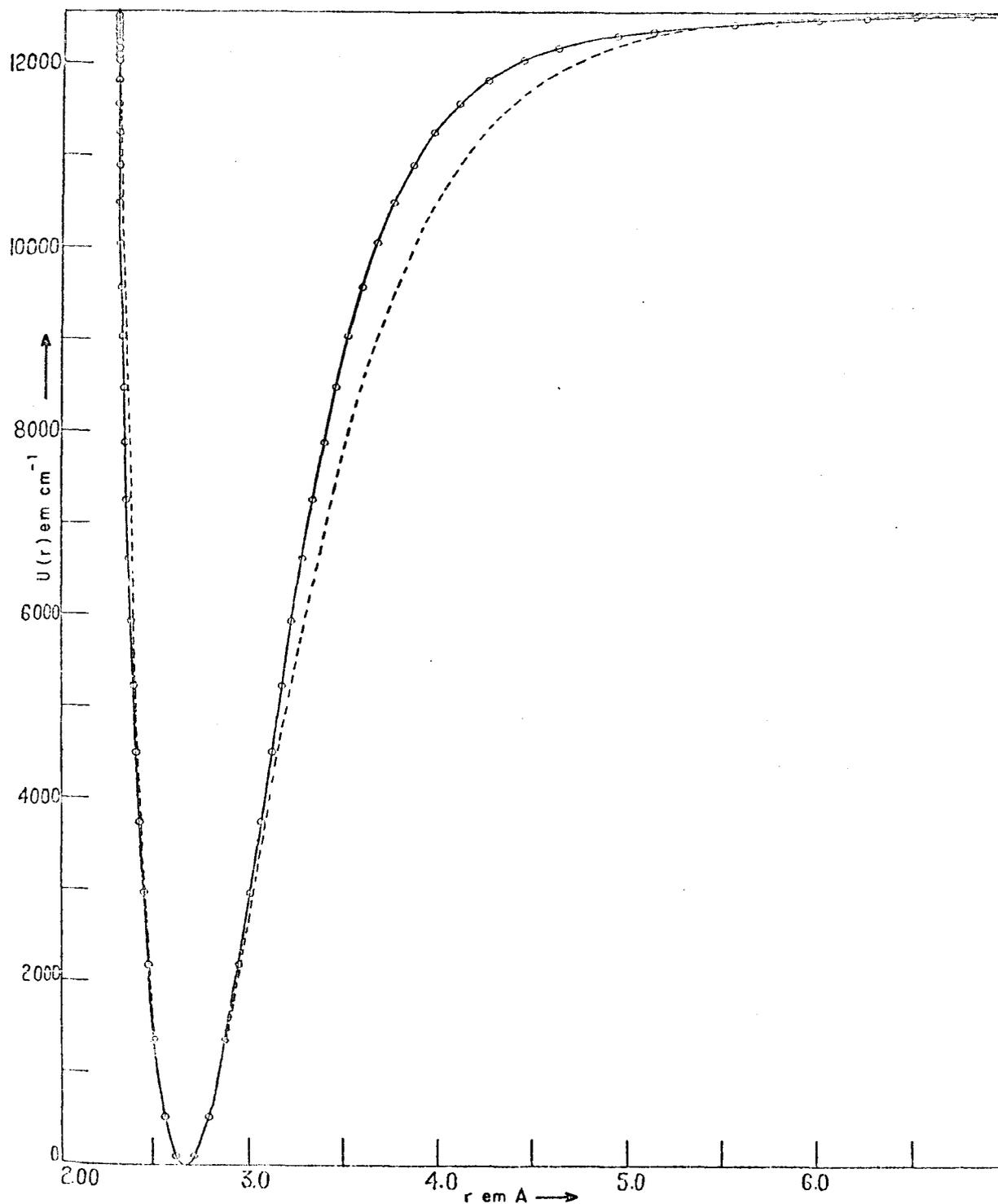


Fig. 1 - Curva de energia potencial do estado fundamental do I_2 . A linha s\u00f3lida foi calculada pelo m\u00e9todo RKR. A linha tracejada \u00e9 a curva de Morse do mesmo estado [Ver60].

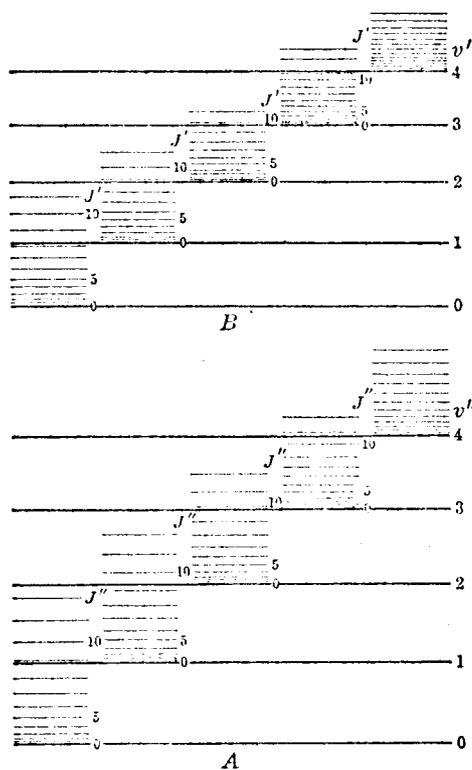


Fig. 2 - Esquema dos níveis vibracionais e rotacionais de dois estados eletrônicos A e B de uma molécula.

$$\nu = \nu_e + \nu_v + \nu_r \quad , \quad (\text{I.17})$$

onde $\nu_e = T'_e - T''_e$ é constante para uma dada transição eletrônica, e a parte variável, $\nu_v + \nu_r$, irá formar a estrutura rovibracional desta transição.

Em geral, a contribuição da energia rotacional ν_r , para a frequência emitida ou absorvida, é muito pequena em relação aos termos eletrônico e vibracional. O conjunto das transições rotacionais possíveis, correspondente a uma mesma transição vibracional, formarão o que nós chamaremos de banda vibracional. A estrutura rotacional desta banda será dada pela expressão

$$\nu = \nu_0 + F'(J') - F''(J'') \quad (\text{I.18})$$

onde a quantidade constante $\nu_0 = \nu_e + \nu_v$ é a "origem da banda", e os termos rotacionais $F(J)$, desprezando os detalhes mais finos como acoplamento de spin, momentum angular orbital e de rotação, serão descritos pelas relações (I.5) e (I.6).

As regras de seleção para o número quântico rotacional J são

$$\Delta J = J' - J'' = 0, \pm 1 \quad (\text{I.19})$$

sendo $\Delta J = 0$ proibido no caso que ambos os estados tenham a projeção do momentum angular eletrônico na direção do eixo internuclear nulos. De modo que nós observaremos numa banda vibracional, duas ou três séries de transições rotacionais, que chamaremos de "ramos", cujos números de onda serão

$$\Delta J = +1, \text{ ramo R: } \nu = \nu_0 + F'(J+1) - F''(J) = R(J), \quad (\text{I.20})$$

$$\Delta J = 0, \text{ ramo Q: } \nu = \nu_0 + F'(J) - F''(J) = Q(J), \quad (\text{I.21})$$

$$\Delta J = -1, \text{ ramo P: } \nu = \nu_0 + F'(J-1) - F''(J) = P(J), \quad (\text{I.22})$$

aqui $J = J''$ é o número quântico rotacional do estado inferior.

Um estudo detalhado dos ramos P, Q, R pode ser encontrado na referência [H50]; aqui nós mostraremos ainda algumas relações que serão bastante úteis na análise dos espectros obtidos por nós, que resultam da combinação de dois ramos diferentes.

Podemos observar que no conjunto de transições rotacionais dos ramos R e P, as transições $R(J)$ e $P(J)$ compartilham o mesmo nível rotacional no estado superior e $R(J-1)$ e $P(J+1)$ compartilham o mesmo nível rotacional no estado inferior. De modo que as diferenças $\Delta_2 F'(J) = R(J) - P(J)$ e $\Delta_2 F''(J) = R(J-1) - P(J+1)$ dependerão respectivamente apenas das constantes rotacionais do estado superior e das constantes rotacionais do estado inferior. Partindo das relações

$$R(J) - P(J) = F'(J+1) - F'(J-1) = \Delta_2 F'(J) \quad (\text{I.23})$$

e

$$R(J-1) - P(J+1) = F''(J+1) - F''(J-1) = \Delta_2 F''(J), \quad (\text{I.24})$$

substituindo (I.5), desprezando $H_V J^3 (J-1)^3$ e termos seguintes, para $F(J)$, obteremos, em ambos os casos acima a relação

$$\Delta_2 F(J) = (4B_V - 6D_V) \left(J + \frac{1}{2}\right) - 8D_V \left(J + \frac{1}{2}\right)^3. \quad (\text{I.25})$$

As constantes rotacionais B_v e D_v podem ser obtidas representando graficamente $\frac{\Delta_2 F(J)}{J + \frac{1}{2}}$ versus $(J + \frac{1}{2})^2$. Da relação

$$\frac{\Delta_2 F(J)}{(J + \frac{1}{2})} = (4B_v - 6D_v) - 8D_v(J + \frac{1}{2})^2 \quad (\text{I.26})$$

vemos que obteremos no gráfico uma reta cuja inclinação é dada por $8D_v$ e que corta o eixo das ordenadas em $4B_v - 6D_v$. Em geral para valores de J pequenos, nós podemos desprezar a constante de distorção centrífuga, obtendo então a relação simples

$$\Delta_2 F(J) = 4B_v(J + \frac{1}{2}) \quad . \quad (\text{I.27})$$

Outras relações semelhantes podem ser obtidas se nós incluirmos combinações com o ramo Q [H50].

Podemos obter ainda, informações adicionais sobre os termos $G(v)$ e $F_v(J)$ analisando a separação entre as bandas de uma mesma progressão. Uma progressão é constituída por uma série de bandas que compartilham o mesmo nível vibracional num dos estados eletrônicos da transição. Numa progressão v' , observada em absorção, temos uma série de bandas com o mesmo nível vibracional inferior v'' e nível vibracional superior v' diferente para cada banda. Obviamente a separação entre duas bandas de uma mesma progressão v' irá depender apenas dos termos vibracionais e rotacionais do estado superior.

Definiremos aqui $\Delta T_v(J)$ como a separação entre duas linhas rotacionais com o mesmo J , pertencentes à bandas adjacentes de uma mesma progressão v' . O valor $\Delta T_v(J)$ será, em geral, di

ferente para linhas rotacionais de ramos diferentes. Se usamos para $G(v)$ e B_v as relações aproximadas

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2, \quad (\text{I.28})$$

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2}\right). \quad (\text{I.29})$$

e

$$T_v(J) = T_e + G(v) + B_v J(J+1) \quad (\text{I.30})$$

obteremos para $\Delta T_v(J) = T_{v+1}(J) - T_v(J)$ nos ramos R e P as expressões

$$\Delta T_v^P(J) = \omega_e - 2\omega_e x_e - 2\omega_e x_e v - \alpha_e (J^2 - J). \quad (\text{I.31})$$

$$\Delta T_v^R(J) = \omega_e - 2\omega_e x_e - 2\omega_e x_e v - \alpha_e (J^2 + 3J + 2) \quad (\text{I.32})$$

A representação gráfica das relações (I.31) e (I.32) contra v nos dará duas retas paralelas cuja inclinação é dada por $-2\omega_e x_e$ e cortam o eixo das ordenadas em $\omega_e - 2\omega_e x_e - \alpha_e (J^2 - J)$ e $\omega_e - 2\omega_e x_e - \alpha_e (J^2 + 3J + 2)$ respectivamente. A separação vertical entre estas duas retas é proporcional a α_e conforme a relação

$$\Delta T_v^R(J) - \Delta T_v^P(J) = -4\alpha_e \left(J + \frac{1}{2}\right). \quad (\text{I.33})$$

O valor de $\omega_e x_e$ pode ser obtido diretamente, ainda na aproximação determinada por (I.28), (I.29) e (I.30), calculando a segunda diferença $\Delta^2 T_v(J)$, definida por

$$\Delta^2 T_{\nu}(J) = \Delta T_{\nu+1}(J) - \Delta T_{\nu}(J) = -2\omega_e x_e . \quad (\text{I.34})$$

Expressões mais complexas serão obtidas para $\Delta T_{\nu}(J)$ e $\Delta^2 T_{\nu}(J)$ se incluirmos em $G(\nu)$ e B_{ν} os termos seguintes das respectivas séries em $(\nu + \frac{1}{2})$ e incluirmos também no termo rotacional as constantes de distorção centrífuga. As constantes rotacionais e vibracionais serão obtidas então de maneira análoga à descrita acima, incluindo agora nesta análise as terceira e quarta diferenças $\Delta^3 T_{\nu}(J)$ e $\Delta^4 T_{\nu}(J)$, definidas do mesmo modo que a primeira e segunda diferença.

I.7 - Intensidade das Linhas Espectrais de Absorção

A intensidade de uma linha espectral de absorção é definida como a energia absorvida por segundo do feixe incidente numa área de 1 cm^2 , quando atravessa uma espessura Δx da amostra. Para uma intensidade I_0 de radiação incidente sobre $N_{\nu''}$ moléculas no nível vibracional inicial ν'' , a intensidade de radiação absorvida será dada por

$$I_{\text{abs}} = \frac{8\pi^3}{3hc} I_0 \Delta x N_{\nu''} \nu |R_{\nu', \nu''}|^2 . \quad (\text{I.35})$$

Supomos aqui que a radiação incidente tem uma intensidade constante num intervalo de número de onda em torno de ν suficiente para cobrir a largura de linha da transição considerada.

Na expressão (I.35), $|R_{\nu', \nu''}|^2$ representa a probabili

dade de transição integrada sobre todas as linhas rotacionais pertencentes a banda vibracional $v' + v''$. Na aproximação em que supomos válida a relação (I.3), $R_{v',v''}$ pode ser escrito como o produto de duas partes independentes

$$R_{v',v''} = \bar{R}_e \int \psi'_{v'} \psi''_{v''} dr, \quad (\text{I.36})$$

onde \bar{R}_e , o momento de transição eletrônica, é então constante dentro de uma mesma transição eletrônica. A integral $\int \psi'_{v'} \psi''_{v''} dr$, cujo quadrado nos dá o fator de Franck-Condon, só terá um valor considerável quando as funções de onda dos estados superior e inferior tiverem seus máximos e mínimos para os mesmos valores de r . Para o nível vibracional $v = 0$ o máximo está em $r = r_e$ e para os níveis mais altos, os máximos e mínimos principais se localizam nos pontos de retorno clássicos. Isto explica basicamente o princípio de Franck-Condon, que é também ilustrado na Figura 3.

Se o estado inicial estiver populado termicamente, o número de moléculas $N_{v''}$, em cada nível vibracional, será proporcional ao fator de Boltzmann $e^{-E/kT}$, e ao número total N de moléculas, ou seja

$$N_{v''} \propto N e^{-\frac{G_{v''}hc}{kT}}, \quad (\text{I.37})$$

onde $G_{v''}hc$ é a energia vibracional do nível v'' , k é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta. Na Figura 4 temos a curva correspondente ao fator de Boltzmann para o estado fundamental do iodo na temperatura $T = 300^\circ\text{K}$. Vemos que para níveis vibracionais mais altos o número de moléculas decresce rapidamente.

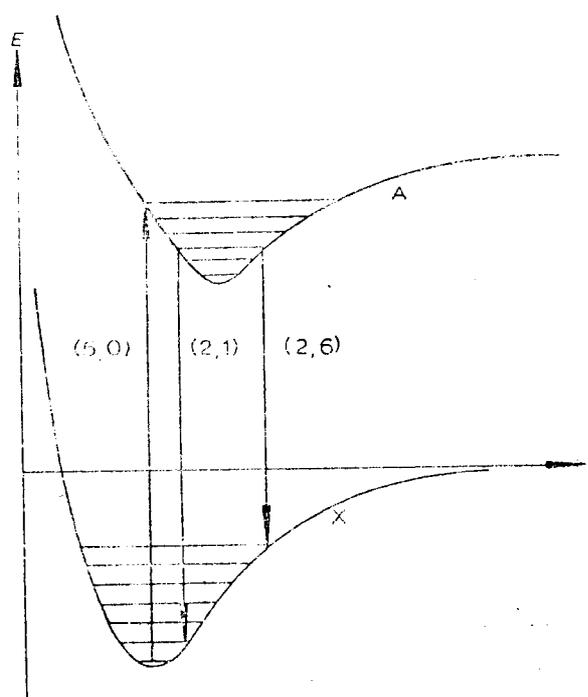


Fig. 3 - Ilustração do princípio de Franck-Condon. As transições mais prováveis em emissão a partir do nível $v' = 2$ são para os níveis $v'' = 1$ e 6. A mais provável absorção a partir do nível $v'' = 0$ é para $v' = 5$.

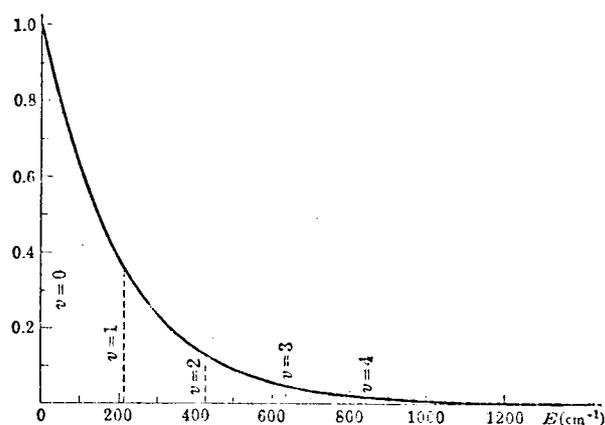


Fig. 4 - Fator de Boltzmann e Distribuição Térmica dos Níveis Vibracionais. A curva nos dá a função $e^{-E/kT}$ para $T = 300^{\circ}\text{K}$, com E em cm^{-1} . As linhas tracejadas correspondem aos níveis vibracionais do estado fundamental do I_2 [H50].

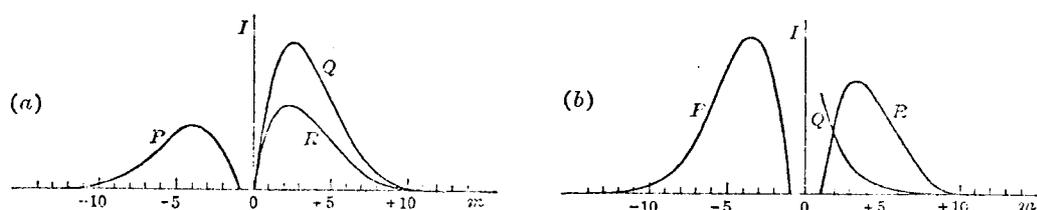


Fig. 5 - Distribuição de intensidade em bandas de emissão com o ramo Q. (a) Transição $1_{\Pi} - 1_{\Sigma}$, (b) Transição $1_{\Pi} - 1_{\Pi}$. Assume os valores J para o ramo Q, $-J$ para o ramo P e $J+1$ para o ramo R.

Por último, a variação da intensidade das linhas espectrais de uma banda rovibracional em função de J é dada essencialmente pela distribuição de população nos níveis rotacionais. No caso de uma distribuição térmica teremos

$$I_{\text{abs}} \propto S_J e^{-\frac{F_{v''}(J'')hc}{kT}} \quad (I.38)$$

onde S_J , o fator de Hönl-London [H50], é a parte dependente de J de $\sum |R^{n_i m_k}|^2$ e inclui o peso estatístico correspondente a degenerescência do nível rotacional J . Em $\sum |R^{n_i m_k}|^2$, R^{nm} é o elemento de matriz do momento de transição dipolar, e a soma é feita sobre todos os subníveis degenerados. S_J depende ainda do ramo rotacional P , Q e R e do momentum angular eletrônico dos estados inicial e final envolvidos na transição. Na Figura 5 temos ilustrado a distribuição de intensidade nos ramos P , Q e R para as transições eletrônicas $1_{\Pi} - 1_{\Sigma}$ e $1_{\Pi} - 1_{\Pi}$.

Para moléculas homonucleares observaremos entre as transições rotacionais com J'' par e aquelas com J'' ímpar, uma alternância na intensidade, com uma razão entre as intensidades das linhas fortes para as linhas fracas igual a $(I+1)/I$ onde I é o spin nuclear. Para o iodo $I = 5/2$ e $(I+1)/I = 7/5$. A origem desta alternância veremos mais adiante juntamente com as propriedades de simetria dos níveis rotacionais.

I.8 - Classificação dos Estados Eletrônicos

Para o movimento dos elétrons no campo elétrico de um

átomo, o momentum angular orbital eletrônico L é uma constante de movimento, sendo então um bom número quântico para a classificação dos níveis de energia do átomo.

Numa molécula diatômica o campo elétrico na qual se movem os elétrons, apresenta simetria axial na direção do eixo internuclear. Em consequência, o momentum angular orbital eletrônico total L , irá precessionar em torno da direção do campo (eixo internuclear), e apenas a sua componente M_L nesta direção será uma constante de movimento, com M_L assumindo os valores

$$M_L = L, L-1, L-2, \dots -L \quad . \quad (I.39)$$

Como no efeito Stark, uma reversão no movimento de todos os elétrons leva a um estado de mesma energia mas com sinal de M_L trocado, de modo que apenas os estados com diferentes valores de M_L possuem energias diferentes. Estes estados são caracterizados pelo número quântico Λ definido por

$$\Lambda = |M_L| \quad . \quad (I.40)$$

De acordo com (I.39) para um dado valor de L , o número quântico pode assumir os valores

$$\Lambda = 0, 1, 2, \dots L \quad , \quad (I.41)$$

correspondendo respectivamente aos estados $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$

Os estados Π, Δ, Φ, \dots são duplamente degenerado correspondendo a $M_L = \pm \Lambda$. O estado Σ é não degenerado.

Para os estados com $\Lambda \neq 0$ o movimento orbital dos elé

trons produzirá um campo magnético interno na direção do eixo internuclear. Este campo magnético interno irá agir sobre o spin total \mathbf{S} , resultante dos spins eletrônicos individuais da molécula, provocando a precessão de \mathbf{S} em torno da direção do campo com uma componente constante M_S nesta direção. Para moléculas M_S é representado pela letra grega Σ (não deve ser confundido com o estado Σ), podendo assumir os valores

$$\Sigma = S, S - 1, S - 2, \dots -S, \quad (\text{I.42})$$

correspondendo a $2S + 1$ valores diferentes de Σ . Para $\Lambda = 0$, numa molécula sem rotação, o número quântico Σ não é definido.

A componente do momento angular eletrônico total Ω , na direção do eixo internuclear, é obtida somando $\Lambda + \Sigma$. Como ambos os vetores estão na mesma direção, o número quântico Ω será dado por

$$\Omega = |\Lambda + \Sigma| \quad (\text{I.43})$$

Para $\Lambda \neq 0$ haverá $2S + 1$ valores diferentes de $\Lambda + \Sigma$ para cada valor de Λ (e também para Ω , se $\Lambda \geq S$), que corresponderão a $2S + 1$ estados de energias diferentes, devido a interação de S com o campo magnético produzido por Λ . Assim para um dado $\Lambda \neq 0$ o termo eletrônico será decomposto em $2S + 1$ componentes, ditos múltipletes.

A quantidade $2S + 1$ é chamada de multiplicidade do estado e conforme a nomenclatura usual, $2S + 1$ será incluído no símbolo do termo eletrônico como um índice superior esquerdo e o va

lor de $\Lambda + \Sigma$ irá como um índice inferior direito. Por exemplo, os estados com $\Lambda = 1$ e $S = 1$ serão caracterizados pelos símbolos ${}^3\Pi_2$, ${}^3\Pi_1$ e ${}^3\Pi_0$.

I.9 - Propriedades de Simetria das Autofunções Eletrônicas

Na classificação dos estados eletrônicos da molécula é importante considerar as propriedades de simetria das autofunções eletrônicas, que dependem por sua vez das propriedades de simetria do campo em que se movem os elétrons.

Em uma molécula diatômica, qualquer plano que contenha o eixo internuclear é um plano de simetria. De modo que a autofunção eletrônica de um estado não degenerado (estado Σ), ficará igual ou trocará de sinal ao sofrer uma operação de reflexão através de um destes planos, sendo então caracterizado respectivamente pelos sinais + e -, ou seja, (Σ^+ e Σ^-).

O mesmo é válido para os estados com $\Omega = 0$ e $\Lambda \neq 0$, neste caso os estados serão caracterizados respectivamente pelos símbolos ${}^{2S+1}\Lambda_0^+$ e ${}^{2S+1}\Lambda_0^-$, ou se Λ não está definido teremos os estados 0^+ e 0^- correspondentes a Σ^+ e Σ^- .

Se os dois núcleos na molécula tiverem a mesma carga, então o campo na qual se movem os elétrons tem um centro de simetria. Em consequência as autofunções eletrônicas ficarão invariantes ou simplesmente trocarão o sinal quando sofrerem uma operação de inversão em torno deste centro de simetria (que significa trocar

as coordenadas x_i, y_i, z_i , de todos os elétrons por seus respectivos negativos $-x_i, -y_i, -z_i$). No primeiro caso teremos um estado par, sendo indicado pela letra g ("gerade") como índice inferior direito, e no segundo teremos um estado ímpar e será indicado pela letra u ("ungerade") do mesmo modo. O spin eletrônico não tem influência sobre esta propriedade de simetria, de modo que os diversos componentes de um dado termo multiplete são todos pares (g) ou todos ímpares (u).

I.10 - Acoplamento dos Movimentos Eletrônicos e Rotacional; Casos de Hund

Até aqui nós consideramos os termos de energia eletrônica e rotacional como independentes. Mas no momento que os detalhes finos dos estados eletrônicos tornam-se importantes neste estudo, devemos considerar a mútua influência dos movimentos rotacional e eletrônico da molécula, que se manifesta na forma de acoplamentos entre o spin eletrônico, o momentum angular orbital eletrônico e o momentum angular de rotação. Os diferentes modos de acoplamento entre os diferentes momentos angulares na molécula são estudados nos "casos de acoplamento de Hund" [H50]. Apresentaremos aqui apenas os dois modos de acoplamento que são importantes para a molécula de iodo - ou seja, o caso (a) e o caso (c) de Hund.

Caso (a) de Hund: Este caso é observado quando a interação da rotação nuclear com o movimento eletrônico é muito fraca,

enquanto o movimento orbital e o spin eletrônico estão por si mesmos fortemente acoplados ao eixo internuclear. O momentum angular eletrônico Ω na direção do eixo internuclear, assim como Λ e Σ , estão perfeitamente definidos neste caso. Ω e o momentum angular de rotação nuclear N formam a resultante J , o momentum angular total da molécula. O vetor J é constante em magnitude e direção enquanto Ω e N realizam o movimento de nutação em torno de J .

A energia rotacional no caso (a), desprezando as constantes de distorção centrífuga, será dada por

$$F_v(J) = B_v [J(J+1) - \Omega^2] + A\Omega^2 . \quad (I.44)$$

o termo constante $A\Omega^2$ pode ser incluído na energia eletrônica T_e . Ω é a componente de J na direção do eixo internuclear, de modo que níveis com $J < \Omega$ não podem ocorrer. Então para um dado Ω teremos

$$J = \Omega, \Omega + 1, \Omega + 2, \dots \quad (I.45)$$

Caso (c) de Hund: Em alguns casos (para moléculas pesadas ou em grandes distâncias internucleares) o campo elétrico ao longo do eixo internuclear não é suficientemente forte para desacoplar o spin S do momentum angular orbital L . Teremos então o caso (c) de Hund.

O acoplamento L e S dará o momentum angular resultante J_a que precessiona em torno do eixo internuclear com uma componente constante Ω nesta direção. O vetor Ω e o momentum angular de rotação nuclear N formarão como no caso (a) o momentum angular total J . A energia rotacional e os valores que J pode assumir se

rão dados novamente pelas equações (I.44) e (I.45).

No caso (c) de Hund Λ e Σ não estão definidos e os estados são caracterizados pelo número quântico Ω .

Os casos de Hund são situações extremas; na realidade podemos encontrar casos intermediários ou mesmo dois modos de acoplamento diferentes no mesmo estado eletrônico para diferentes distâncias internucleares. A transição do caso (a) para o caso (c) é facilmente entendida, já que em ambos os casos Ω está definido e a energia rotacional é dada pela mesma expressão. Nas Figuras 6 e 7 apresentamos os diagramas vetoriais para os casos (a) e (c) de Hund.

Um estudo completo dos casos de Hund para acoplamento pode ser encontrado nas referências [H50], [SW76] e [M34].

I.11 - Desdobramento Tipo Λ e Tipo Ω

Nos casos de Hund em que Λ está definido, a interação do momentum angular L e a rotação dos núcleos torna-se importante para os níveis rotacionais mais altos, produzindo uma decomposição em duas componentes, com diferentes energias, para cada valor de J naqueles estados com $\Lambda \neq 0$ que são duplamente degenerados em ausência da rotação. Este desdobramento dos termos de energia, chamado desdobramento tipo Λ , é maior quanto maior o valor de J .

No caso (c) de Hund a interação da rotação dos núcleos com Ω produz o desdobramento tipo Ω , análogo ao desdobramento tipo Λ , para os estados com $\Omega \neq 0$.

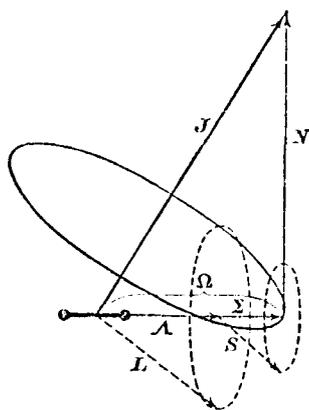


Fig. 6 - Diagrama vetorial para o caso (a) de Hund. A elipse sólida indica a nutação de Ω em torno de J . A precessão de L e S em torno da direção internuclear é indicada pela elipse tracejada.

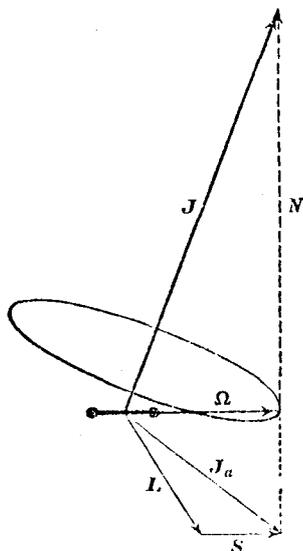


Fig. 7 - Diagrama vetorial para o caso (c) de Hund.

1.12 - Propriedades de Simetria dos Níveis Rotacionais

Um estado molecular é dito positivo ou negativo, conforme a autofunção total Ψ permaneça inalterada ou troque de sinal ao sofrer uma operação de inversão em torno da origem (que significa trocar as coordenadas x, y, z de todas as partículas, incluindo os núcleos, por seus negativos $-x, -y, -z$).

A autofunção total Ψ de uma molécula diatômica é dada em primeira aproximação por $\Psi = \Psi_e \Psi_v \Psi_r$. A parte vibracional Ψ_v

depende apenas da distância internuclear r , ficando invariante sob as operações de simetria. O comportamento da parte eletrônica Ψ_e frente a uma operação de inversão será melhor entendido se considerarmos que uma inversão equivale a uma rotação de 180° em torno de um eixo perpendicular ao eixo internuclear, seguido de uma reflexão através do plano perpendicular a este eixo de rotação e que contenha o eixo internuclear. A primeira operação deixa Ψ_e inalterada, já que Ψ_e depende apenas das coordenadas dos elétrons relativos aos núcleos e da distância internuclear, enquanto a segunda operação, como foi visto anteriormente, deixa Ψ_e inalterada para os estados Σ^+ e troca o sinal para os estados Σ^- . Nos estados com $\Lambda = 0$, o desdobramento tipo Λ produz, para cada valor de J , dois estados com propriedades de simetria $+$ e $-$ respectivamente. A parte rotacional Ψ_r que depende apenas da orientação da molécula no espaço, sob a operação de inversão ficará inalterada para os valores pares do número quântico rotacional K (J para o caso (c)) e trocará o seu sinal para os valores ímpares de K . Então para os estados em que Ψ_e permanece inalterado (Σ^+), os níveis rotacionais serão caracterizados por $+$ e $-$ para K par e ímpar, respectivamente, e vice-versa quando Ψ_e troca de sinal sob a operação de inversão (estado Σ^-).

Quando os dois núcleos da molécula diatômica são idênticos nós temos de considerar ainda a propriedade de simetria com respeito a troca dos dois núcleos. A troca dos núcleos pode ser

* K é o número quântico rotacional correspondente ao vetor $K = \Lambda + N$, o momentum angular total à parte do spin. O número quântico K pode assumir os valores inteiros $K = \Lambda, \Lambda + 1, \Lambda + 2, \dots$

entendida como uma operação de inversão de todas as partículas em relação a origem e em seguida uma inversão apenas dos elétrons em torno da origem. Estas duas operações já foram citadas acima; podemos ver que os níveis rotacionais positivos são simétricos (s) e os negativos são anti-simétricos (a) para os estados pares (g). Para os estados eletrônicos ímpares (u) observaremos o contrário. Estas propriedades de simetria estão reunidas num exemplo representado na Figura 8.

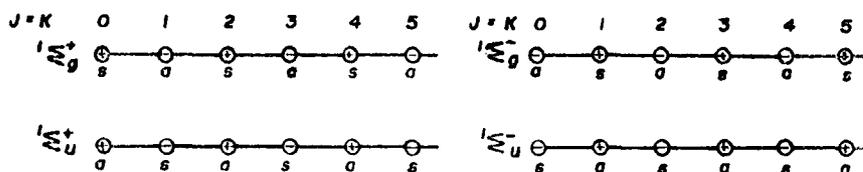


Fig. 8 - Propriedades de simetria dos níveis rotacionais do estado ${}^1\Sigma$ para núcleos idênticos. \oplus e \ominus significam respectivamente níveis rotacionais positivos e negativos, s significa simétrico e a significa anti-simétrico.

I.13 - Regras de Seleção para Transições Eletrônicas

Nem todas as transições eletrônicas podem ser observadas. O que nos dirá se uma dada transição é ou não possível, são as regras de seleção. Estas regras são obtidas da mecânica quântica calculando os elementos de matriz R do momento de dipolo elétrico. O conjunto de regras de seleção que apresentaremos a seguir

são válidas para transições envolvendo radiação de dipolo elétrico de acordo com os modelos estudados até aqui para os estados eletrônicos. Numa forma resumida nós temos as seguintes regras:

Termos positivos combinam somente com termos negativos e vice-versa, simbolicamente

$$+ \leftrightarrow - , \quad + \nleftrightarrow + \quad - \nleftrightarrow - , \quad (I.46)$$

onde \leftrightarrow e \nleftrightarrow significam respectivamente transição permitidas e não permitidas.

Para moléculas com núcleos de cargas iguais os estados pares combinam apenas com estados ímpares, ou

$$g \leftrightarrow u , \quad g \nleftrightarrow g \quad u \nleftrightarrow u , \quad (I.47)$$

e ainda para núcleos idênticos, os termos simétricos combinam apenas com termos simétricos e os termos anti-simétricos apenas com anti-simétricos, ou seja

$$s \leftrightarrow s , \quad a \leftrightarrow a \quad s \nleftrightarrow a . \quad (I.48)$$

Se os núcleos idênticos têm spin nuclear nulo ($I=0$), a proibição $s \nleftrightarrow a$ é rigorosamente obedecida, mesmo para transições não radiativas. Em consequência, se as moléculas estiverem inicialmente num estado simétrico (ou anti-simétrico), permanecerá sempre no mesmo tipo de estado. De modo que numa banda espectral deste tipo de molécula observaremos alternadamente uma linha rotacional ausente. Se o spin nuclear não é nulo, a proibição não é obedecida rigorosamente, encontraremos então tanto estados simé

tricos como anti-simétricos mas com pesos estatísticos diferentes.

Em concordância com as regras de seleção representadas em (I.46) e (I.48), a regra de seleção para o número quântico J é

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad \text{com a restrição} \quad J = 0 \leftrightarrow J = 0 \quad (\text{I.49})$$

e

$$\Delta J = 0 \quad \text{proibido para} \quad \Lambda = 0 \rightarrow \Lambda = 0 \quad \text{e} \quad \text{ou} \quad (\text{I.50})$$

$$\Omega = 0 \rightarrow \Omega = 0 \quad .$$

A validade das demais regras de seleção, que seguem, depende do modo de acoplamento envolvido.

Se Λ é definido (caso (a)) temos a regra

$$\Delta \Lambda = 0, \pm 1 \quad , \quad (\text{I.51})$$

e adicionalmente os estados Σ^+ não podem combinar com os estados Σ^- , ou seja

$$\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+, \quad \Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-, \quad \Sigma^+ \leftrightarrow \Pi, \quad \Sigma^- \leftrightarrow \Pi, \quad \Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^- \quad . \quad (\text{I.52})$$

Do mesmo modo se S e ou Σ são definidos teremos respectivamente

$$\Delta S = 0 \quad \text{e} \quad \text{ou} \quad \Delta \Sigma = 0 \quad (\text{I.53})$$

Nos casos em que Ω está definido (casos (a) e (c)) temos

$$\Delta \Omega = 0, \pm 1 \quad , \quad (\text{I.54})$$

com as restrições

$$0^+ \leftrightarrow 0^+, 0^- \leftrightarrow 0^-, 0^+ \leftrightarrow 1, 0^- \leftrightarrow 1, 0^+ \leftrightarrow 0^- \quad (\text{I.55})$$

Todas estas regras são rigorosamente válidas para os casos idealizados, mas em moléculas reais algumas das regras podem não ser muito importante ou mesmo não ter nenhum significado. Um estudo detalhado das regras de seleção pode ser encontrado na referência [H50].

I.14 - Perturbação dos Estados Eletrônicos

É comumente observado em algumas transições eletrônicas que uma ou sucessivas linhas de uma banda apresenta um sensível desvio da posição prevista. Algumas vezes estas linhas apresentam intensidade anormalmente pequena.

Estas e outras anomalias são entendidas como perturbação sofrida por um dos estados eletrônicos que participam da transição, devido a um outro estado próximo. Esta perturbação acontecerá sempre entre dois estados eletrônicos que apresentam níveis rotacionais com aproximadamente a mesma energia e satisfazendo certas regras de seleção. O deslocamento dos níveis de suas posições normais será sempre no sentido de afastar os dois níveis que estão interagindo, e será tanto maior quanto menor a diferença de energia entre os dois níveis sem a perturbação. Além disso, cada um dos dois estados assumirá propriedades do outro, apresentando uma espécie de hibridização. Esta hibridização poderá causar o

surgimento de linhas adicionais que normalmente não seriam observadas devido as regras de seleção; e enquanto esta nova linha torna-se mais intensa, a outra linha perturbada terá sua intensidade atenuada, de modo que a soma das intensidades será a mesma do sistema não perturbado [Er77].

Dois estados eletrônicos que se perturbam mutuamente, além de possuírem níveis rotacionais com aproximadamente a mesma energia, devem satisfazer uma série de regras de seleção para perturbação [H50], que são:

Ambos os estados devem ser positivos ou ambos negativos.

Para núcleos idênticos, ambos os estados devem apresentar a mesma simetria, s ou a.

Para núcleos de mesma carga, ambos os estados devem ter a mesma paridade, g ou u.

Ambos os estados devem ter o mesmo momentum angular total, ou seja, $\Delta J = 0$.

Ambos os estados devem ter a mesma multiplicidade, ou seja, $\Delta S = 0$.

O valor de Λ (ou Ω no caso (c) de Hund) nos dois estados pode diferir apenas por 0, ± 1 , ou seja, $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$ (ou $\Delta\Omega = 0, \pm 1$).

Adicionalmente, semelhante ao princípio de Franck-Condon para transições eletrônicas, uma perturbação forte irá ocorrer somente se as autofunções vibracionais nos dois estados se sobreporem adequadamente, ou seja, se os níveis estiverem na vizinhança da intersecção das curvas de energia potencial dos dois estados eletrônicos.

Uma perturbação mútua entre dois estados eletrônicos com o mesmo Λ e as mesmas propriedades de simetria (estados da mesma espécie) pode ocorrer mesmo numa aproximação em que os movimentos rotacional e vibracional dos núcleos são desconsiderados. Conforme foi mencionado acima a interação entre os dois estados tende a repelir os seus respectivos níveis de energia, e desde que a curva de energia potencial é definida como a curva representando a energia de um estado eletrônico com os núcleos considerados fixos em cada ponto da curva, pode-se, de acordo também com a teoria de perturbação [NWig29], [LL67], [H50], formular a seguinte regra: As curvas de energia potencial de dois estados eletrônicos de mesma espécie não podem cruzar-se (ou seja, dois estados eletrônicos de mesma espécie repelem-se mutuamente). A Figura 9 nos dá uma idéia intuitiva desta regra.

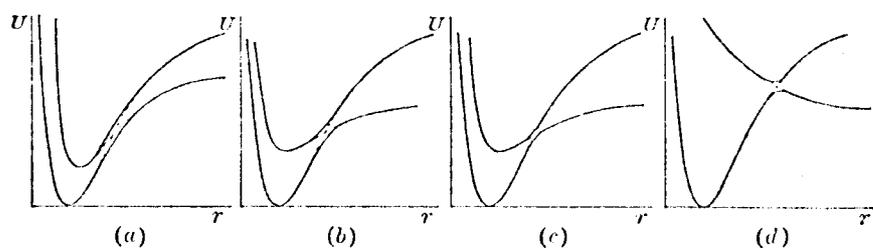


Fig. 9 - Diferentes casos de "não cruzamento" de curvas de energia potencial. As linhas tracejadas dão o curso das curvas na aproximação de ordem zero.

I.15 - Orbitais Eletrônicos nas Moléculas Diatômicas; Con- figuração Eletrônica

Os estados eletrônicos moleculares, para moléculas diatômicas, são originados do movimento de um ou vários elétrons no campo elétrico inhomogeneo de simetria axial na direção do eixo internuclear devido aos dois núcleos da molécula. O arranjo eletrônico detalhado para os possíveis estados de uma molécula é difícil de ser obtido diretamente, sendo interessante considerar primeiro os possíveis orbitais eletrônicos individuais e então estudar os estados moleculares que resultam quando alguns deste orbitais são ocupados por elétrons. Os estados serão caracterizados pelos números quânticos daquelas propriedades que são quantizadas na molécula, principalmente os momentos angulares.

Os orbitais eletrônicos de uma molécula diatômica serão melhor descritos em termos dos orbitais obtidos nos casos limites em que a distância internuclear diminui até zero (átomo unido), e quando a distância internuclear cresce para o infinito (átomos separados).

Para o primeiro caso consideremos um átomo com peso atômico igual ao da molécula que será obtida. Imaginemos então o seu núcleo atômico separando-se em dois núcleos correspondentes aos núcleos que formarão a molécula diatômica. Em consequência o campo elétrico devido aos núcleos passará da simetria esférica para a simetria axial. O efeito sobre os orbitais é comparável ao de um campo elétrico externo aplicado ao longo da direção internuclear. Estes orbitais modificados serão caracterizados pelos três

números quânticos n , ℓ , λ . Onde n é o número quântico principal, ℓ é o número quântico do momentum angular orbital representado pelas letras s , p , d , ... , correspondentes a $\ell = 0, 1, 2, \dots$, e $\lambda = |m_\ell|$ é a componente do momentum angular orbital na direção do eixo internuclear, podendo assumir os valores $0, 1, 2, \dots, \ell$, indicados respectivamente pelas letras gregas $\sigma, \pi, \delta, \dots$.

De modo semelhante, quando dois átomos separados que correspondem a molécula diatômica são aproximados um do outro, os orbitais eletrônicos são afetados pela imposição de uma direção axial. Esta mudança de simetria irá distinguir entre os orbitais atômicos que tem o mesmo valor de ℓ mas diferentes orientações relativas ao eixo internuclear que está sendo formado.

Estes orbitais modificados serão novamente caracterizados pelos mesmos três números quânticos do caso anterior, mas na ordem λ, n, ℓ . Para moléculas diatômicas heteronucleares, cada orbital atômico dará origem a um orbital molecular diferente, que será distinguido por um índice A ou B, representando o átomo do qual originou o orbital. Para moléculas diatômicas homonucleares, os orbitais atômicos correspondentes nos dois átomos formarão dois orbitais moleculares caracterizados pelos mesmos números quânticos $\lambda n \ell$, mas com simetrias das auto-funções eletrônicas diferentes em relação a operação de inversão em torno da origem. Estes estados serão caracterizados pelos índices g ou u conforme a auto-função fique inalterada ou troque o sinal nesta operação de inversão.

Na correlação entre os dois limites, o número quântico λ estará definido mesmo para as posições intermediárias, de mo

do que cada orbital, no caso limite do átomo unido, corresponderá a um orbital com o mesmo valor de λ no caso limite dos átomos separados. Além disso para moléculas homonucleares o caráter g ou u no limite dos átomos separados corresponderá no limite do átomo unido a um orbital de mesma simetria, isto é, de acordo com a teoria dos orbitais atômicos, orbitais com valor de ℓ par tem propriedades g e ℓ ímpar tem propriedades u.

Na Figura 10 apresentamos um diagrama de energia juntamente com a correlação entre os orbitais moleculares obtidos nos dois casos limites para moléculas diatômicas homonucleares.

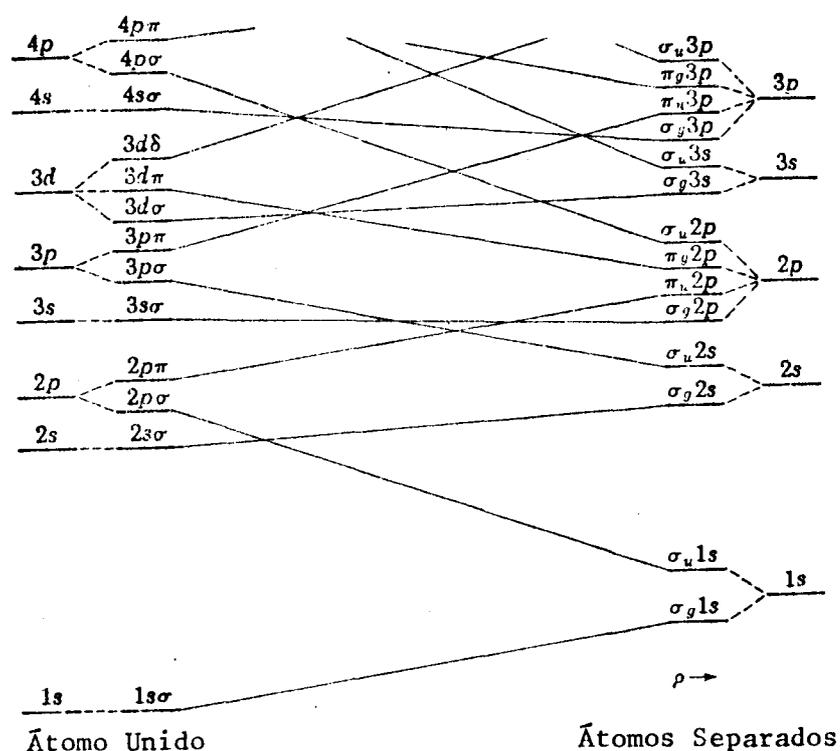


Fig. 10 - Diagrama esquemático da correlação dos orbitais moleculares de moléculas homonucleares.

O arranjo dos elétrons individuais num dado estado eletrônico de uma molécula será caracterizado pela configuração eletrônica da molécula, definida pelo conjunto de números quânticos de todos os elétrons na molécula.

Numa molécula como num átomo, o número de elétrons que podem estar no mesmo orbital é limitado pelo princípio de exclusão de Pauli, ou seja, dois elétrons não podem ter o mesmo conjunto de números quânticos n , l , m_l e m_s .

Para uma molécula o orbital eletrônico é caracterizado pelo número quântico $\lambda = |m_l|$ no lugar de m_l , e como m_s pode ter apenas os valores $+\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$, para dados n e l poderão haver apenas dois elétrons com $\lambda = 0$ ($m_l = 0$, $m_s = \pm \frac{1}{2}$), ou seja, o orbital σ é completo com dois elétrons. No entanto poderão haver quatro elétrons para cada $\lambda \neq 0$ ($m_l = +\lambda$, $m_s = \pm \frac{1}{2}$ e $m_l = -\lambda$, $m_s = \pm \frac{1}{2}$), ou seja, os orbitais π , δ , ... são completos com quatro elétrons.

As energias relativas dos diversos orbitais variam para as diferentes moléculas. Para as moléculas diatômicas homonucleares pesadas como o I_2 , esta ordem de energia dos orbitais tende a concordar com o limite dos átomos separados, de acordo com o esquema da Figura 10. Os orbitais com mesmo número quântico principal n constituem uma camada eletrônica molecular. Os orbitais completos e conseqüentemente as camadas internas com todos os orbitais completos, tem spin e momentum orbital resultante nulos, de modo que apenas os orbitais da última camada, a camada de valência da molécula, é significativa na formação dos diversos estados eletrônicos da molécula. A configuração do estado fundamental

do I_2 é:

$$KKLLMMNN(\sigma_g 5s)^2 (\sigma_u 5s)^2 (\sigma_g 5p)^2 (\pi_u 5p)^4 (\pi_g 5p)^4 {}^1\Sigma_g^+$$

onde KK, LL, MM, NN indicam as camadas internas que estão completamente preenchidas, e os demais orbitais são indicados de acordo com a notação para o limite dos átomos separados. Usualmente as diversas configurações da camada de valência do I_2 são representadas apenas pelo conjunto de números m, p, q, n, com $m+p+q+n=10$, que são respectivamente os números de ocupação dos orbitais mais energéticos da camada de valência, ou seja, m p q n representa a configuração $\sigma_g^2 \sigma_u^2 \sigma_g^m \pi_u^p \pi_g^q \sigma_u^n$, onde omitimos as camadas internas completas e os valores de n e ℓ dos orbitais atômicos originais de cada orbital molecular.

Para uma dada configuração eletrônica em geral resultam vários estados eletrônicos da molécula, que considerando as interações entre os elétrons individuais, apresentam energias consideravelmente diferentes. Uma boa aproximação para descrever os estados eletrônicos moleculares é obtida supondo que os momenta angulares orbitais dos elétrons individuais são fortemente acoplados uns aos outros formando uma resultante Λ na direção do eixo internuclear, igual a soma dos momenta angulares individuais λ_i , ou seja,

$$\Lambda = \sum \lambda_i \quad , \quad (I.56)$$

que será uma simples soma algébrica já que as diversas componentes no somatório estão na mesma direção. Os spins dos elétrons in

dividuais acoplam-se entre si formando o spin resultante \mathbf{S} , dado por

$$\mathbf{S} = \sum \mathbf{s}_i \quad , \quad (\text{I.57})$$

Este tipo de acoplamento é semelhante ao acoplamento de Russell-Saunders para átomos [H50]. O termo eletrônico será então caracterizado pelas letras gregas Σ , Π , Δ , ... indicando o valor de $\Lambda = 0, 1, 2, \dots$ respectivamente, com um índice superior esquerdo indicando a multiplicidade $2S+1$. Para moléculas homonucleares o estado eletrônico será par e indicado com g se o número de elétrons u for par e o estado será ímpar e indicado com um u se o número de elétrons u for ímpar. Por outro lado, para um estado eletrônico, a propriedade de simetria em relação a um plano contendo o eixo internuclear depende das interações finas entre os elétrons individuais e não pode ser obtido por uma análise simples.

Outro tipo de acoplamento, importante para moléculas pesadas, é obtido supondo que o spin \mathbf{s}_i e o momentum angular orbital na direção do eixo internuclear λ_i são fortemente acoplados, formando uma resultante ω_i para cada elétron individual. Os ω_i dos vários elétrons serão acoplados formando a resultante. Similar ao acoplamento de Russell-Saunders para moléculas, chamado acoplamento (Λ, \mathbf{S}) , o acoplamento considerado agora é chamado acoplamento (ω, ω) . Neste tipo de acoplamento Λ e S não são definidos e os estados eletrônicos resultantes serão caracterizados pelo valor de Ω correspondente ao caso (c) de Hund. A resultante Ω será obtida por uma simples soma algébrica conforme a expressão

$$\Omega = \sum_i \omega_i \quad (\text{I.58})$$

Para as propriedades de simetrias são válidas as mesmas observações feitas no caso anterior.

Na Tabela I são apresentadas as diversas configurações eletrônicas da molécula de iodo juntamente com os possíveis estados eletrônicos resultantes para cada configuração. Em continuação apresentamos no capítulo seguinte um breve estudo sobre o espectro molecular do iodo, que em outras palavras é um caso particular do que foi apresentado acima.

TABELA I - Energias vertical estimadas, produtos de dissociação preditos e principais transições preditas para os estados eletrônicos das camadas de valência do I_2 .

ENERGIA VERTICAL MÉDIA ESTIMADA (eV)	CONFIGURAÇÃO ELETRÔNICA	ESTADO ELETRÔNICO	ENERGIA VERTICAL ESTIMADA (eV)	PRODUTOS DE DISSOCIAÇÃO PREDITOS	PRINCIPAIS TRANSIÇÕES PREDITAS	
					ABSORÇÃO DO X	EMIÇÃO
11.3	$1\Sigma_g^+$	0^+	11.3	$1S$	p	
9.4	1342	$1\Pi_u$	9.8	$1D$	mf	$\left. \begin{array}{l} \text{i p/2341} \\ \text{i p/1432} \\ \text{f p/2242} \end{array} \right\}$
		$3\Pi_u$	9.8	$1S(3P_0)$	me	
		0^-	9.8	$3P_1$	p	
		1	9.1	$3P_1$	mmf	
		2	8.9	$1D(3P_2)$	p	
7.8	1432	1	8.1	$1D$	$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \\ \end{array} \right\} p$	$\left. \begin{array}{l} \text{i p/2431} \\ \text{f p/1441} \\ \text{f p/2332} \end{array} \right\}$
		$0^+(E?)$	8.1; T_0 obs	$1D(3P_0)$		
		0^-	8.0	$3P_1$		
		1	7.5	$3P_1$		
		2	7.4	$3P_2$		
7.4	2242	$0^+(E??)$	7.6	$3P_0(1D)$	$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \\ \end{array} \right\} p$	$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \text{i p/2332} \end{array} \right\}$
		2	7.4	$1D$		
		1	7.1	$3P_2$		
		0^+	7.0	$3P_2$		

TABELA I (Continuação)

ENERGIA VERTICAL MÉDIA ESTIMADA (eV)	CONFIGURAÇÃO ELETRÔNICA	ESTADO ELETRÔNICO	ENERGIA VERTICAL ESTIMADA (eV)	PRODUTOS DE DISSOCIAÇÃO PREDITOS	PRINCIPAIS TRANSIÇÕES PREDITAS			
					ABSORÇÃO DO X	EMIÇÃO		
5.8	2332	$1\Sigma_u^+$	8.0; T ₀ obs	$1D$	me	$\left. \begin{array}{l} \text{i p/2422} \\ \text{f p/2341} \end{array} \right\}$		
		$1\Delta_u$	7.1	$3P_2(^1D)$	p			
		$3\Sigma_u^-$	6.1	$3P_2$	mf			
		0^+	6.0	$3P_2$	f			
		5.7	1441	$3\Sigma_u^+$	5.6	bb	p	$\left. \begin{array}{l} \text{mi obs} \\ \text{mmf obs} \\ \text{p} \end{array} \right\}$
				0^-	5.5	ab	mf	
				0^-	5.4	ab	p	
				$1\Sigma_u^-$	5.9	bb	mf	
				$3\Delta_u$	5.3	ab	p	
				3	4.7	aa	p	
4.2	2422	$1\Sigma_u^+$	6.77 obs	$3P_0(^1D)$	mi obs	$\left. \begin{array}{l} \text{mi obs} \\ \text{mmf obs} \\ \text{p} \end{array} \right\}$		
		$3\Sigma_u^+$	4.57 obs	ab	mmf obs			
		0^-	4.5	aa	p			
		0^+	4.4	bb	p			
5.7	1441	$1\Sigma_u^+$	6.77 obs	$3P_0(^1D)$	mi obs	$\left. \begin{array}{l} \text{mi obs} \\ \text{mmf obs} \\ \text{p} \end{array} \right\}$		
		$3\Sigma_u^+$	4.57 obs	ab	mmf obs			
		0^-	4.5	aa	p			
4.2	2422	$1\Sigma_g^+$	4.4	bb	$\left. \begin{array}{l} \text{mi obs} \\ \text{mmf obs} \\ \text{p} \end{array} \right\}$			
		$1\Delta_g$	4.2	ab				
		$3\Sigma_g^-$	3.9	aa*				
		1	3.8	ab				

TABELA I (Continuação)

ENERGIA VERTICAL MÉDIA ESTIMADA (eV)	CONFIGURAÇÃO ELETRÔNICA	ESTADO ELETRÔNICO	ENERGIA VERTICAL ESTIMADA (eV)	PRODUTOS DE DISSOCIAÇÃO PREDITOS	PRINCIPAIS TRANSIÇÕES PREDITAS	
					ABSORÇÃO DO X	EMIÇÃO
3.7	2341	$1\Pi_g$ $3\Pi_g$	4.1 4.1 4.1 3.4 3.2	ab ab* ab aa aa	} p ...	
2.1 obs	2431	$1\Pi_u$ $3\Pi_u$	2.38 2.37 obs 2.34	aa ab aa	f obs me obs p	... me p/X obs ...
0.00 obs	2440	$1\Sigma_g^+$ $0^+(X)$	0.00	aa	mf obs p	mf p/X obs p

Sob "produtos de dissociação preditos", aa significa dissociação para átomos nos estados $2P_{3/2} + 2P_{3/2}$, ab para $2P_{3/2} + 2P_{1/2}$, e bb para $2P_{1/2} + 2P_{1/2}$; para os estados de caráter iônico, que dissociam nos íons $I^-(1S)$ e $I^+(3P_2)$, ou $3P_1$ ou $3P_0$ ou $1D$ ou $1S$, apenas os estados correspondentes ao íon I^+ é listado nesta coluna. Entre parênteses uma alternativa para estes produtos, supondo que haja conservação da multiplicidade do spin na dissociação da molécula.

Sob "principais transições preditas", p, i, me, f, m, significam respectivamente proibida, intensa, média, fraca, muito.

Detalhes sobre esta tabela pode ser encontrada na referência [M71].

II - O ESPECTRO MOLECULAR DO IODO

II.1 - Introdução

O espectro molecular do iodo tem sido objeto de numerosos estudos tanto experimentais como teóricos. Apresentamos neste capítulo um breve estudo da série de publicações que encontramos na literatura contendo predições teóricas e evidências experimentais sobre as curvas de energia potencial, constantes espectroscópicas e outros fatores dos estados eletrônicos da camada de valência da molécula de iodo, observadas em estudos de absorção, emissão e fluorescência, empregando a técnica convencional de interpretação dos espectros fotográficos [M71].

Um estudo detalhado sobre a interpretação do espectro molecular dos halogêneos, foi publicado por Mulliken, numa série de artigos, na década de 30 [M34]. A partir de então, valiosas informações sobre o espectro molecular do iodo foram acumuladas e suas interpretações sucessivamente revisadas. Na referência [M71] Mulliken nos apresenta um quadro dos mais completos, que reproduzimos na Figura 11, com desenhos das curvas de energia potencial estimadas para aqueles estados da camada de valência que dissociam em dois átomos neutros, nos seus estados $^2P_{3/2}$ ou $^2P_{1/2}$, e para alguns estados que dissociam nos íons I^+ , nos seus estados 3P_2 , 3P_1 , 3P_0 , 1D e I^- no estado 1S . Da mesma referência reproduzimos também a Tabela I com os valores das energias dos diversos estados, medidos verticalmente a partir do mínimo da curva de energia potencial do estado X do iodo molecular.

II.2 - Os Estados que Dissociam em Átomos Neutros

A maioria dos estados que dissociam em átomos neutros tem curvas de energia potencial essencialmente repulsivas, com apenas um mínimo raso num valor de r maior que a posição de equilíbrio r_e (2,666 Å) do estado X [M71], [L70]; estas curvas se caracterizam por atingirem rapidamente uma forma assintótica, que para as grandes distâncias corresponde às interações de dipolos, quadrupolos e forças de Van der Waals, que podem ser expressas por uma série de r^{-n} com $n \geq 3$. Destes estados, apenas o estado fundamental X e o estado B, da configuração eletrônica 2440 e 2431 respectivamente, tem um mínimo profundo nas suas curvas de energia potencial, devido à predominância dos elétrons ligantes σ_g e π_u sobre os elétrons antiligantes σ_u e π_g . Estes dois estados são os principais responsáveis pela intensa absorção na região do visível, tendo suas curvas de energia potencial e naturezas perfeitamente estabelecidas pelas evidências experimentais.

II.3 - O Espectro Visível do Iodo; O Estado Fundamental e

o Estado B $^3\Pi_0^+$
 $_u$

A grande quantidade de informação obtidas pelas diversas transições envolvendo o estado fundamental do I_2 , $X \ ^1\Sigma_g^+$ da configuração 2440, nos permite descrever a curva de energia potencial e os seus níveis de energia vibracional-rotacional, com grande precisão até o limite de dissociação [L70].

Transições para alguns dos estados repulsivos de simetria "gerade" foram observadas em espectros de emissão a partir de estados de energia mais alta, juntamente com a emissão para os níveis do estado fundamental próximo ao limite de dissociação [L70], [M71].

O intenso espectro de absorção do iodo na região do visível consiste de transições, a partir do estado fundamental, para os estados $A \ ^3\Pi_{1u}$, $B \ ^3\Pi_{0u}^+$ e $^1\Pi_u$ da configuração eletrônica 2431. Cerca de 20% desta absorção é devida ao estado $^1\Pi_u$; muito pouco, na região do vermelho, é devido ao estado $A \ ^3\Pi_{1u}$ e o restante é constituído pela transição fortemente favorável $B \ ^3\Pi_{0u}^+ \leftarrow X \ ^1\Sigma_g^+$ [M71]. O estado $B \ ^3\Pi_{0u}^+$ é o estado mais bem conhecido na configuração 2431, sendo observado também como o estado final da intensa banda de emissão $E \rightarrow B$ (4000 - 4420 Å) [M71], [WTN72] e [RW74].

Com uma curva de energia potencial relativamente rasa, com um mínimo em $r = 3,0276 \text{ \AA}$ [SZJ+65] e um fator de Franck-Condon bastante favorável, podemos excitar em absorção a partir do estado X, um grande número de níveis vibracionais do estado $B \ ^3\Pi_{0u}^+$. Na Figura 18 mostramos um espectro de absorção $B \leftarrow X$ em baixa resolução obtido por nós. Sendo o I_2 uma molécula pesada, o sistema de bandas $B \leftarrow X$ é bastante denso. Na temperatura ambiente, o nível rotacional mais populado é para $J \sim 50$, e níveis tendo $J \sim 100$ são facilmente observados no espectro.

Alguns dos níveis rotacionais-vibracionais do estado B podem ser seletivamente populados por radiações monocromáticas usando lasers ou linhas de emissão atômicas. O assinalamento das

transições excitadas por essas linhas está determinado com grande precisão (ver Tabela II), possibilitando o estudo de processos de transferência de energia [BK64], [YM72], [SS70], [KS70], meia-vida [SCB71], [SC72], medidas de intensidades de linhas, fatores de Franck-Condon e predissociação [CJ69], [SZJ+65], [Z64], [YB72] e [YBR72]. A observação e análise cuidadosa de várias bandas vibracionais até próximo ao limite de dissociação incluindo níveis rotacionais com $J \sim 100$ para a transição $B \leftrightarrow X$, permite a determinação das energias vibracionais $G(v)$ e constantes rotacionais B_v do estado $B \ ^3\Pi_{0+}$, incluindo correções dos termos de distorção centrífuga D_v e H_v^u , com grande precisão [SZJ+65], [ST73], [BY73] [WT74].

II.4 - Os Estados que Dissociam nos Íons I^+ e I^- .

Para aqueles estados eletrônicos do I_2 que dissociam em dois íons, I^+ e I^- , não existe ainda informação suficiente para decidir sobre a sua natureza e construir com precisão a curva de energia potencial. Para a maioria destes estados se conhece apenas a energia medida verticalmente a partir do mínimo do estado fundamental e a forma da curva predominantemente $\sim r^{-1}$, devido à interação iônica, para grandes valores de r .

Estes estados, ditos de caráter iônicos, são sempre estados estáveis, com o seu mínimo deslocado para valores de r maiores do que a posição de equilíbrio do estado fundamental; possuem uma alta densidade de níveis vibracionais (ω_e pequeno) e energia de dissociação relativamente alta. Em alguns poucos casos, pa

Tabela II - Coincidências conhecidas de linhas de fontes monocromáticas com linhas do espectro de absorção B ← X do I₂ [ST73].

Linha Monocromática	Transição Molecular (a)	Frequência Calculada
Kr ⁻ 5208.32 Å 19194.7 cm ⁻¹	(40,0) R(78)	
	(40,0) R(77)	
Kr ⁺ 5308.66 Å 18831.9 cm ⁻¹	[(40,0) R(76)]	19194.4
	[(33,0) R(67)]	18831.80
	(32,0) R(13)	831.84
	(32,0) P(10)	831.85
Hg 5460.7 Å 18307.5 cm ⁻¹	[(34,0) P(89)]	831.97
	(27,0) P(109)	18307.22
	(25,0) R(33)	307.50
	(28,1) P(46)	307.72
Kr ⁺ 5681.89 Å 17594.9 cm ⁻¹	(25,0) P(29)	307.78
	(21,1) P(117)	17594.64
	(18,0) P(96)	594.66
	(24,3) R(27)	594.71
	(21,1) R(121)	594.71
	(24,3) P(23)	594.79
	(17,0) P(37)	594.82
Na 5889.95 Å 16973.36 cm ⁻¹	(26,3) P(111)	595.00
	(15,2) R(43)	16973.22
	(15,2) P(38)	973.31
	[(17,3) R(19)]	973.37
	[(16,2) R(105)]	973.41
Na 5895.92 Å 16956.17 cm ⁻¹	[(17,3) P(14)]	973.48
	(14,1) P(114)	16955.99
	[(17,3) R(45)]	956.07
	[(18,3) R(103)]	956.21
Ne 6328.17 Å 15798.00 cm ⁻¹	(6,3) R(33)	15798.00
	[(6,3) R(39)]	798.13
	(11,5) R(127)	798.19
Kr ⁺ 6470.89 Å 15449.6 cm ⁻¹	[(8,5) R(139)]	15449.46
	[(8,5) P(133)]	449.56
	(11,7) R(98)	449.66
	(12,7) P(138)	449.79

(a) Transições em colchetes são previstas para estarem próximas da linha monocromática e podem ser excitadas em condições apropriadas [ST73].

ra os estados D, E e F, tem-se uma boa estimativa da altura e posição do mínimo da curva de energia potencial, obtida a partir da análise do espectro de absorção e emissão do iodo na região do azul, violeta e ultravioleta.

II.5 - O Espectro de Absorção Ultravioleta

O espectro de absorção ultravioleta do iodo molecular consiste de uma região de bandas difusas pouco intensa com máximo próximo a 2700 Å, seguido de uma região de bandas bem definidas com máximo em 1825 Å, das quais fazem parte os sistemas de banda Pringshein-Rosen, Kimura-Miyanishi e Fk Cordes [PR28], [KM29], [C35]. Estas bandas tem sido interpretadas como um único sistema constituído predominantemente pela transição $1441 \text{ } ^1\Sigma_u^+ \leftarrow 2440 \text{ } ^1\Sigma_g^+$ (D \leftarrow X), com contribuições menores da transição $1441 \text{ } ^3\Sigma_u^+(1) \leftarrow X$ e outras transições do tipo $0_u^+ \leftarrow X$ [CE33], [WW52], [NWie66], [M71].

As bandas de absorção ultravioleta do vapor de iodo em altas temperaturas ($\sim 1000^\circ\text{C}$), estudadas primeiramente por Skorko [S33], são atribuídas às transições $1432 \text{ } ^3\Pi_{2g} \leftarrow 2431 \text{ } ^3\Pi_{2u}$ e $1432 \text{ } ^3\Pi_{1g} \leftarrow 2431 \text{ } ^3\Pi_{1u}$, incluindo também a transição D \leftarrow X a partir dos níveis vibracionais altos do estado fundamental.

II.6 - O Espectro de Emissão do Iodo Quando Excitado em Ausência de Gases Estranhos

O espectro de emissão azul e ultravioleta do iodo quan

do excitado em ausência de gases estranhos apresenta uma série de bandas bem definidas no intervalo de 1900 Å a 2173 Å, seguido de uma série de bandas difusas cuja intensidade, para pressões suficientemente baixas, cai drasticamente a partir de 3300 Å, e para pressões mais altas ($\sim 0,1$ torr), apresenta novas bandas difusas, bastante intensas, que são observadas até próximo a 4800 Å. O conjunto de bandas discretas mais as bandas difusas observadas em baixa pressão tem sido satisfatoriamente explicadas como fluorescência, para o estado fundamental, dos níveis vibracionais do estado $1441 \text{ } ^1\Sigma_u^+$ (D), excitados diretamente por absorção de linhas atômicas ultravioleta ou descargas elétricas. As demais bandas difusas, observadas apenas em pressões mais altas, são atribuídas à transições para estados repulsivos a partir de estados eletrônicos populados por colisão [Mc13], [O23], [CE33], [M71], [T74]. A série de bandas descrita acima foi primeiramente estudada por McLennan sendo por isso chamada de bandas de McLennan [Mc13].

II.7 - O Espectro de Emissão do Iodo em Presença de Gases Estranhos

O espectro de emissão do iodo quando excitado por absorção de linhas de emissão atômica ultravioleta, descargas elétricas ou nitrogênio ativo, em presença de uma razoável pressão de gases estranhos, como N_2 ou Ar, tem suas bandas difusas de McLennan drasticamente atenuadas e substituídas pelos sistemas de bandas bem definidas nos intervalos de: 4420-4000 Å (E), 2730-2486 Å (F),

3460-3015 Å e 2785-2731 Å [E40], [WW52], [Ven51], [Ver58], [M71], o que é atribuído a processos de transferência de energia, por colisão, do estado 1441 $1\Sigma_u^+$ (D) para outros estados eletrônicos de caráter iônicos, principalmente de simetria "gerade".

Os dois últimos sistemas de bandas apresentados acima não tem ainda as suas origens determinadas. O sistema de bandas do intervalo 3460-3015 Å, o mais intenso de todos, é muito provavelmente constituído simultaneamente pelas transições D → X e 1432 $3\Pi_{2g} \rightarrow 2431 3\Pi_{2u}$, a partir dos níveis vibracionais baixos do estado superior [M71], ou ainda segundo Verma [Ver58], pela transição 1432 $3\Pi_{0g} \rightarrow 2431 3\Pi_{0u}$ (B). Para o sistema de bandas muito fracas do intervalo 2785-2731 Å foi proposto que os estados iniciais e finais fossem ambos de caráter iônico, possivelmente a transição 0442 $1\Sigma_g^+ \rightarrow 1441 1\Sigma_u^+$ [M71].

O sistema de bandas F → X, 2730-2486 Å, parece ter sua origem perfeitamente determinada, sendo constituído pela transição 2332 $1\Sigma_u^+ \rightarrow 2440 1\Sigma_g^+$ (X) [Ver58], [WTN72], [M71].

II.8 - O Estado E

O sistema de bandas de emissão E, 4420-4000 Å, bastante intenso, tem a natureza do seu estado final, o estado inferior, perfeitamente determinada como sendo 2431 $3\Pi_{0u}$ (B) [WW47], [Ven51], [Ver58], [WTN72]. A análise da distribuição de intensidade [Ven51], [T75], e do efeito isotópico [WTN72] permite estimar para o estado superior E, um valor de $r_e \sim 3,65$ Å e das constantes $T_e = 41411,8$,

$\omega_e = 101,59$, $\omega_e x_e = 0,238 \text{ cm}^{-1}$, que caracterizam este estado como tipicamente de caráter iônico. Conforme proposto por Wieland e Waser [WW47], e reafirmado posteriormente no trabalho publicado por Wieland, Tellinghuisen e Nobs [WTN72], o mais provável assinalamento do estado E é $1432 \text{ }^3\Pi_0^+$ e com menor probabilidade seria o estado $2242 \text{ }^1\Sigma_g^+$, neste caso tendo uma forte "mistura" com o estado $1432 \text{ }^3\Pi_0^+$ que estaria relacionado com as bandas intensas perto de 3425 \AA , conforme proposto por Verma [Ver58]. A curva de energia potencial do estado E, conforme análise das referências [M71] e [T75], deve estar muito próxima à curva de energia potencial do estado $1441 \text{ }^1\Sigma_u^+$ (D) e segundo a regra de não cruzamento para caso (c) de Hund, ambos os estados E e D devem dissociar-se nos íons $\text{I}^+(\text{ }^3P_0)$ e $\text{I}^-(\text{ }^1S)$.

Como vimos, a natureza do estado superior das bandas E não está determinada de maneira conclusiva, podendo haver outros assinalamentos possíveis, além dos dois mais prováveis mencionados acima. Para decidir sobre estas questões será necessário ainda colher uma série de informações adicionais.

Antes de concluir este capítulo devemos mencionar o trabalho publicado por Danyluk e King [DK76a], [DK77a], que numa experiência de espectroscopia de dupla ressonância excitou, a partir de níveis vibracionais próximos ao limite de dissociação do estado B, transições para cinco estados eletrônicos diferentes, com energias próximas a do estado E. As constantes espectroscópicas encontradas por Danyluk e King para estes estados diferem consideravelmente, em todos os casos, daquelas encontradas por Wieland, Tellinghuisen e Nobs [WTN72], não havendo muita base para decidir

se algum destes estados excitados em espectroscopia de dupla ressonância, corresponde ao estado observado nas bandas de emissão $E \rightarrow B$ do vapor de iodo. Uma discussão mais completa sobre estes pontos será feita nos próximos capítulos. A seguir, apresentamos uma descrição da experiência e os resultados experimentais obtidos por nós.

III - ASPECTOS EXPERIMENTAIS

III.1 - Introdução

Em nossa experiência de espectroscopia de dupla ressonância, os pulsos provenientes de dois lasers de corante sintonizáveis passam simultaneamente em direções opostas através de uma célula contendo iodo molecular, cuja fluorescência é então detectada por uma fotomultiplicadora num ângulo reto em relação a direção de propagação dos pulsos incidentes. Com esta técnica de espectroscopia é possível estudar com detalhes, estados eletrônicos de altas energias que são inacessíveis por absorção de um fóton a partir do estado fundamental. Em particular, estudamos a estrutura rotacional do estado E do I_2 , determinando um conjunto de constantes espectroscópicas para este estado.

O estudo de alguns estados eletrônicos moleculares de altas energias pelas técnicas de espectroscopia convencional como absorção de um fóton ou emissão e fluorescência destes estados, excitados por absorção de linhas de emissão atômicas, lasers ou descargas elétricas, torna-se bastante limitado; primeiro, pelas regras de seleção que tornam esta transição por absorção de um fóton a partir do estado fundamental proibida, ou devido a pouca seletividade destas técnicas, que excitam simultaneamente diversas transições, nos dando um espectro complexo e difícil de analisar.

Com o desenvolvimento dos lasers sintonizáveis, surgiu grande interesse na técnica de espectroscopia de dupla ressonância que nos permite um estudo detalhado dos estados eletrôni-

cos moleculares de altas energias, inacessíveis por absorção de um fóton a partir do estado fundamental. Esta técnica traz ainda vantagens bastante atrativas em relação à espectroscopia convencional de absorção de um fóton ou mesmo a espectroscopia de duplo fóton, i.e.: absorção simultânea de dois fótons de mesma energia, envolvendo um estado intermediário virtual. Ao contrário deste último, que é um processo não linear, necessitando de altas intensidades, a espectroscopia de dupla ressonância pode ser realizada com lasers de corante de potência relativamente baixa, facilmente obtida com os corantes disponíveis para toda a região do visível e parte do ultravioleta. Adicionalmente esta técnica que consiste na absorção sequencial de dois fótons ressonantes permite estudar estados de energias bastante altas usando laser que emitem na região do visível, onde os corantes são mais eficientes e a detecção da luz fluorescente é mais fácil com o uso de fotomultiplicadoras convencionais.

Em ambos os processos de dupla absorção, os dois fótons se propagam em direções opostas tal que o alargamento Doppler residual é proporcional à diferença de frequência entre os dois fótons, possibilitando a realização de espectroscopia de alta resolução.

Na espectroscopia de dupla ressonância em moléculas, o primeiro laser induzirá seletivamente transições a partir de um dos níveis rovibracional do estado eletrônico fundamental, populado termicamente, para um estado intermediário, populando neste um nível rovibracional individual, enquanto o segundo laser irá excitar as possíveis transições deste nível para um terceiro estado

eletrônico de maior energia. Isto nos permite obter grande seletividade nas transições excitadas, obtendo um espectro excepcionalmente simples, o que talvez seja a maior virtude desta técnica.

A maior dificuldade encontrada no estudo do I_2 por esta técnica consiste em assinalar com precisão as transições excitadas pelo primeiro laser de corante, identificando os níveis rovibracionais populados por estas transições no estado intermediário, o estado $B^3\Pi_{0+}^u$ do I_2 . O espectro de absorção de um fóton a partir do estado fundamental, na molécula de iodo, apresenta uma alta densidade de transições rovibracionais. Esta abundância de transições é devido a alta densidade de níveis rovibracionais populados termicamente no estado fundamental, que por sua vez é devido ao seu alto peso molecular. Devido a esta alta densidade de transições no espectro do I_2 é muito difícil, com a largura de linha dos lasers de corante pulsados como os que nós usamos, excitar uma transição rovibrônica individual a partir do estado fundamental do I_2 . Adicionalmente as posições destas transições, que são determinadas a partir das constantes espectroscópicas, não são conhecidas precisamente, principalmente para valores de J grandes ou níveis vibracionais mais altos, dificultando assim o assinalamento preciso destas transições excitadas. Resolvemos este problema sintonizando o laser, que excita a primeira transição no espectro de dupla ressonância, sobre a linha verde da lâmpada de mercúrio, 5460.7 \AA , para o qual o assinalamento das transições excitadas no espectro do I_2 é perfeitamente conhecido. A sintonização do laser sobre esta linha é feita comparando a frequência emitida pelo laser com a frequência emitida pela lâmpada de mercúrio.

A Figura 12 ilustra esquematicamente uma transição de dupla ressonância. Um sinal de fluorescência do estado superior indica que houve uma transição de dupla ressonância.

Daremos na seqüência deste capítulo uma descrição da experiência, detalhando os componentes mais importantes. Na Figura 13 o arranjo experimental está ilustrado esquematicamente. Os dois lasers de corante DL1 e DL2 sintonizáveis independentemente são simultaneamente bombeados por um laser de nitrogênio LN_2 que gera pulsos de 9 ns numa frequência de 20 Hz e com uma potência média por pulso de 100 kW, emitidos com comprimento de onda de 3371 Å. O laser de nitrogênio e os lasers de corante estão descritos nas seções 2 e 3 respectivamente. Na seção 4 descrevemos como sintonizar um dos laser sobre a linha verde da lâmpada de mercúrio. A seguir descrevemos o equipamento de detecção da fluorescência, a célula de iodo e como fizemos a calibração dos espectros obtidos.

III.2 - O Laser de Nitrogênio

O laser de nitrogênio LN_2 , construído no laboratório de Laser deste Instituto de Física, tem basicamente o mesmo esquema descrito nas referências [SM73] e [Hi76]. Na Figura 14A apresentamos um esquema simplificado do laser LN_2 . A fonte de alta tensão A.T., com tensão variável operando entre 10 e 20 kV carrega, através das resistências R_L e R , o capacitor C_1 de 18000 pF de capacidade. A carga do capacitor C_1 é então transferida, através da cha

ve eletrônica S, para o capacitor C_2 de 10.000 pF. O capacitor C_2 se descarrega através dos eletrodos E ao atingir a tensão de ruptura do nitrogênio contido no canal. O gás nitrogênio que circula pelo canal com uma pressão de 50 torr, é excitado pela descarga elétrica, emitindo a seguir um pulso de luz coerente através do espelho 4% de refletividade, que forma a cavidade óptica do laser LN_2 juntamente com um espelho de 100% de refletividade (Ver Figura 14D). A forma do pulso emitido pode ser visto na Figura 15, o primeiro máximo do pulso corresponde a luz super-radiante emitida pelo nitrogênio excitado pela descarga elétrica, o segundo máximo do pulso, visto na Figura 15, se deve a emissão estimulada correspondente a luz refletida pelo espelho 100% refletor.

A chave S é constituída de uma válvula Thyatron CX1174, uma fonte de corrente que supre energia para o aquecimento do filamento da válvula e um circuito pulsador que controla o chaveamento, cuja frequência é ajustável. Na Figura 14B o circuito de chaveamento é apresentado esquematicamente. Temos ainda nas Figuras 14C e 14D desenhos com as vistas frontal e lateral do laser de nitrogênio, mostrando o canal com os capacitores e os espelhos.

III.3 - Os Lasers de Corante

Através de um espelho o feixe de luz do laser LN_2 é dividido em dois, bombeando então simultaneamente os lasers de corante DL1 e DL2. Estes dois lasers de corante seguem basicamente o esquema descrito por Hänsch [Hä72].

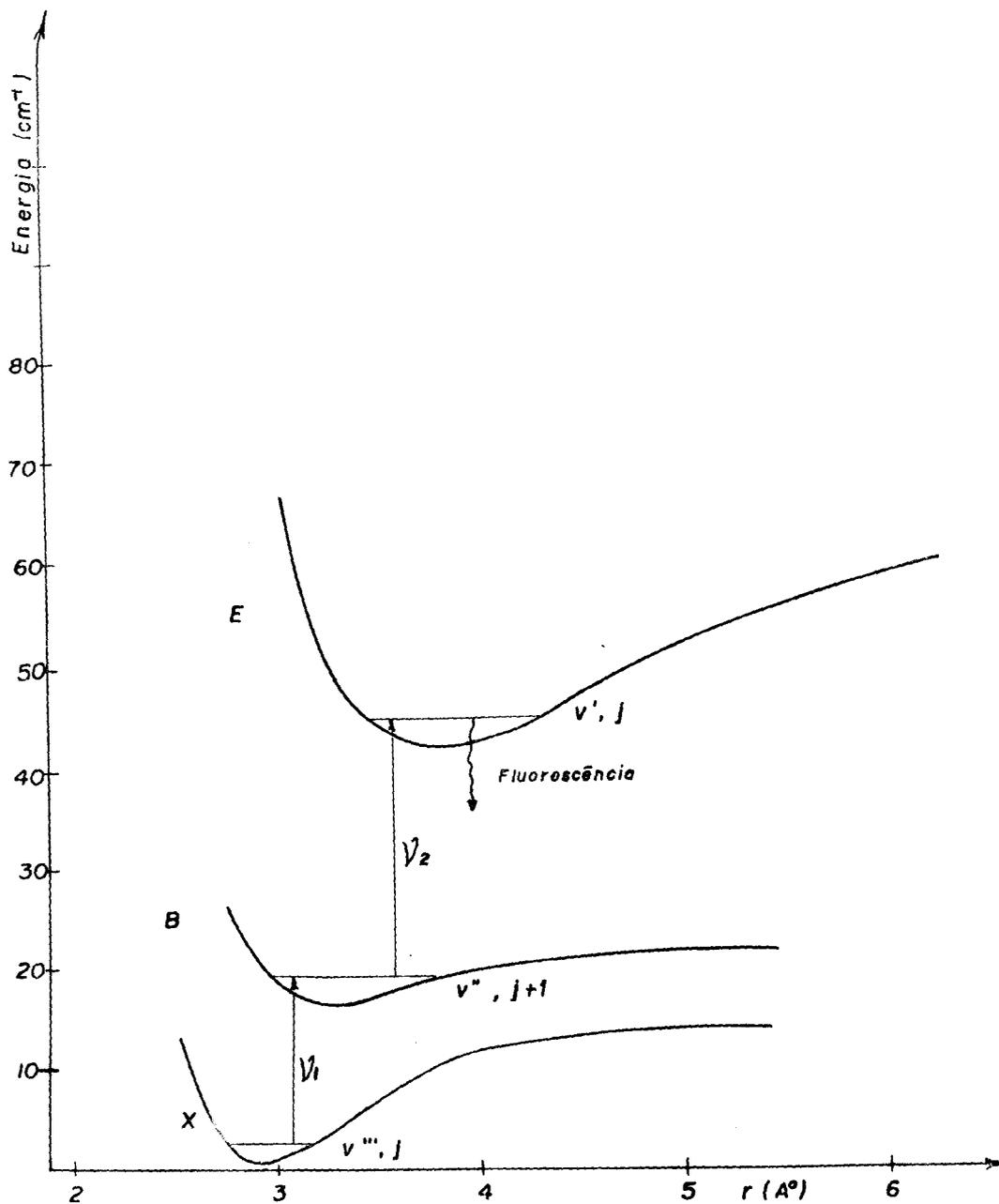


Fig. 12- Ilustração esquemática de uma transição de dupla ressonância no I_2 . O primeiro fóton (ν_1) excita a transição rovibrônica ($v'' \leftarrow v'''$) $R(j)$, o segundo fóton (ν_2) excita a transição ($v' \leftarrow v''$) $P(j+1)$.

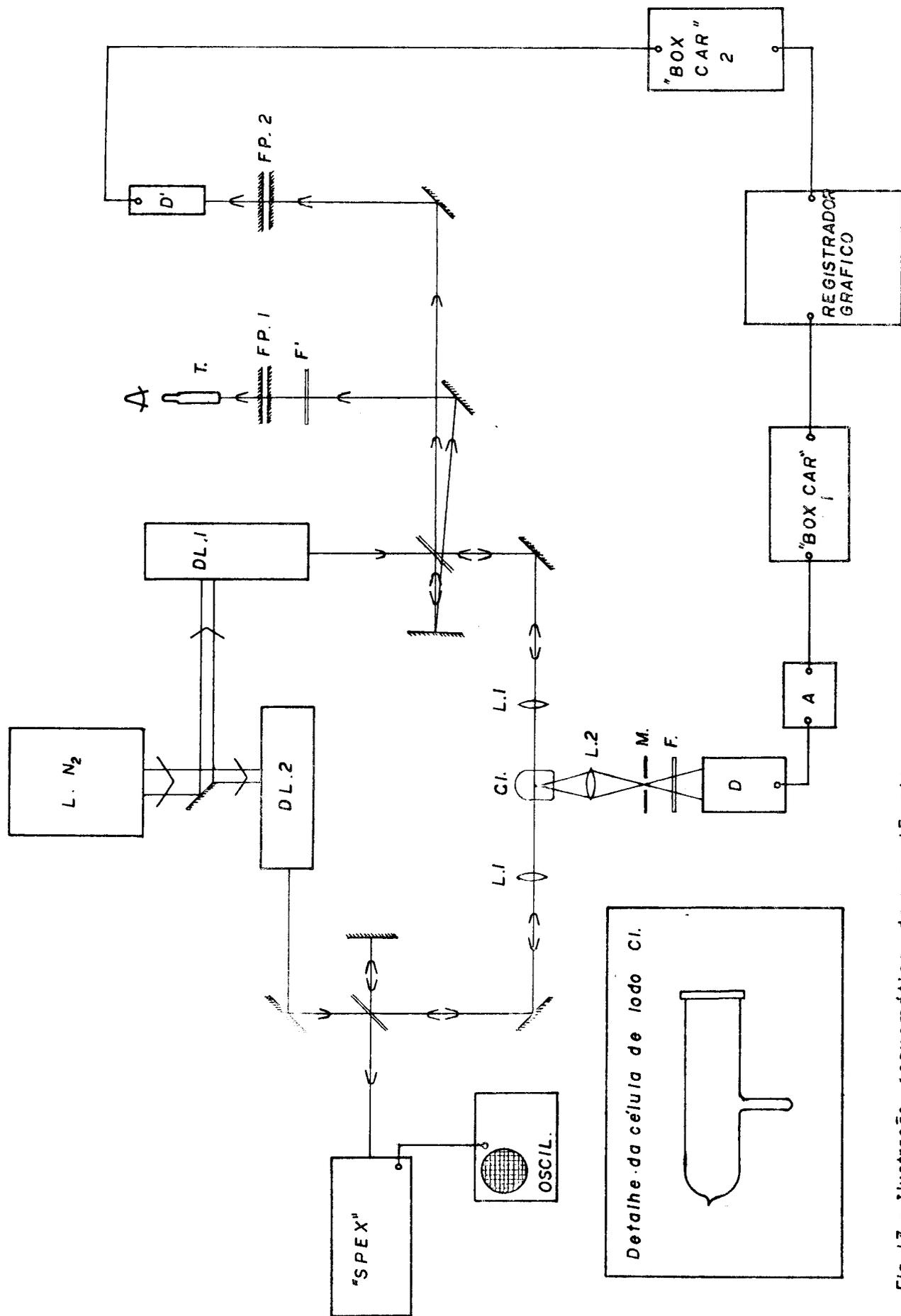


Fig. 13 - Ilustração esquemática da experiência

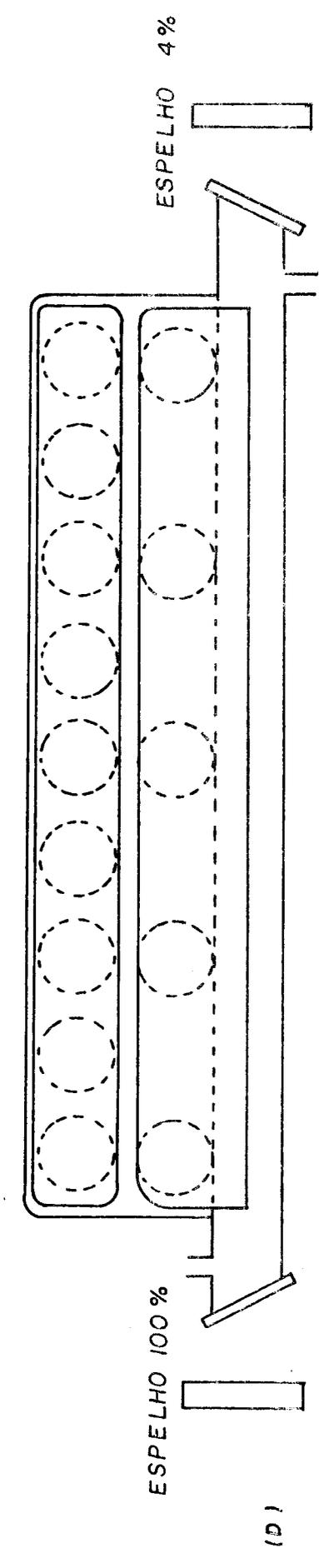
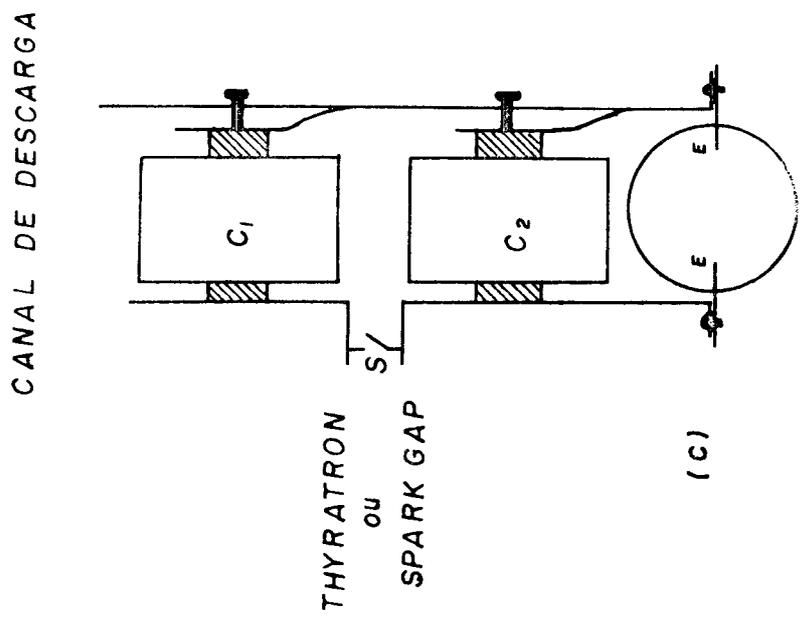
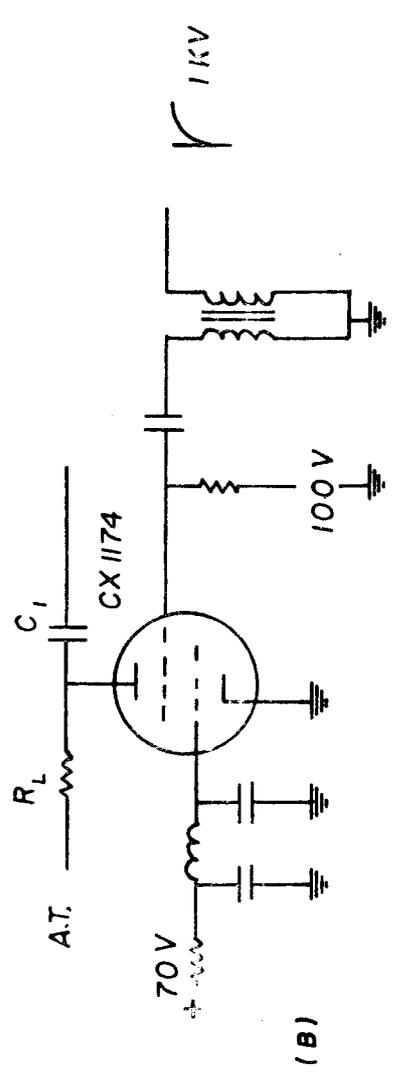
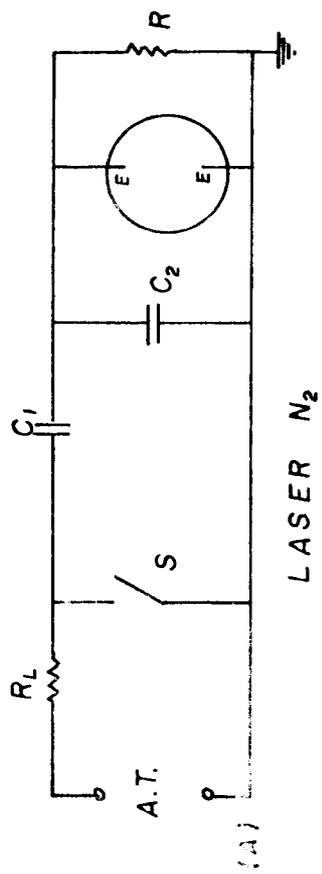


Fig. 14 - Esquema do laser de nitrogênio e thyatron

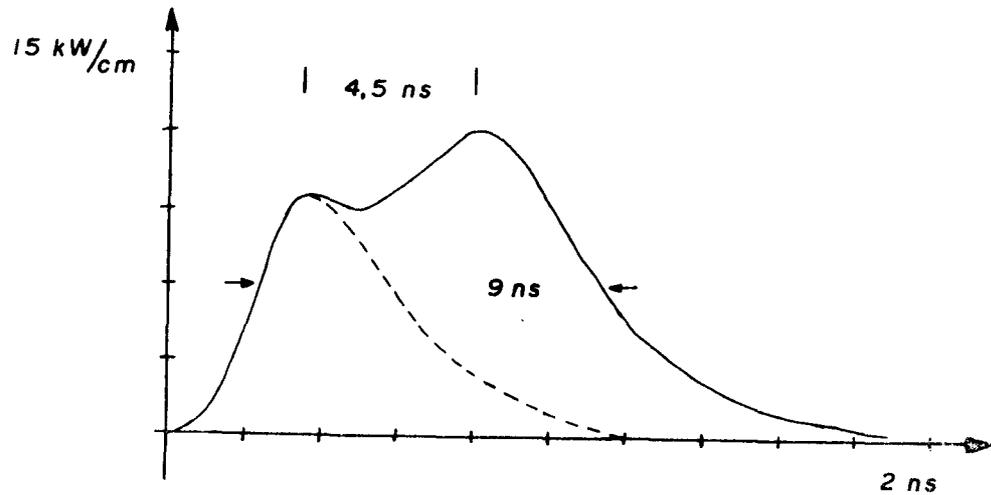


Figura 15 - Forma do pulso emitido pelo laser de nitrogênio.

Os componentes básicos de um laser de corante estão representados esquematicamente na Figura 16A. A lente cilíndrica LC de 10 cm de distância focal focaliza o feixe de luz retangular do laser LN_2 numa linha junto a parede interna da célula de corante, formando uma região ativa no corante junto a parede, ao longo de toda a largura da célula, com uma secção reta de forma aproximadamente circular com um diâmetro menor que 0,4 mm.

O corante está contido numa célula de quartzo de pare

des retangulares com $\sim 5 \text{ cm}^3$ de volume. A célula é levemente inclinada num plano perpendicular à direção de incidência do laser de nitrogênio, para evitar a realimentação proveniente da reflexão nas paredes da célula. Adicionalmente, para que o laser de corante oscile na horizontal, a lente cilíndrica sofre também uma pequena inclinação, no mesmo sentido mas menor que a da célula.

A cavidade óptica do laser de corante é formado por um espelho de 50% de refletividade na extremidade de saída do pulso de luz do laser, e uma grade de difração na outra extremidade, utilizada como um refletor seletivo, numa montagem de Littrow, onde o ângulo de incidência é igual ao ângulo de difração (Figura 16B). Utilizando a grade desta maneira, a largura da linha espectral emitida pelo laser de corante será reduzida a uma faixa bastante estreita ao redor do comprimento de onda λ , que satisfaz a equação da grade

$$n\lambda = 2d \text{ sen } i \quad , \quad (\text{III.1})$$

onde i é o ângulo de incidência do laser em relação a normal da grade, d é o espaçamento entre as ranhuras da grade e n é a ordem de difração. A ordem de difração utilizada no caso é tal que o ângulo de incidência i é aproximadamente igual ao ângulo de "blaze", isto é, o ângulo em que a luz do laser incide normal a face principal das ranhuras da grade. Esta é a ordem mais eficiente da grade, por onde se difrata a maior parte da luz incidente. A grade está montada num mecanismo que a permite girar em torno de um eixo paralelo as ranhuras, selecionando desta maneira o comprimento de onda λ , de acordo com a equação (III.1), que será emitido pelo

laser de corante. A rotação da grade pode ser controlada manualmente ou através de um motor cuja velocidade é reduzida por um sistema de engrenagens.

O poder de resolução da grade é proporcional ao número N de ranhuras iluminadas pelo feixe de luz incidente, sendo dada teoricamente pela expressão [K&70]

$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = Nn \quad . \quad (\text{III.2})$$

Devido ao pequeno diâmetro da região ativa do corante junto a parede da célula, o efeito de difração causa uma considerável divergência no feixe emergente do laser, o que limita severamente a resolução que pode ser obtida com uma grade, devido também a pequena área da grade que será iluminada pelo feixe. Justifica-se deste modo a introdução, entre a célula e a grade, de um telescópio invertido com a função de colimar e ampliar o feixe que ilumina a grade, aumentando assim, drasticamente a resolução da grade. Nesta configuração, com um ajuste cuidadoso do telescópio, é possível obter uma largura de linha emitida pelo laser de corante menor que 0.1 \AA . Uma redução adicional da largura de linha pode ser obtida introduzindo um "etalon" ou Fabry-Pérot entre o telescópio e a grade.

Ambos os lasers DL1 e DL2 foram equipados com telescópios com poder de ampliação de 20 X. O telescópio do laser DL1 é equipado ainda com um mecanismo de ajuste fino do foco, o que permite uma colimação perfeita do feixe que incide na grade.

No laser DL1 foi usada uma grade da Bausch & Lomb com

600 linhas/mm e um ângulo de "blaze" de $54^{\circ}06'$, operando na 6.^a ordem em montagem de Littrow, sintonizada na linha verde da lâmpada de mercúrio ($5460,7 \text{ \AA}$). Neste laser foi usado o corante sal de fluoresceína disódio numa solução 5×10^{-3} molar em metanol, que tem um ganho muito bom nesta região. Com a configuração descrita acima foi obtida para o laser DL1 uma largura de linha de $\sim 0,1 \text{ \AA}$. Com a introdução na cavidade óptica de um "etalon" de quartzo com 1 mm de espaçamento e 65% de refletividade na região 5200-6500 \AA , a largura de linha é reduzida para aproximadamente a metade do valor anterior, ou seja, $\sim 0,05 \text{ \AA}$. Na Figura 17A e 17B nós mostramos as medidas da largura de linha do laser DL1, respectivamente sem o "etalon" e com o "etalon". Estas medidas foram feitas monitorando com um fotodiodo, a transmissão da luz do laser por um Fabry-Pérot, cujo espaçamento é feito variar por meio de um cristal piezo-elétrico e um gerador de alta tensão variável aplicado no piezo-elétrico.

O laser DL2 foi equipado com uma grade TF-R2 da PTR OPTICS CORP., com 316 linhas/mm, e um ângulo de "blaze" de $63^{\circ}35'$, operando na 8.^a ordem em montagem de Littrow. Não sendo equipado com "etalon" dentro da cavidade óptica, obteve-se para o laser DL2 uma largura de linha de aproximadamente $0,15 \text{ \AA}$. O mecanismo de rotação da grade, neste laser, está acoplado a um motor com velocidade regulável, podendo então varrer continuamente toda a banda espectral do corante. No laser DL2 foram utilizados vários corantes diferentes, de acordo com a região espectral que se pretendia estudar.

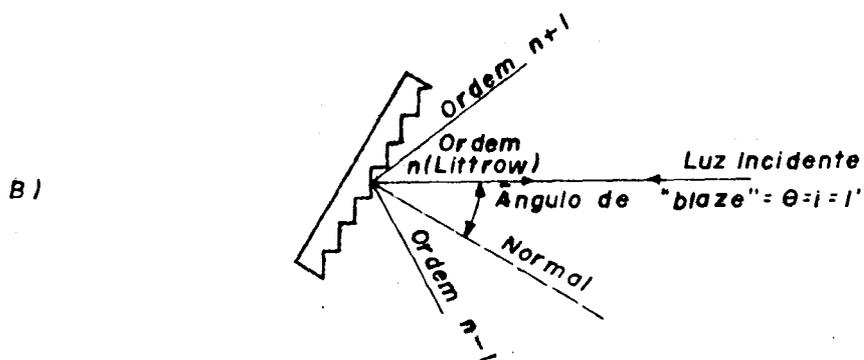
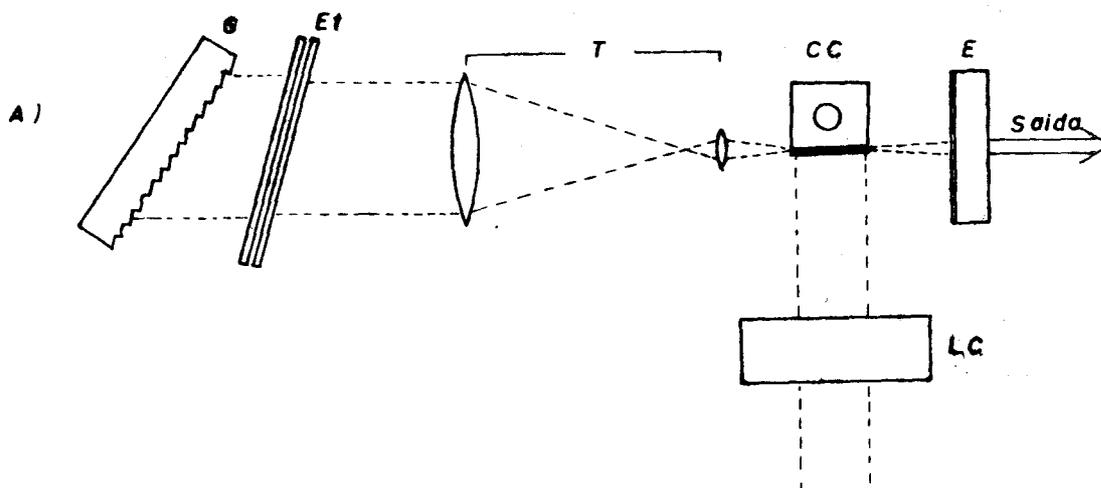


Fig. 16- A) Ilustração esquemática de um laser de corante. Aqui G significa grade de difração, Et "etalon", T telescópio, CC célula de corante, E espelho, LC lente cilíndrica.

B) Ilustração de uma grade de difração indicando a n -ésima ordem usada em montagem de Littrow no ângulo de "blaze"

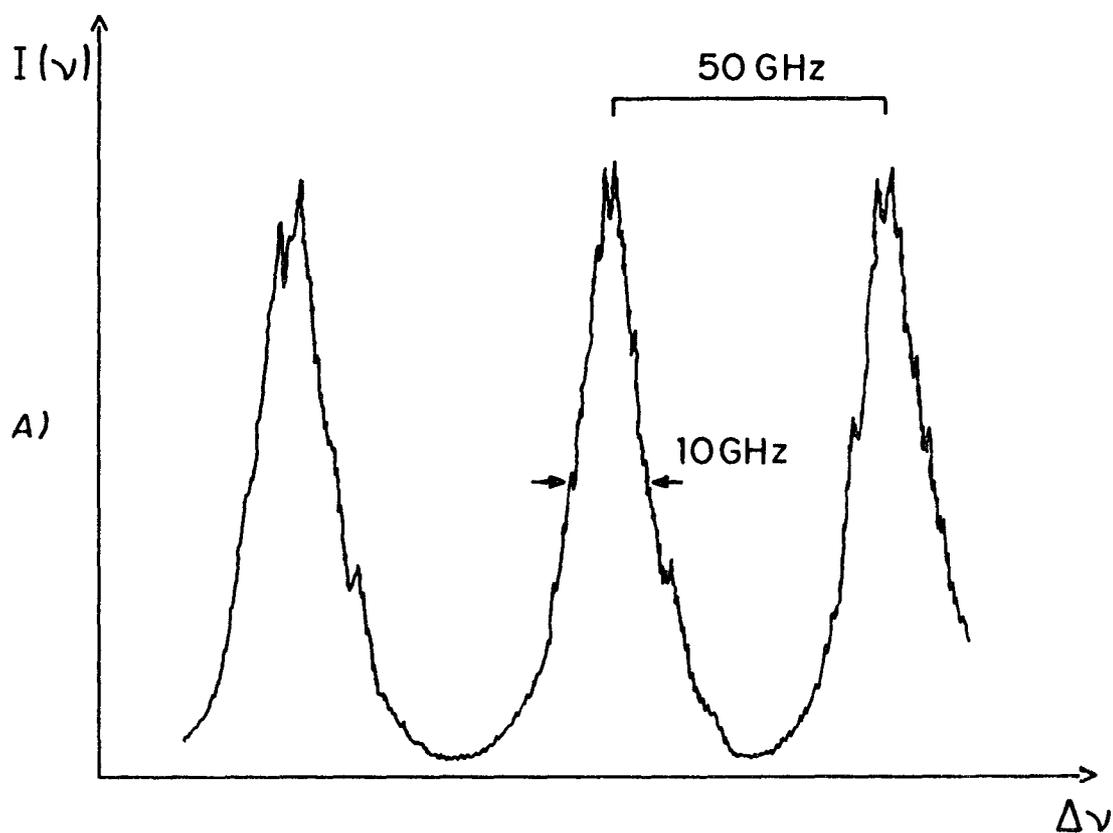
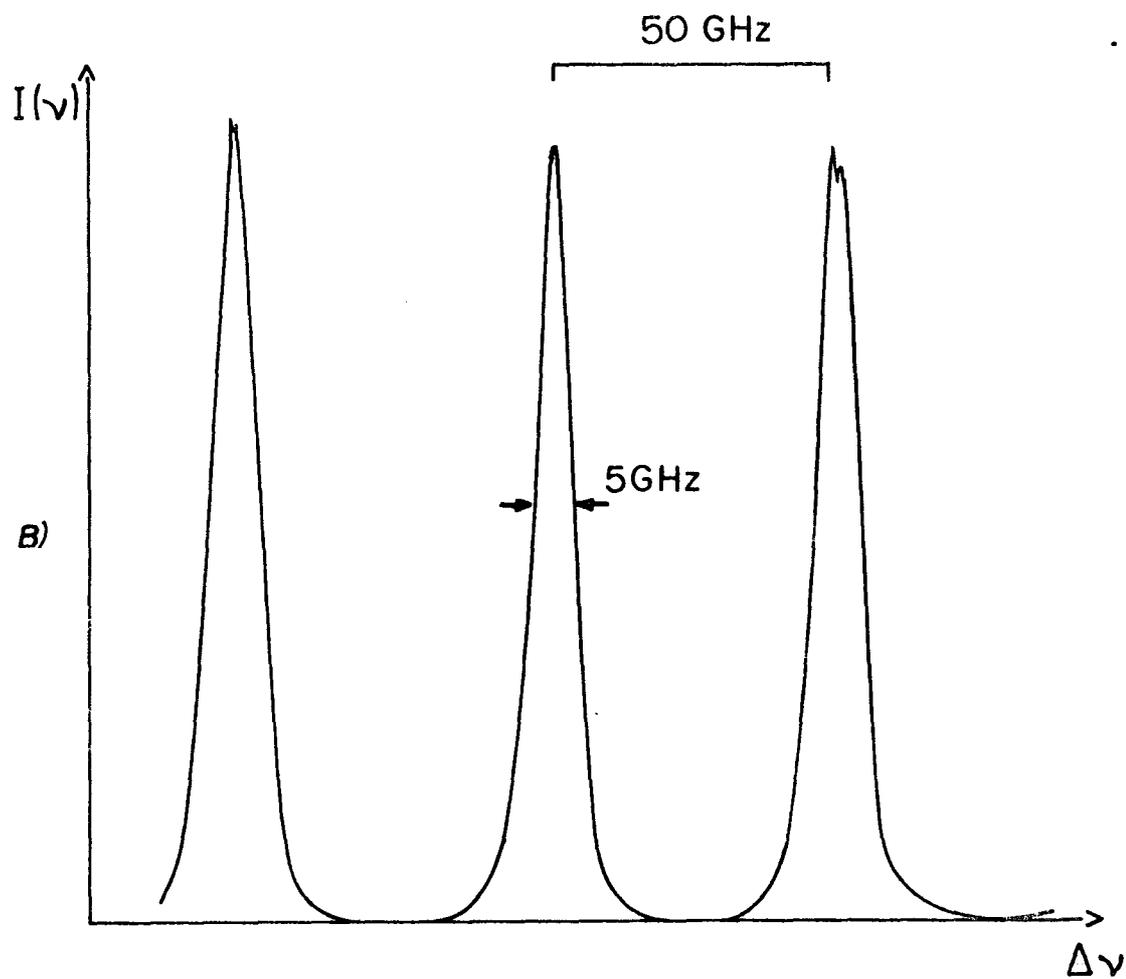


Fig. 17 - Medida da largura de linha do laser DL 1.
a) Sem "Etalon" b) Com "Etalon",

III.4 - Sintonização do Laser DL1

A sintonização do laser DL1 é feita, inicialmente sem o "etalon" girando a grade manualmente e monitorando através do interferômetro FPl, um Fabry-Pérot modelo 380 da Spectra com espelhos de 92% de refletividade em 5461 \AA e com espaçamento de $1,5 \text{ mm}$, no qual incide simultaneamente o laser e a emissão de uma lâmpada de mercúrio, convenientemente filtrada para transmitir apenas a linha verde ($5460,7 \text{ \AA}$).

A grade é movimentada até que as franjas de interferência, observadas através do telescópio T (Figura 13), correspondentes ao laser e a linha verde da lâmpada de mercúrio estejam sobrepostas. Para evitar a superposição das ordens de interferência erradas, observamos adicionalmente a transmissão do laser através do espectrometro, SPEX1704 de 1 m , sintonizado em $5460,7 \text{ \AA}$, cujo erro absoluto é bem menor que o "free spectral range" (de $\sim 1 \text{ \AA}$) do interferômetro FPl. A seguir o "etalon" é colocado na sua posição na cavidade óptica do laser, montado sobre um mecanismo de controle manual, que o permite girar de um pequeno ângulo em torno de um eixo vertical com grande precisão, e a sintonização fina é feita movendo o "etalon" manualmente, seguindo o mesmo procedimento descrito acima.

III.5 - A Geometria da Experiência e o Sinal de Fluorescência

A geometria da experiência é feita de modo que os pul

so de luz de ambos os lasers incidam em direções opostas sobre a célula de iodo CI, com os caminhos ópticos de cada laser até a célula aproximadamente iguais. Como os corantes utilizados tem as regiões de ganho bastante diferentes não há possibilidade de um laser induzir oscilações no outro.

Os pulsos de luz de ambos os lasers de corante incidem lateralmente na célula CI, sendo focalizados, através das lentes L1 de 50 cm de distância focal, sobre uma mesma região de aproximadamente 200 μ m, no centro da célula CI (Figura 13). A fluorescência é então observada num ângulo reto em relação a direção de incidência dos pulsos dos lasers, através da lente L2 que projeta a região ativa, criada no centro da célula, sobre um orifício retangular de aproximadamente 4 x 2 mm na máscara M em frente ao detector D (uma fotomultiplicadora tipo EMI9814 A). O filtro F em frente ao detector é escolhido de modo a cortar a maior parte da luz dos lasers que é espalhada nas paredes da célula CI. O arranjo óptico das lentes L1, L2 e da máscara M é feito de modo a obter a melhor razão entre o sinal de fluorescência e o sinal produzido pelo espalhamento elástico dos lasers nas paredes da célula de iodo (Figura 13).

O sinal de saída do detector D é amplificado 25X pelo amplificador A de 500 MHz (Avantek modelo AWL-500B). O amplificador A está ligado ao detector D por um circuito pré-amplificador cuja função é fazer o casamento das impedâncias entre o tubo fotomultiplicador e o amplificador. O sinal amplificado é processado por um "Box Car Averager" PAR modelo 162 que é basicamente um integrador chaveado, que efetua uma média entre vários pulsos e for

nece uma tensão de saída proporcional à amplitude média de uma parte pré-determinada destes pulsos. O sinal de saída do "Box Car" irá acionar uma das agulhas de um registrador gráfico modelo 7100 BM da Hewlett-Packard.

III.6 - A Célula de Iodo

A célula de iodo é feita de um tubo de "pyrex" de 5 cm de diâmetro e 20 cm de comprimento, na qual uma das extremidades foi fechada com uma janela de vidro plano, por onde é observada a fluorescência. A outra extremidade por onde a célula foi evacuada, foi fechada através da fusão do "pyrex". Na parte inferior da célula, há uma saliência de 10 cm de comprimento que contém o excesso de iodo sólido em equilíbrio com o vapor de iodo. Este reservatório poderá ser usado para aquecer ou esfriar o iodo, mudando assim a pressão do vapor de iodo na célula.

A célula CI contém iodo molecular puro na sua forma isotópica natural $^{127}\text{I}_2$ (esta é praticamente a única forma isotópica do iodo encontrada na natureza), o que elimina do nosso estudo o problema de deslocamento isotópico das linhas espectrais. O iodo na célula se encontra nas fases sólida e vapor, em equilíbrio, sendo sua pressão em função da temperatura dada então pela expressão [GF36] e [SG59]

$$\log_{10} P = - \frac{3512,8}{T} - 2,013 \log_{10} T + 13,3740 , \quad (\text{III.3})$$

onde a pressão P é dada em atmosferas e T(°K) é a temperatura ab

soluta. Nossas experiências foram todas realizadas em uma temperatura de aproximadamente 20°C ($293,1^{\circ}\text{K}$) o que corresponde a uma pressão de $2,648 \times 10^{-4}$ atm ou 0,201 torr, de acordo com a equação (III.3).

A vida média efetiva, ou seja, o tempo de despopulação medido para um estado rovibrônico excitado é uma função da pressão do vapor (de iodo no nosso caso), devido aos processos de despopulação do estado excitado por colisão. Para o nível vibracional $v' = 25$ do estado eletrônico $B^3\Pi_{0u}^+$ do iodo, na temperatura de $293,1^{\circ}\text{K}$ e pressão de 0,201 torr, temos de acordo com a referência [CB72], um valor $\tau = 185$ ns para a vida média efetiva, que é muito maior que o tempo (~ 5 ns) gasto entre as interações dos pulsos de luz dos dois lasers de corante com a molécula de iodo. De modo que pouco provavelmente o estado intermediário ($B^3\Pi_{0u}^+$) de uma molécula de iodo excitada pelo laser DL1, numa experiência de dupla ressonância, será despopulado antes da interação desta molécula com o segundo foton proveniente do laser DL2.

III.7 - Calibração dos Espectros

Um sinal de referência é registrado na segunda agulha do registrador gráfico, que permite determinar a frequência relativa entre as diversas linhas de absorção de dupla ressonância, com um erro menor que $0,1 \text{ cm}^{-1}$. Este sinal é obtido monitorando com o fotodiodo D' (Figura 13), a frequência dos pulsos emitidos pelo laser DL2 através do interferômetro FP2, um Fabry-Pérot modeu

lo Lansing 30-205, com espelhos de cobertura metálica com uma refletividade superior a 90% em todo o espectro visível. O sinal do fotodiodo é processado por um integrador tipo "Box Car" construído neste Instituto de Física [LLa78] e registrado juntamente com o sinal de fluorescência.

Adicionalmente, uma calibração absoluta do espectro, em comprimentos de onda, com um erro menor que 1 \AA é obtida, comparando as posições das linhas de absorção com as marcas a cada 10 \AA registradas juntamente com o espectro. Estas marcas são feitas de acordo com o seguinte procedimento: os pulsos do laser DL2 são feitos incidir por meio de um divisor de feixes e uma lente, dentro do espectrômetro SPEX1704. O operador observa num osciloscópio o sinal de uma fotomultiplicadora (EMI 9785A) colocada na abertura de saída do espectrômetro. No início de uma medida a grade do laser DL2 é posicionada no ângulo correspondente ao menor comprimento de onda da região espectral que será varrida. O espectrômetro é posicionado num comprimento de onda um pouco maior do que o laser está emitindo. Então o motor que gira a grade é ligado no sentido de aumentar o comprimento de onda emitido pelo laser DL2. No momento em que o comprimento de onda emitido pelo laser coincide com o comprimento de onda pré-selecionado no espectrômetro, um sinal é observado no osciloscópio, neste momento o operador aciona o marcador do registrador gráfico. A seguir, enquanto o comprimento de onda do laser DL2 continua aumentando, o operador avança 10 \AA no espectrômetro, repetindo então o procedimento anterior. Com essa calibração as posições absolutas das linhas de absorção podem ser determinadas dentro de um intervalo de

1 Å.

Como o Fabry-Pérot FP2 deve ser realinhado antes de cada medida, o espaçamento entre os seus espelhos pode mudar de uma medida para outra, mudando então a distância, em número de onda (cm^{-1}), entre duas franjas de interferência sucessivas, que é determinado pela expressão:

$$\Delta\bar{\nu} = \frac{1}{2L} \quad , \quad (\text{III.4})$$

onde $\Delta\bar{\nu}$ é a distância em cm^{-1} entre duas franjas de interferência sucessivas ("free spectral range") e L é o espaçamento em cm entre os espelhos do interferômetro. Para determinar o valor de $\Delta\bar{\nu}$ em cada medida, dividimos a distância entre duas marcas, em números de onda, pelo número de intervalos entre franjas adjacentes existentes entre estas marcas. Para minimizar o erro no valor calculado para $\Delta\bar{\nu}$, escolhemos preferencialmente duas marcas com maior separação; o erro será dividido pelo número de franjas contidas no intervalo entre as duas marcas. Adicionalmente, para uma mesma medida, repetimos o cálculo utilizando diferentes pares de marcas, obtendo assim outros valores para $\Delta\bar{\nu}$, o valor final de $\Delta\bar{\nu}$ utilizado será uma média entre os diversos valores obtidos. Valores típicos obtidos são da ordem de $2,6 \text{ cm}^{-1}$.

III.8 - Espectroscopia de Absorção de Um Foton

Este mesmo arranjo experimental descrito acima, utilizado em espectroscopia de dupla ressonância pode ser utilizado

também, sem nenhuma modificação, para a realização de experiências de espectroscopia de absorção de um foton.

Para uma experiência de absorção de um foton, apenas "desligamos" o laser DL1 e usando um corante adequado no laser DL2 populamos, a partir do estado fundamental, um estado excitado da molécula que queremos estudar. A fluorescência deste estado será detectada, num ângulo reto em relação a direção de incidência do laser DL2, pelo detector D. O sinal do detector será então registrado de acordo com o mesmo procedimento e arranjo experimental descritos nas secções anteriores deste capítulo. Nas Figuras 18, 19 e 20 do capítulo seguinte, mostramos espectros de absorção de um foton, $B + X$ da molécula de iodo, que obtivemos utilizando dois corantes diferentes. Uma análise destes espectros é apresentada no capítulo seguinte, juntamente com a análise dos espectros de dupla ressonância obtidos.

IV - RESULTADOS EXPERIMENTAIS; CONSTANTES ESPECTROSCÓPICAS DO ES
TADO E

IV.1 - O Espectro de Absorção B + X

Com o arranjo experimental descrito no capítulo anterior nós realizamos uma série de medidas de espectroscopia de absorção simples e dupla em vapor de I_2 . Inicialmente utilizando apenas o laser de corante DL2, com o corante rhodamina 6G em solução 10^{-2} M em etanol, excitamos a transição $B \ ^3\Pi_{0_u}^+ \leftarrow X \ ^1\Sigma_g^+$ na região espectral de 5700-6000 Å. Na Figura 18 mostramos o espectro obtido nesta medida.

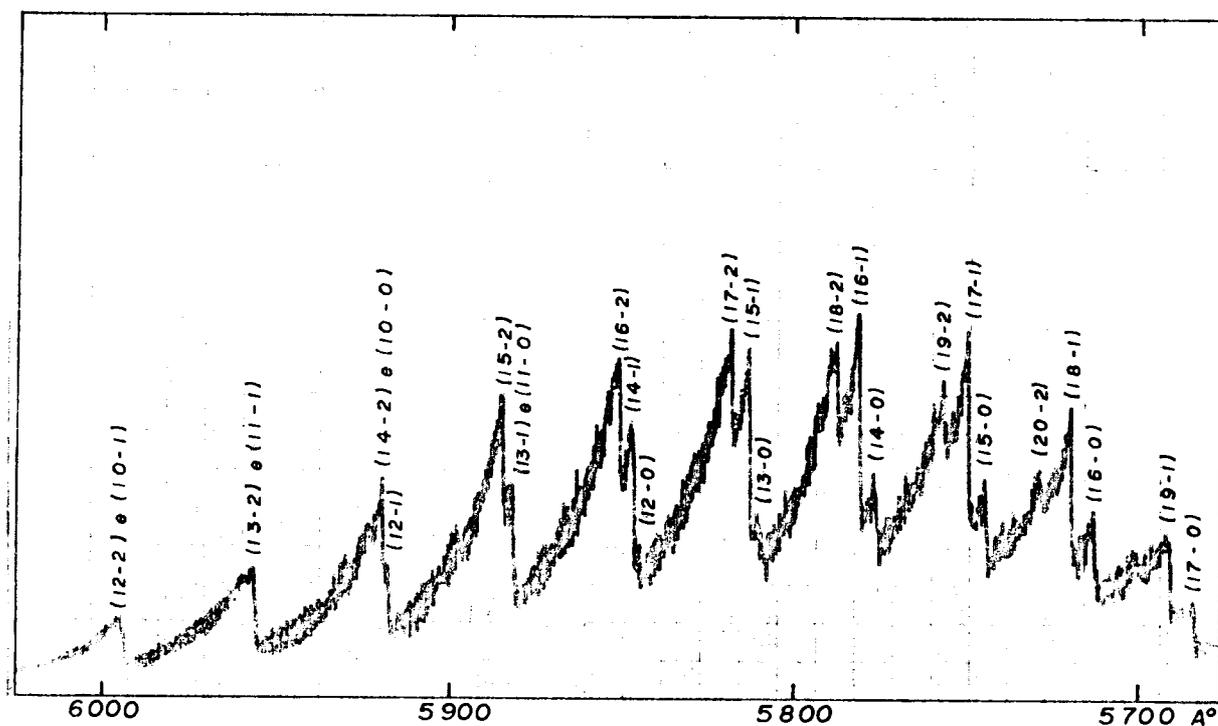


Fig. 18 - Espectro de absorção B + X do I_2 na região espectral de 5700-6000 Å.

O assinalamento das diversas linhas espectrais mostradas neste gráfico foi feito comparando com as linhas previstas usando as constantes espectrais determinadas por Wei e Tellinghuisen [WT74]. A variação da intensidade de uma extremidade à outra do gráfico depende fundamentalmente da intensidade do laser, mas a variação da intensidade entre dois picos adjacentes é característica da transição, dependendo predominantemente do fator de Franck-Condon e da população do estado inicial. De acordo com a Figura 4 a população térmica dos níveis vibracionais $v''=1$ e $v''=2$ do estado eletrônico fundamental corresponde respectivamente a 36% e 13% da população do nível $v''=0$. Mas de acordo com o espectro da Figura 18 e referência [T78], nesta região espectral o fator de Franck-Condon é menos favorável à progressão excitada a partir do nível vibracional $v''=0$ que as outras duas progressões, excitadas a partir dos níveis $v''=1$ e $v''=2$, e tende a tornar-se mais favorável à progressão excitada à partir do nível $v''=2$ a medida que cresce o comprimento de onda.

Na Figura 19 temos um outro espectro da transição $B^3\Pi_{0_u}^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ correspondente à região espectral de 5380 - 5500 Å. Nesta medida foi utilizado o corante sal de fluoresceína disódico em solução 10^{-2} M em metanol. Vemos que nesta região espectral a progressão iniciada em $v''=0$ é mais intensa que a progressão iniciada em $v''=1$, isto é, devido predominantemente à diferença de população entre os níveis $v''=0$ e $v''=1$ que é bem maior que a diferença entre os fatores de Franck-Condon [T78] para as duas progressões nesta região espectral. As demais progressões são muito pouco intensas para serem identificadas. Na Figura 20 mostramos, com

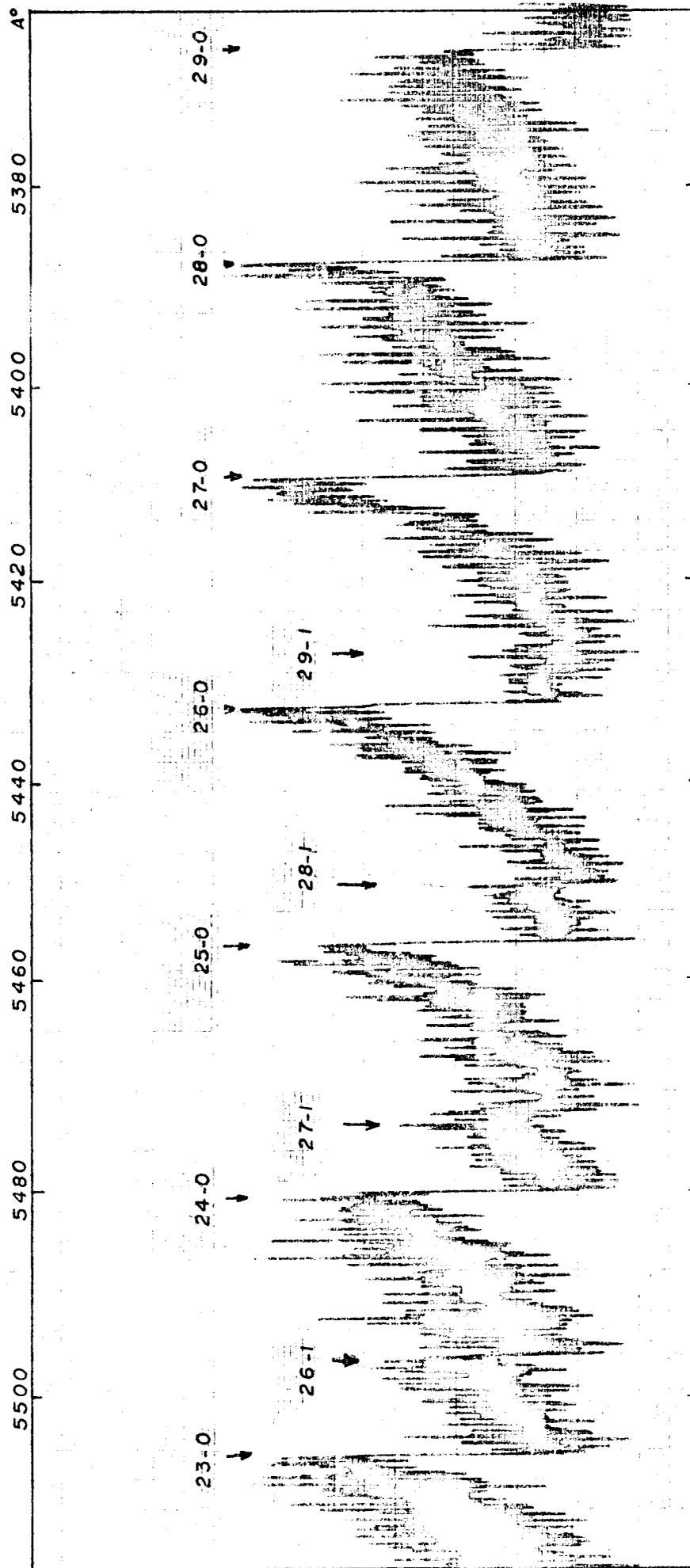


Fig. 19 - Espectro de absorção B + X do I₂ na região espectral de 5360-5520 Å.

maior resolução, uma parte do espectro da Figura 19. Neste espectro assinalamos um pico em 5460,7 Å que corresponde as transições que podem ser excitadas pela linha verde da lâmpada de mercúrio.

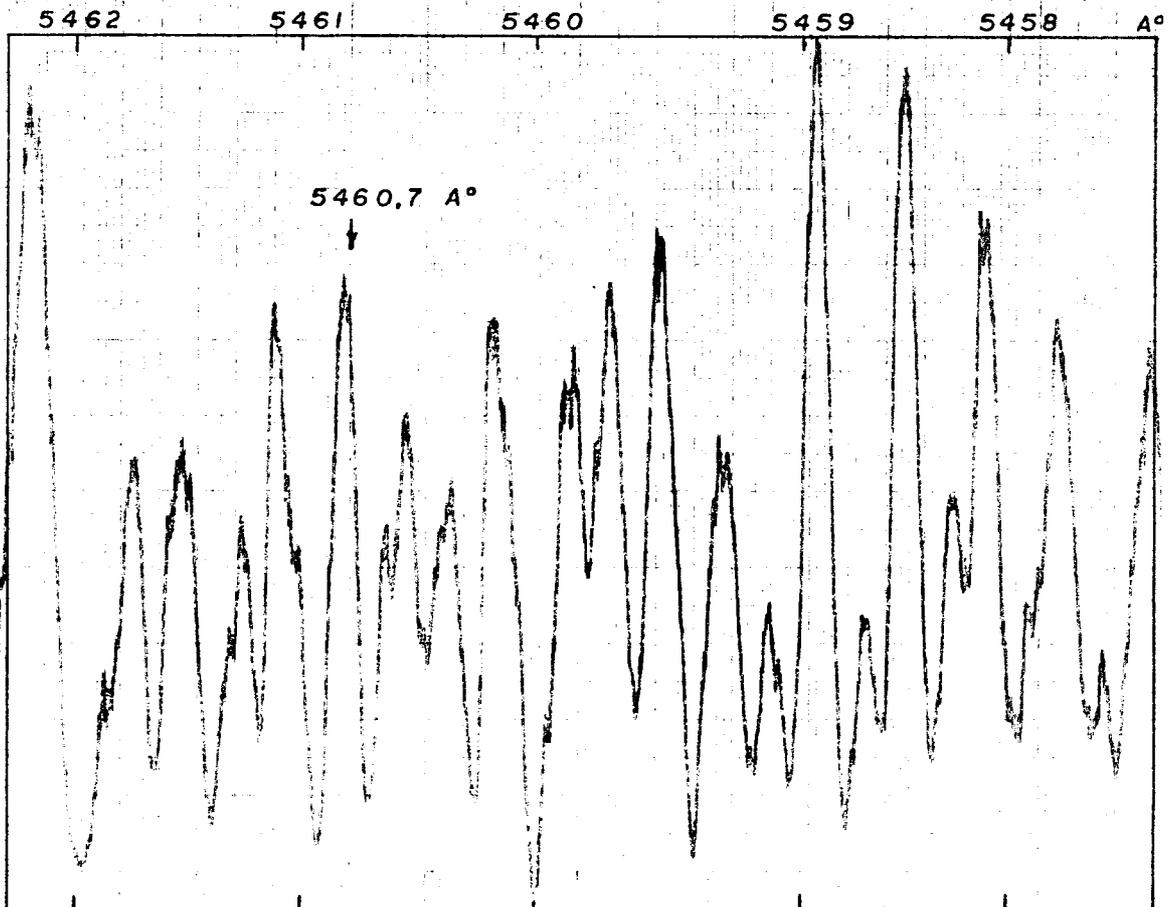


Fig. 20 - Espectro de absorção B + X do I_2 na região espectral de 5458-5462 Å em alta resolução. A linha indicada pela seta corresponde às transições que podem ser excitadas pela linha verde da lâmpada de mercúrio.

Dos espectros das Figuras 18 e 19 nós vemos então que o fator de Franck-Condon, para as transições B + X, favorece mais a progressão iniciada no nível $v''=0$ na região espectral de mais alta energia, e torna-se gradativamente mais favorável as progressões iniciadas em $v''=1$ e $v''=2$ quando aumentamos o comprimento de

onda, fato que está de acordo com as curvas de energia potencial para os estados $B \ ^3\Pi_{0_u}^+$ e $X \ ^1\Sigma_g^+$ do I_2 , mostradas na Figura 11, e com os valores teóricos determinados para estes fatores de Franck-Condon [T78].

IV.2 - O Espectro de Dupla Ressonância

As medidas de absorção de dupla ressonância foram realizadas utilizando o corante sal de fluoresceína disódio em solução 10^{-2} M em metanol no laser de corante DL1 sintonizado sobre a linha verde da lâmpada de mercúrio (5460,7 Å) conforme procedimento descrito no capítulo anterior. O laser de corante DL2 foi utilizado para varrer a região espectral de 4130 - 4400 Å. Para isso foram utilizados dois corantes; o corante POPOP (2,2'-p-fenileno-bis(5-feniloxazol), 1,4-bis[2-(5-feniloxazolil)]benzeno) em solução 5×10^{-3} M em tetrahidrofurano para a região de 4130-4260 Å e o corante dimetil POPOP em solução 10^{-3} M em benzeno para a região de 4240 - 4400 Å.

Na Figura 12 do capítulo anterior, temos um diagrama esquemático das transições envolvidas no processo de absorção de dupla ressonância. O feixe do laser DL1 com frequência ν_1 induz transições a partir do estado fundamental $X \ ^1\Sigma_g^+$ do I_2 para níveis rovibracionais específicos do estado $B \ ^3\Pi_{0_u}^+$. O feixe do laser DL2, com frequência ν_2 , irá induzir transições, a partir dos níveis populados no estado $B \ ^3\Pi_{0_u}^+$, para níveis rovibracionais individuais do estado E. A fluorescência E + B será observada então indicando que houve absorção. A frequência do laser DL2 varre a região es

pectral de 4130 - 4400 Å, excitando as diversas transições ressonantes para o estado E, a partir dos níveis rovibracionais populados no estado B $^3\Pi_{0u}^+$. De acordo com as regras de seleção apresentadas no capítulo anterior, para cada nível rovibracional com números quânticos v'' e J'' , populado no estado B $^3\Pi_{0u}^+$, nós encontramos uma série de dubletes que correspondem aos ramos P(J) e R(J) da progressão v' pertencente a transição eletrônica E ← B.

Em nossas medidas o laser de corante DL1, sintonizado em 5460,7 Å, excita as transições (27 - 0) P(109), (25 - 0) R(33), (28 - 1) P(46) e (25 - 0) P(29) populando os níveis rovibracionais $v'' = 27$ $J'' = 108$, $v'' = 25$ $J'' = 34$, $v'' = 28$ $J'' = 45$ e $v'' = 25$ $J'' = 28$ do estado eletrônico B $^3\Pi_{0u}^+$. O assinalamento destas transições está bem estabelecido na literatura (ver Tabela II), correspondendo às transições excitadas pela linha verde da lâmpada de mercúrio. A partir destes níveis nós encontramos uma série de transições rovibracionais para o estado E.

Nas Figuras 21 e 22 mostramos dois gráficos obtidos nestas medidas. No gráfico da Figura 21 identificamos as progressões excitadas a partir dos níveis rovibracionais $v'' = 25$ $J'' = 28$ e $v'' = 28$ $J'' = 45$. Ao primeiro dublete que aparece neste gráfico assinalamos o nível vibracional $v' = 0$ do estado superior da transição, os demais assinalamentos foram feitos de acordo com este primeiro. Este assinalamento foi sugerido pela análise das bandas de emissão E ← B feita por Wieland, Tellinghuisen e Nobs [WTN72]. Outras linhas que aparecem neste gráfico não foram assinaladas por serem muito pouco intensas para serem identificadas ou estarem sobrepostas às linhas mais intensas. No gráfico da Figura 22 assinalamos

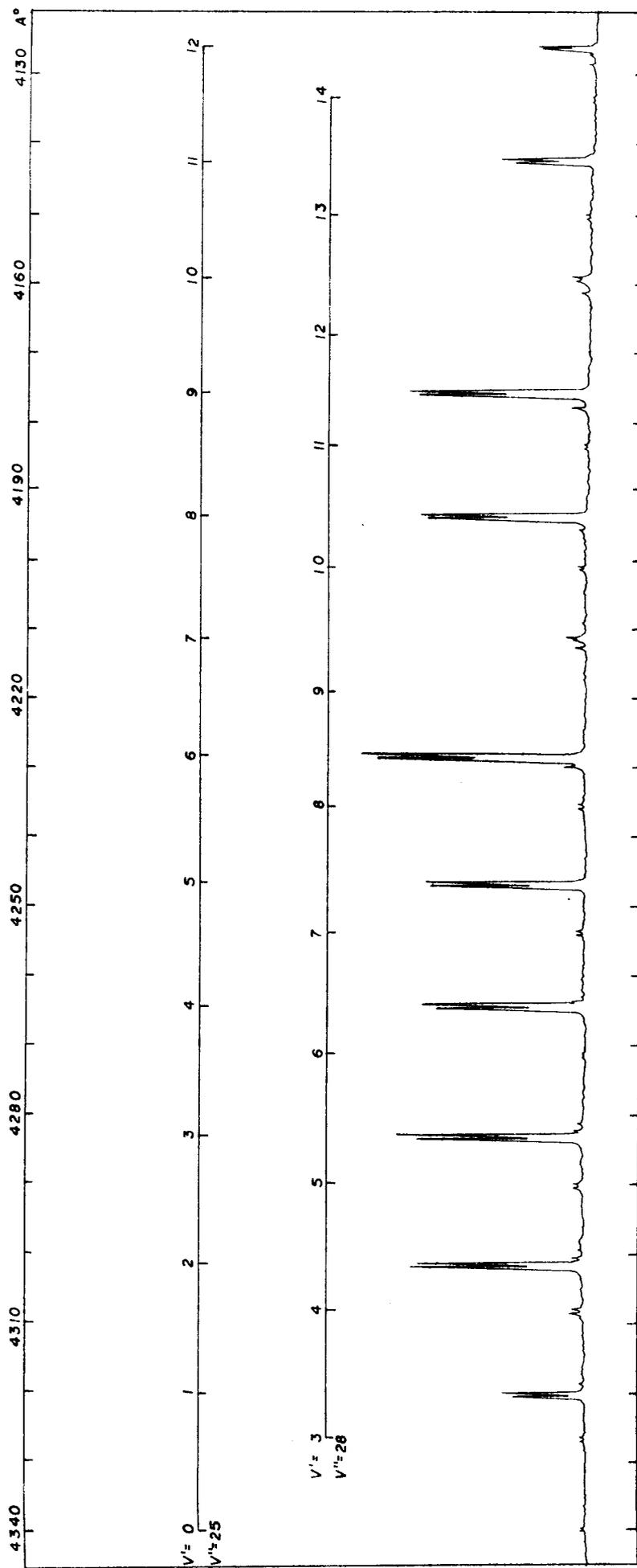


Fig. 21 - Espectro de dupla ressonância $E \leftarrow B \leftarrow X$ do I_2 . As duas progressões assinaladas são excitadas a partir dos níveis $v''=25$ $J''=28$ e $v''=28$ $J''=45$ do estado intermediário $B^{3T}0_{g^+}$.

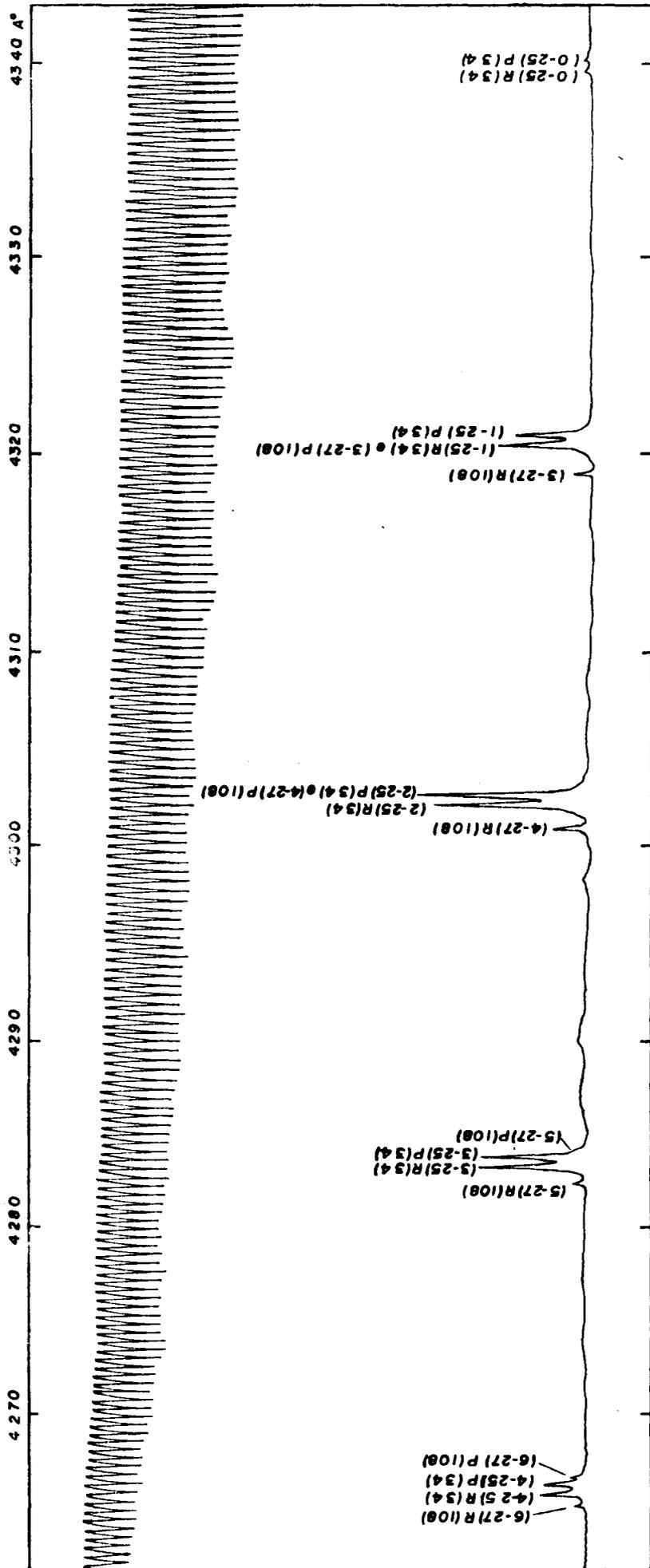


Fig. 22 - Espectro de absorção $E \leftarrow B \leftarrow X$ do I_2 . Junto a cada linha apresentamos o assinalamento da transição $E \leftarrow B$ correspondente. Acima vemos as franjas de interferência usadas na calibração do espectro.

as progressões excitadas a partir dos níveis $v'' = 25$ $J'' = 34$ e $v'' = 27$ $J'' = 108$ do estado $B \ ^3\Pi_{0u}^+$. Neste gráfico vemos as franjas de interferência do Fabry-Pérot utilizadas como referência para determinar as posições relativas entre as diversas linhas. O espaçamento entre duas franjas adjacentes, "free spectral range", é determinado para cada gráfico de acordo com o procedimento descrito no capítulo anterior.

A diferença de intensidade entre as linhas de duas progressões diferentes observadas numa mesma medida depende basicamente dos fatores de Franck-Condon das transições vibracionais $v''' \rightarrow v''$ e $v'' \rightarrow v'$ * envolvidos no processo de absorção de dupla ressonância, assim como das populações relativas dos níveis rovibracionais do estado eletrônico inferior das transições excitadas e da distribuição de intensidade do laser DL1 que excita as transições a partir do estado fundamental, em função da frequência das transições rovibracionais que são excitadas.

Na Tabela III listamos na quarta e quinta coluna respectivamente as populações relativas e os fatores de Franck-Condon das transições correspondentes para os quatro níveis rovibracionais que participam das transições excitadas pela linha verde da lâmpada de mercúrio. As energias de cada nível rovibracional listado na terceira coluna da Tabela III foram calculadas de acordo com as expressões (I.4) e (I.5) usando as constantes espectros

* v''' , v'' e v' são respectivamente os números quânticos vibracionais dos estados eletrônicos X, B e E do I_2 assinaladas às transições de dupla ressonância.

cópicas determinadas por Wei e Tellinghuisen [WT74], e os fatores de Franck-Condon foram obtidos da referência [T78]. A última coluna da Tabela III é proporcional às intensidades de absorção das quatro transições excitadas pela linha verde da lâmpada de mercúrio, considerando que a intensidade da fonte seja igual para cada transição. Vemos que neste caso a intensidade de absorção das linhas (25 - 0) P(29) e (25 - 0) R(33) são respectivamente cerca de duas vezes e cinco vezes a intensidade das linhas (27 - 0) P(109) e (28 - 1) P(46).

Tabela III - Energias, populações térmicas no estado inicial e fatores de Franck-Condon das transições excitadas pela linha verde da lâmpada de Hg.

v''	J''	$E(\text{cm}^{-1})$ (a)	$(2J+1) e^{-E/kT}$	$\left \int \psi_{v',J'} \psi_{v'',J''} dr \right ^2$ (b)	$(2J+1) e^{-E/kT} \left \int \psi_{v',J'} \psi_{v'',J''} dr \right ^2$
0	109	553,78	15,67	$2,793 \times 10^{-2}$	$4,377 \times 10^{-1}$
0	33	148,99	32,96	$2,790 \times 10^{-2}$	$9,196 \times 10^{-1}$
1	46	400,85	13,79	$1,262 \times 10^{-2}$	$1,740 \times 10^{-1}$
0	29	139,59	30,35	$2,798 \times 10^{-2}$	$8,492 \times 10^{-1}$

(a) Conforme [WT74]

(b) Conforme [T78]

Mas o efeito mais importante sobre as diferenças de intensidade entre as linhas de duas progressões diferentes, em nossas medidas, é devido à distribuição de intensidade do laser DL1 em função da frequência das transições excitadas. Na Tabela II vemos que as quatro transições rovibracionais que são excita-

das pela linha atômica do mercúrio em $5460,7 \text{ \AA}$ não tem exatamente a mesma energia, diferindo em alguns décimos de 1 cm^{-1} . O laser DL1, de acordo com a Figura 17, tem uma largura de linha à meia altura de aproximadamente $0,05 \text{ \AA}$ ou $0,17 \text{ cm}^{-1}$. Com essa largura de linha e sintonizando o laser exatamente em $5460,7 \text{ \AA}$ ou $18307,5 \text{ cm}^{-1}$, estaremos excitando, com a máxima intensidade do laser, a transição $(25 - 0) R(33) B + X$ e, conforme também a Tabela II, as outras três linhas serão excitadas com uma intensidade bem menor que 50% da intensidade máxima do laser DL1. Na Figura 23 ilustramos esquematicamente a sintonização da linha do laser DL1 em relação as posições das quatro linhas que são excitadas pela linha verde da lâmpada de mercúrio. A altura de cada linha vertical, na Figura 23, é proporcional ao produto da população pelo fator de Franck-Condon das respectivas transições de acordo com a Tabela III. A largura de linha de cada uma das quatro transições rovibrônicas é da ordem de $7 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ [CJ69], ou seja, 25 vezes menor que a largura de linha do laser, sendo então desprezada na Figura 23.

Deslocando a posição do laser DL1 alguns décimos de 1 cm^{-1} desde a posição correspondente a $5460,7 \text{ \AA}$ diminuiremos a intensidade do laser sobre a transição $(25 - 0) R(33)$ enquanto aumentamos a intensidade para as outras linhas adjacentes, podendo inclusive, dependendo de quanto deslocamos o laser da posição original, excitar algumas transições rovibrônicas que não são excitadas pela linha verde da lâmpada de mercúrio. Este fato está ilustrado nos espectros da Figura 24, onde podemos observar os doubletes correspondentes às transições $E + B$, $(2 - 25) J(34)$ e $(4 - 27)$

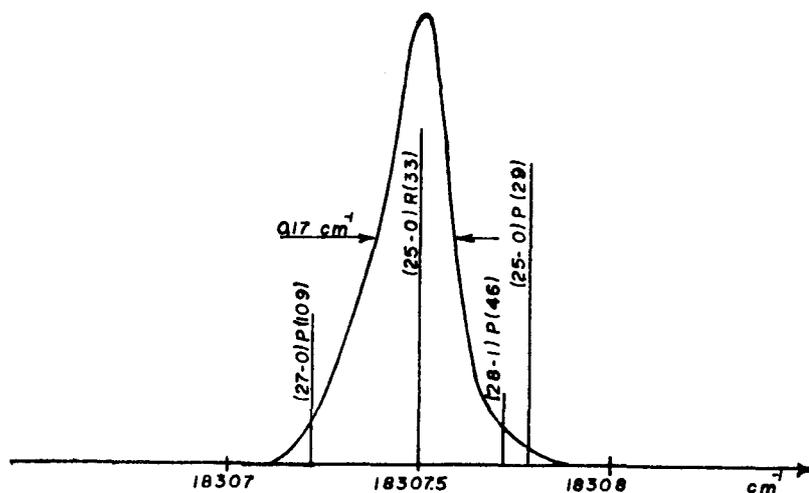


Fig. 23 - Ilustração esquemática da distribuição de intensidade da linha do laser DLI em relação a posição das quatro transições que são excitadas pela linha verde da lâmpada de mercúrio. A altura das linhas verticais são proporcionais ao produto das populações dos níveis rovibracionais do estado inicial pelo fator de Franck-Condon das respectivas transições de acordo com a Tabela III. A linha do laser tem uma largura a meia altura de aproximadamente $0,17\ cm^{-1}$. Com esta largura de linha e o laser sintonizado exatamente em $5460.7\ \text{\AA}$ ou $18307.5\ cm^{-1}$, estaremos excitando com a máxima intensidade a transição $(25 - 0)\ R(33)\ B + X$ e as demais transições serão excitadas com uma intensidade bem menor que 50% da intensidade máxima do laser.

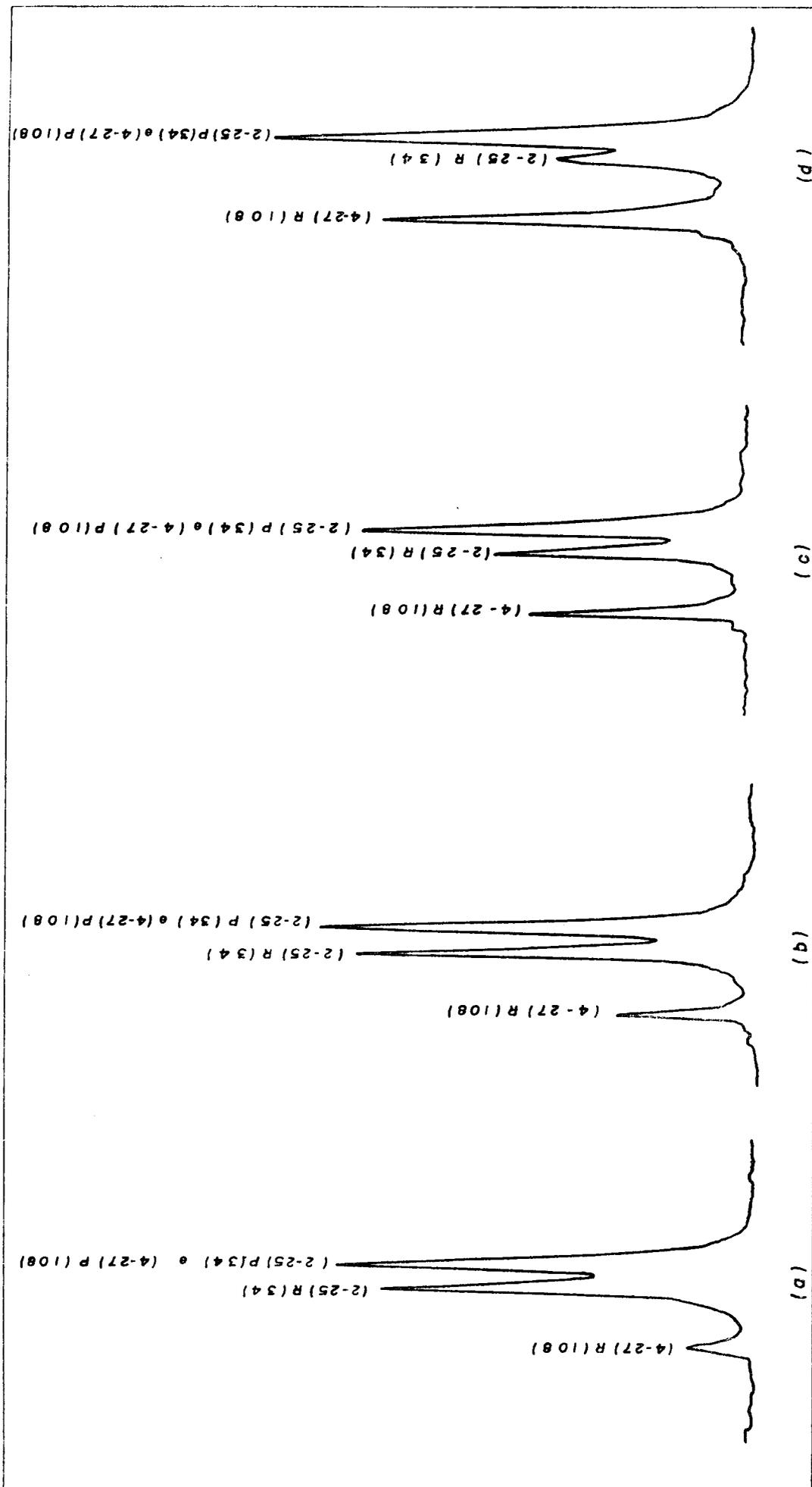


Fig. 24 - Dois doublets, cujo assinalamento da transição E + B correspondente é apresentado junto à cada linha, observados em quatro medidas independentes. Entre cada medida mudou a sintonização do laser DL.1 em torno de 5460.7 Å; afetando a relação de intensidade entre os doublets.

$J(308)^*$, em que o comprimento de onda do laser DL1 sofreu, entre cada medida, um deslocamento de alguns centésimos de 1 \AA relativo a sua posição anterior. Vemos que as intensidades relativas entre os dois dubletes, nos quatro espectros da Figura 24, variou drasticamente com a sintonização do laser DL1 em torno da linha verde da lâmpada de mercúrio.

A diferença de intensidade entre os diversos dubletes de uma mesma progressão v' depende da intensidade do laser DL2 em função da frequência dos diversos dubletes, e do fator de Franck-Condon para as transições vibracionais $v' - v''$ a partir do estado $B \text{ } ^3\Pi_{0+}$. Como todas as linhas de uma mesma progressão tem o mesmo estado inicial, as intensidades relativas desta progressão não dependem da população do estado inicial. A variação de intensidade das linhas de uma extremidade a outra do gráfico é predominantemente dependente da intensidade do laser DL2, mas a variação da intensidade entre as linhas adjacentes é característica da transição, ou seja, depende essencialmente dos fatores de Franck-Condon.

De acordo com o assinalamento proposto por nós para os espectros medidos, vemos que o dublete correspondente a transição $E \leftarrow B (0 - 25) J(34)$ tem uma intensidade bastante pequena em relação aos demais dubletes da mesma progressão v' , esta relação de intensidade foi observada para todos os espectros obtidos da

* Os números entre parênteses representam respectivamente os números quânticos vibracionais dos estados superior e inferior da transição eletrônica considerada e a letra J representa indistintamente os ramos P ou R do dublete, seguido do número quântico rotacional do estado inferior.

progressão iniciada no nível rovibracional $v'' = 25$ $J'' = 34$ do estado $B^3\Pi_{0u}^+$, independentemente da distribuição de intensidade do laser DL2. Podemos observar na Figura 22, pelas franjas de interferência do Fabry-Pérot FP2, que são proporcionais a intensidade do laser DL2, que a intensidade do laser é maior exatamente na posição correspondente ao duplete (0 - 25) J(34). Adicionalmente não observamos em nenhum dos espectros medidos, o primeiro duplete correspondente as transições (0 - 27) J(108), da progressão iniciada no nível rovibracional $v'' = 27$ $J'' = 108$ do estado $B^3\Pi_{0u}^+$; e os dois primeiros dubletes observados são bem menos intensos que os demais dubletes desta progressão, tendo sido observados apenas em alguns espectros obtidos em condições favoráveis. Também não observamos em nenhum dos espectros medidos, os três primeiros dubletes da progressão iniciada no nível rovibracional $v'' = 28$ $J'' = 45$.

Esta distribuição de intensidade pode ser explicada pelos fatores de Franck-Condon, considerando que os pontos de retorno clássico externos dos níveis vibracionais $v'' = 25, 27$ e 28 do estado $B^3\Pi_{0u}^+$ são da ordem ou um pouco maior que $3,8 \text{ \AA}$ [SZJ+65], e o mínimo da curva de energia potencial do estado E está aproximadamente em $3,6 \text{ \AA}$, estimado pelo modelo do rotor rígido usando a relação (I.12) e o valor de Be' da Tabela VIII. Esta distribuição de intensidade observada por nós concorda também com as intensidades observadas por Wieland et alii [WTN72] para as linhas vibracionais correspondentes das bandas de emissão $E \rightarrow B$.

Observamos também, em todos os espectros medidos, uma intensidade anormalmente baixa para os dubletes correspondentes as transições $E \leftarrow B$ (7 - 25) J(34), (10 - 25) J(34), (6 - 28) J(45),

(9 - 28) J(45) e (12 - 28) J(45). A baixa intensidade destas linhas também deve ser explicada pelos fatores de Franck-Condon, de acordo com as mesmas considerações feitas anteriormente. A hipótese de estas intensidades baixas serem devido a uma perturbação do estado que estamos observando por um outro estado próximo é pouco provável, pois como sabemos, para uma perturbação devido a um outro estado atenuar a intensidade de uma linha, sem surgir no espectro uma linha adicional, é necessário que o estado que está causando a perturbação não decaia radiativamente; isto significa que este estado deve ser um estado repulsivo. Mas segundo as previsões teóricas para as curvas de energia potencial do I_2 encontradas na literatura até o momento, e de acordo com a Figura 11, não existe nenhum estado repulsivo que possa cortar a curva de energia potencial do estado E na altura dos níveis vibracionais mais baixos deste estado. Adicionalmente não constatamos para essas linhas, dentro do erro experimental de nossas medidas, nenhum desvio das posições previstas, o que seria esperado no caso de haver perturbações destes níveis rovibracionais do estado E.

Em todos os espectros medidos, para todas as progressões identificadas, observamos apenas dubletes. De acordo então com as regras de seleção definidas pela expressão (I.46) e seguintes, o estado superior da transição E + B deve ter simetria O_g^+ , supondo que, para este estado da molécula de I_2 , prevaleça o caso (c) de Hund para acoplamento.

Na determinação das constantes espectroscópicas do estado superior, o estado E, das transições observadas nos espectros medidos por nós, procuramos utilizar as progressões que nos

dessem a maior certeza do assinalamento feito e minimizassem o erro de leitura da posição das diversas linhas. Estas condições são perfeitamente satisfeitas pela progressão iniciada no nível rovi-bracional $v'' = 28$ $J'' = 45$ do estado $B \text{ } ^3\Pi_{0_u}^+$, já que esta progressão tem um valor de J'' bastante diferente daqueles envolvidos nas outras progressões, de modo que a separação entre as duas linhas dos dubletes desta progressão a caracteriza facilmente. Adicionalmente todos os dubletes desta progressão estão posicionados no espectro bastante afastados dos dubletes das demais progressões. Ao contrário, as outras três progressões, que são excitadas quando sintonizamos o laser DL1 sobre a linha verde da lâmpada de mercúrio, aparecem no espectro em posições que levam a sobreposição da maioria das linhas, o que dificulta a leitura precisa da posição destas linhas. Adicionalmente é difícil o assinalamento das progressões iniciadas nos níveis rovi-bracionais $v'' = 25$ $J'' = 28$ e $J'' = 34$, já que estas duas progressões tem os seus dubletes com praticamente o mesmo espaçamento e a mesma posição no espectro. No gráfico da Figura 22 esta progressão foi assinalada como originada do nível rovi-bracional $v'' = 25$ $J'' = 34$ porque, de acordo com as Figuras 23 e 24 e as Tabelas II e III, a progressão iniciada no nível $v'' = 27$ $J'' = 108$ não poderia aparecer juntamente com a progressão iniciada no nível $v'' = 25$ $J'' = 28$, com essa relação de intensidade entre as duas progressões, sem que fossem observadas as demais progressões.

No espectro da Figura 21 a progressão mais intensa foi assinalada como originária do nível rovi-bracional $v'' = 25$ $J'' = 28$ do estado $B \text{ } ^3\Pi_{0_u}^+$ devido a proximidade da transição $B \rightarrow X$ (25-0) P(29),

que excita este nível, com a transição (28 - 1) P(46) que excita o nível rovibracional que dá origem a outra progressão observada neste espectro (ver Tabela II e Figura 23). Mas, ao contrário desta última progressão cujo assinalamento pode ser determinado com certeza, não temos evidência suficiente para confirmar o assinalamento da progressão mais intensa na Figura 21.

Portanto, todos os dados experimentais que apresentamos a seguir foram obtidos da análise da progressão iniciada no nível rovibracional $v'' = 28$ $J'' = 45$ do estado $B^3\Pi_{0u}^+$. Os valores experimentais obtidos estão listados na Tabela IV. Todos estes valores correspondem a média de valores obtidos da leitura de três medidas diferentes da mesma progressão. O erro apresentado em cada coluna, corresponde a uma média do desvio padrão, de uma amostragem de cada valor experimental listado na coluna, calculado de acordo como é usualmente definido [Be69].

Na segunda coluna da Tabela IV estão listados os valores de $\Delta_2 F(J)$, a separação entre as linhas de um dublete. A precisão de nossas medidas e o número de pontos obtidos, em função dos números quânticos v' e J' , não são suficientes para determinar um valor para a constante rotacional de distorção centrífuga e os termos não lineares da constante rotacional B_v' . Portanto se justifica a utilização da expressão (I.27) para $\Delta_2 F(J)$, que pode ser colocada ainda nas formas

$$\Delta_2 F(J'') = B_v', (4J'' + 2) \quad (\text{IV.2a})$$

e

$$\Delta_2 F(J'') = a_0 + a_1 (v' + \frac{1}{2}) \quad (\text{IV.2b})$$

Tabela IV - Valores experimentais (cm^{-1}) (a)

v'	$\Delta_2 F(J)$	$\Delta T_{v'}^P (J)$	$\Delta T_{v'}^R (J)$	$\Delta T_{v'}^O$
3	3,78	99,75	99,69	100,06
4	3,75	99,39	99,48	99,77
5	3,94	98,92	98,84	99,22
6	3,88	98,64	98,55	98,93
7	3,71	98,32	98,13	98,56
8	3,55	97,73	97,97	98,19
9	3,73	97,55	97,24	97,73
10	3,39	97,21	97,34	97,61
11	3,55	96,44	96,45	96,78
12	3,66	96,16	96,22	96,53
13	3,63	96,09	96,11	96,44
14	3,51			
σ (b)	$\pm 0,30$	$\pm 0,31$	$\pm 0,31$	$\pm 0,08$

(a) Cada valor listado corresponde a média de valores obtidos em três medidas independentes.

(b) Corresponde a média dos desvios padrões, na coluna, calculado para cada valor experimental como é definido convencionalmente.

onde

$$B_{v'}' = B_e' - \alpha_e' \left(v' + \frac{1}{2} \right) \quad , \quad (\text{IV.3})$$

$$a_0 = B_e' (4J'' + 2) \quad , \quad (\text{IV.4a})$$

$$a_1 = \alpha_e' (4J''+2) \quad . \quad (\text{IV.4b})$$

Os valores das constantes a_0 e a_1 , e conseqüentemente de B_e' e α_e' , são obtidos fazendo a regressão linear do conjunto de pontos $(\Delta_2F(J''), v' + \frac{1}{2})$ listados na Tabela IV, utilizando o método dos mínimos quadrados para ajustagem de curvas [Be69]. Os valores de B_e' e α_e' obtidos desta maneira estão listados na metade a esquerda da Tabela V.

Tabela V - Constantes espectroscópicas (cm^{-1}) determinadas para o estado E em primeira aproximação (ver o texto).

$B_e' = 0,0216 \pm 0,0005$	$\omega_e' = 101,59 \pm 0,11$
$\alpha_e' = 0,00016 \pm 0,00006$	$\omega_e' x_e' = 0,190 \pm 0,006$
$\sigma_{\Delta_2F} = 0,123$	$\sigma_{\Delta T} = 0,135$

As incertezas apresentadas na Tabela V para o valor de cada constante correspondem ao desvio padrão dos coeficientes de regressão linear e σ_{Δ_2F} é o desvio padrão do valor estimado de $\Delta_2F(J)$ para cada ponto observado, conforme são definidos usualmente [Be69].

Na terceira e quarta coluna da Tabela IV estão listados, respectivamente para os ramos P e R da progressão iniciada no nível $v'' = 28$ $J'' = 45$, as separações entre as linhas vibracionais adjacentes conforme foram definidas pelas expressões (I.31) e (I.32). Estes valores de $\Delta T_V^P(J'')$ e $\Delta T_V^R(J'')$ listados na Tabela IV

correspondem à média dos valores para cada v' , obtidos em três medidas independentes da mesma progressão.

Na quinta coluna da Tabela IV estão listados os valores de $\Delta T_{v'}^0$, definidos pela expressão

$$\Delta T_{v'}^0 = \omega_e' - 2\omega_e'x_e' - 2\omega_e'x_e'v' \quad . \quad (\text{IV.5})$$

Os valores de $\Delta T_{v'}^0$, listados foram obtidos dos valores experimentais de $\Delta T_{v'}^P(J'')$ e $T_{v'}^R(J'')$, somando $\alpha_e'(J''^2 - J'')$ e $\alpha_e'(J''^2 + 3J'' + 2)$ respectivamente na terceira e quarta coluna da Tabela IV. Ou seja,

$$\Delta T_{v'}^0 = \Delta T_{v'}^P(J'') + \alpha_e'(J''^2 - J'') \quad (\text{IV.6a})$$

e

$$\Delta T_{v'}^0 = \Delta T_{v'}^R(J'') + \alpha_e'(J''^2 + 3J'' + 2) \quad . \quad (\text{IV.6b})$$

Os valores finais de $\Delta T_{v'}^0$, foram determinados então fazendo a média dos dois valores de $\Delta T_{v'}^0$, obtidos para cada valor de v' , de acordo com as expressões acima e os dados da Tabela IV para $\Delta T_{v'}^P(J'')$ e $\Delta T_{v'}^R(J'')$.

Os valores das constantes ω_e' e $\omega_e'x_e'$ são obtidos então fazendo-se a regressão linear do conjunto de pontos $(\Delta T_{v'}^0, 2(v'+1))$ listados na Tabela IV, utilizando novamente o método dos mínimos quadrados para ajustagem de curvas. Os valores de ω_e' e $\omega_e'x_e'$ determinados desta maneira estão listados na Tabela V. As incertezas ao lado de cada valor estão definidas como anteriormente e $\sigma_{\Delta T}$ é o desvio padrão do valor estimado de $\Delta T_{v'}^0$, para cada ponto observado.

Devemos considerar ainda que as medidas apresentadas na Tabela IV, foram realizadas no ar, cujo índice de refração é dependente do comprimento de onda da transição. Então para que tenhamos um valor destas constantes espectroscópicas independentes do meio, devemos fazer a correção correspondente ao índice de refração do ar, obtendo para as constantes espectroscópicas um valor no vácuo. Para um dado valor do número de onda ν (cm^{-1}) medido no ar nós obtemos o valor correspondente no vácuo dividindo este valor pelo índice de refração do ar que depende deste número de onda. Uma boa correção para as constantes espectroscópicas é obtida dividindo o valor obtido no ar pelo valor médio do índice de refração do ar na região espectral medida (4130-4400 Å). Esta aproximação se justifica por que usando o valor do índice de refração correspondente a 4130 Å e a 4400 Å a diferença observada é menor que o nosso erro experimental. O valor médio do índice de refração do ar nesta região espectral (4130-4400 Å), de acordo com a fórmula de Cauchy [We76] é

$$n_{\text{ar}} = 1,00028045 \quad . \quad (\text{IV.7})$$

De acordo com (IV.7) e o procedimento descrito acima corrigimos os valores das constantes espectroscópicas da Tabela V obtendo os valores correspondentes no vácuo. Dentro da precisão de nossas medidas esta correção afeta apenas o valor de ω_e' , cujo valor será então

$$\omega_e' = 101,56 \pm 0,11 \text{ cm}^{-1} \quad , \quad (\text{IV.8})$$

mantendo para as demais constantes o mesmo valor da Tabela V.

Na Tabela VI apresentamos os valores experimentais em Angstroms (\AA), medidos para as posições absolutas das linhas correspondentes aos ramos P e R das progressões iniciadas nos níveis rovibracionais $v'' = 25$ $J'' = 34$, $v'' = 28$ $J'' = 45$ e $v'' = 27$ $J'' = 108$, do estado eletrônico $B^3\Pi_{0,u}^+$ do I_2 , ao lado do valor de v' correspondente a cada linha observada, de acordo com o assinalamento proposto anteriormente neste capítulo. Estes valores foram obtidos de acordo com o procedimento descrito no capítulo anterior, correspondendo a uma média de três valores obtidos em medidas independentes para cada linha.

Não incluímos nenhuma linha da progressão iniciada no nível $v'' = 25$ $J'' = 28$, porque em nenhum dos gráficos medidos pudemos assinalar com segurança estas linhas. Ao lado de cada valor experimental apresentamos o valor correspondente calculado usando as constantes espectroscópicas determinadas por nós para o estado E.

Para o cálculo destes últimos valores, listados na Tabela VI, usamos também um valor de T_e' , o termo de energia eletrônica do estado E, que é determinado a partir das posições absolutas das diversas medidas. Inicialmente tentamos determinar o valor de T_e' usando as constantes espectroscópicas da Tabela V e os valores experimentais da Tabela VI, através das relações (I.15), (I.28), (I.29) e (I.30), ou seja,

$$v = T_e' + \omega_e' \left(v' + \frac{1}{2} \right) - \omega_e' x_e' \left(v' + \frac{1}{2} \right) + B_e' J' (J' + 1) - \alpha_e' \left(v' + \frac{1}{2} \right) J' (J' + 1) - T'' \quad , \quad (\text{IV.9})$$

Tabela VI - Valores experimentais e calculados para as posições absolutas das linhas observadas nos espectros de dupla ressonância.

$J' = 44$		v'	$J' = 46$	
(m)	(c)		(m)	(c)
4328,2	4328.5	3	4327,6	4327.8
4310,0	4309.9	4	4309,3	4309.2
4291,1	4291.5	5	4290,5	4290.9
4273,3	4273.4	6	4272,7	4272.7
4255,6	4255.4	7	4255,0	4254.8
4237,7	4237.7	8	4237,0	4237.1
4220,3	4220.2	9	4219,6	4219.6
4202,9	4202.9	10	4202,3	4202.3
4185,9	4185.9	11	4185,3	4185.3
4169,2	4169.0	12	4168,6	4168.4
4152,7	4152.3	13	4152,0	4151.7
4135,9	4135.8	14	4135,4	4135.3
$J' = 33$			$J' = 35$	
4340,9	4341.1	0	4340,3	4340.6
4321,8	4322.1	1	4321,4	4321.6
4303,3	4303.4	2	4302,8	4302.9
4284,6	4284.9	3	4284,1	4284.4
4266,9	4266.7	4	4266,3	4266.2
4249,0	4248.6	5	4248,5	4248.1
$J' = 107$			$J' = 109$	
4340,3	4339.9	2	4338,6	4338.2
4321,5	4321.4	3	4319,8	4319.8
4303,3	4303.1	4	4301,6	4301.5
4284,8	4285.1	5	4283,3	4283.5
4267,0	4267.3	6	4265,3	4265.7

(m) Valores medidos experimentalmente

(c) Valores calculados (ver o texto).

onde o valor de T'' para cada um dos níveis rovibracionais do estado B foi obtido das Tabelas II e III, e ν é a posição absoluta da linha, em cm^{-1} , obtido da Tabela VI pela relação

$$\nu (\text{cm}^{-1}) = \frac{10^8}{n_{\text{ar}} \lambda_{\text{exp.}} (\text{\AA})} \quad (\text{IV.10})$$

Para cada valor experimental listado na Tabela VI obtemos um valor de T_e' ; o valor final será uma média destes valores. A seguir fazendo o procedimento inverso, usando este valor de T_e' e as relações (IV.9) e (IV.10) determinamos o valor calculado correspondente a cada valor experimental da Tabela VI. Os valores calculados desta maneira estão em boa concordância, diferindo menos que o erro experimental, com os valores experimentais para a progressão iniciada no nível $\nu'' = 28$ $J'' = 45$; entretanto diferem consideravelmente, sendo cerca de dois Angstroms menores, para as linhas da progressão iniciada no nível $\nu'' = 27$ $J'' = 108$ do estado B. Esta discrepância se deve predominantemente ao fato de não incluirmos as transições com $J'' = 108$ no cálculo das constantes da Tabela V.

Com a precisão de nossas medidas e dados experimentais para apenas seis valores de J' , o número quântico rotacional do estado superior, não nos foi possível determinar um valor experimental para a constante de distorção centrífuga D_e' . De modo que para calcular o conjunto de valores mais consistentes da Tabela VI, nós usamos um valor para a constante D_e' calculado, de acordo com o potencial de Morse, pela relação (I.13) e usando, como primeira aproximação, os valores de B_e' e ω_e' da Tabela V. Obtivemos

então para D_e' o valor

$$D_e' = 3,9 \pm 0,3 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1} . \quad (\text{IV.11})$$

Com este valor para D_e' , incluímos na expressão (IV.9) o termo de distorção centrífuga - $D_e' [J'(J'+1)]^2$ e adicionalmente, no cálculo do valor de T_e' não fixamos o valor de B_e' , calculando então para cada linha experimental um valor para $T_e' + B_e' J'(J'+1)$ de acordo com a expressão

$$\begin{aligned} T_e' + B_e' J'(J'+1) = \nu + T'' - \omega_e' (v' + \frac{1}{2}) + \omega_e' x_e' (v' + \frac{1}{2})^2 + \\ + \alpha_e' (v' + \frac{1}{2}) J'(J'+1) + D_e' [J'(J'+1)], \quad (\text{IV.12}) \end{aligned}$$

onde D_e' está expresso em (IV.11) e ν , T'' e as demais constantes espectroscópicas são obtidas como anteriormente das Tabelas II, III, IV e V.

O valor final para $T_e' + B_e' J'(J'+1)$ é obtido fazendo-se a média dos valores obtidos pela expressão (IV.11), correspondentes ao mesmo valor de J' e diferentes valores de v' . Na Tabela VII listamos os valores de $T_e' + B_e' J'(J'+1)$ obtidos desta maneira; σ é a média dos desvios padrões de cada um dos valores de $T_e' + B_e' J'(J'+1)$ na Tabela VII, conforme usualmente definidos.

Os valores das constantes T_e' e B_e' são obtidos fazendo a regressão linear do conjunto de pontos $(T_e' + B_e' J'(J'+1), J'(J'+1))$ listados na Tabela VII, utilizando o método dos mínimos quadrados, para ajustagem de curvas [Be69]. Neste processo utilizamos para cada ponto da Tabela VII, um peso estatístico correspondente, que está listado na última coluna da mesma Tabela.

Tabela VII - Valores de $T_e' + B_e' J'(J' + 1)$ determinados para cada valor de J' (ver o texto).

J'	$J'(J' + 1)$	$T_e' + B_e' J'(J' + 1) (\text{cm}^{-1})$	Peso
33	1122	41435,390	6
35	1260	41438,260	6
44	1980	41452,616	12
46	2162	41456,376	12
107	11556	41649,032	5
109	11990	41658,352	5
		$\sigma = 1,439$	

Se justifica a utilização deste peso estatístico pelo fato que temos o dobro de medidas experimentais correspondentes aos números quânticos rotacionais $J' = 44$ e $J' = 46$ em relação aos demais, o que torna o valor médio utilizado na terceira coluna da Tabela VII mais significativo para estes números quânticos rotacionais. Os valores das constantes T_e' e B_e' obtidos desta maneira estão listados na Tabela VIII juntamente com os valores das demais constantes espectroscópicas determinadas por nós para o estado superior do espectro de absorção $E \leftarrow B$.

O valor de D_e' foi calculado como em (IV.11) e r_e' foi calculado pela expressão (I.12) usando o valor de B_e' da mesma tabela.

Com as constantes espectroscópicas da Tabela VIII e usando a expressão (IV.12) modificada, calculamos os valores das

posições absolutas mostradas na Tabela VI ao lado dos valores experimentais correspondentes. Os valores de T'' são novamente obtidos das Tabelas II e III. Podemos observar entre os valores calculados e os respectivos valores experimentais uma concordância bastante satisfatória, ou seja, estes valores diferem por uma quantidade menor que o erro experimental dos valores medidos.

Tabela VIII - Constantes espectroscópicas do estado E (cm^{-1})

$$T_e' = 41412,08 \pm 0,07$$

$$B_e' = 0,02052 \pm 0,00002$$

$$\alpha_e' = 0,00016 \pm 0,00006$$

$$\omega_e' = 101,56 \pm 0,11$$

$$\omega_e' x_e' = 0,190 \pm 0,006$$

$$D_e' = 3,9 \times 10^{-9}$$

$$r_e' = 3,6 \text{ \AA}$$

IV.3 - Discussão

Na análise dos espectros de dupla ressonância que obtivemos, assinalamos todas as linhas observadas às transições vibracionais a partir do estado eletrônico $B \text{ } ^3\Pi_{0+}$ para o mesmo estado eletrônico superior, o estado E. Com este assinalamento determinamos para o estado E um conjunto de constantes espectroscópicas, conforme vimos anteriormente neste capítulo, que descrevem satisfatoriamente as diversas linhas nos espectros observados em nossas medidas experimentais (ver Tabelas VI e VIII).

Estas constantes espectroscópicas determinadas por nós apresentam boa concordância com as constantes espectroscópicas determinadas para o estado superior das bandas de emissão $E \rightarrow B$, observadas experimentalmente e analisadas por Wieland, Tellinghuisen e Nobs [WTN72]. Estas constantes estão listadas na segunda linha da Tabela IX abaixo das constantes espectroscópicas determinadas por nós. Os valores de $\omega'_e x'_e$ e r'_e , determinados por Wieland et alii para o estado E, foram revisados posteriormente por Tellinghuisen que, através da análise do espectro contínuo de emissão $E \rightarrow B$, obteve os valores $\omega'_e x'_e = 0,220 \text{ cm}^{-1}$ e $r'_e \sim 3,65 \text{ \AA}$ [T75].

Nas cinco linhas seguintes da Tabela IX estão listadas as constantes espectroscópicas determinadas por Danyluk e King [DK76a] e [DK77a], para os cinco estados com energias próximas a do estado E, observados experimentalmente em espectroscopia de dupla ressonância, excitados a partir de níveis rovibracionais próximos ao limite da dissociação do estado $B \text{ } ^3\Pi_{0u}^+$ do I_2 . Podemos ver então na Tabela IX que estas constantes, correspondentes aos estados eletrônicos assinalados por Danyluk e King, diferem consideravelmente daquelas determinadas por nós para o estado E, e como mencionamos no capítulo II, das constantes espectroscópicas determinadas por Wieland et alii para o estado E observado em emissão.

De acordo com a análise feita por Danyluk e King as transições para os estados α , β e δ só são observadas quando excitadas a partir de níveis rovibracionais próximos ao limite de dissociação do estado $B \text{ } ^3\Pi_{0u}^+$ com valores de J pequenos, provavelmente devido ao fator de Franck-Condon. Em todos os espectros de dupla ressonância que medimos, excitamos o estado E a partir dos ní

TABELA IX - Tabela comparativa das constantes espectroscópicas de terminadas para o estado E por vários autores.

AUTORES	T_e' (cm ⁻¹)	ω_e' (cm ⁻¹)	$\omega_e'x_e'$ (cm ⁻¹)	$\omega_e'y_e'$ (cm ⁻¹)	B_e' (cm ⁻¹)	α_e' (cm ⁻¹)	r_e' (Å)
SLSC	41412,08	101,56	0,190	-	0,02052	$1,6 \times 10^{-4}$	3,6
WTN	41411,8	101,59	0,238 (a)	-	-	-	3,7 (a)
DK α (b)	40281,8	104,83	0,324	$3,9 \times 10^{-3}$	-	-	-
DK β	40925,1	104,07	0,219	$8,6 \times 10^{-5}$	-	-	-
DK γ	41513,6	95,53	0,310	$6,7 \times 10^{-3}$	0,019664	$1,79 \times 10^{-5}$	3,676
DK δ	41682,9	100,41	0,180	-	-	-	-
DK ϵ	42493,7	95,75	0,0265	$-7,4 \times 10^{-3}$	0,02153	$5,07 \times 10^{-5}$	3,513
SLSC(c)	41513,4	101,18	0,190	-	0,02036	$1,6 \times 10^{-4}$	3,66

SLSC - Este trabalho.

WTN - Constantes determinadas por Wieland, Tellinghuisen e Nobs [WTN72].

DK - Constantes determinadas por Danyluk e King para os cinco estados α , β , γ , δ e ϵ .

(a) - Estes valores foram revizados por Tellinghuisen [T75] obtendo $\omega_e'x_e' = 0,220 \text{ cm}^{-1}$ e $r_e' \sim 3,65 \text{ \AA}$.

(b) - Os valores de T_e' determinados por estes autores para os cinco estados são referentes ao nível rovibracional com $v = 0$ e $J = 0$ do estado eletrônico fundamental. Todos os demais valores de T_e' relacionados nestes trabalhos são medidos em relação ao mínimo da curva de energia potencial do estado fundamental. Adicionalmente várias das constantes determinadas por Danyluk e King diferem em dois trabalhos [DK76a] e [DK77a] publicados pelos mesmos autores; os valores listados nesta tabela são da última referência.

(c) - Constantes determinadas por nós diminuindo uma unidade no número quântico vibracional v' assinalado inicialmente para as diversas linhas observadas.

veis rovibracionais do estado $B \text{ } ^3\Pi_{0u}^+$, que são excitados pela linha verde da lâmpada de mercúrio, bastante abaixo do limite de dissociação. Baseado nestas considerações, entendemos então porque estas transições não foram observadas nos espectros de dupla ressonância medidos por nós.

O valor de T_e determinado para o estado ϵ é bastante maior que para os demais. De acordo com as constantes espectroscópicas determinadas por Danyluk e King para o estado ϵ , na região espectral que estudamos só excitaríamos em dupla ressonância os três primeiros níveis vibracionais deste estado. As diversas progressões que excitam este estado apresentam segundo Danyluk e King uma estrutura complexa, com a intensidade das diversas linhas aumentando rapidamente para os níveis vibracionais mais altos. Provavelmente não observamos nenhuma transição para este estado, devido a baixa probabilidade de transição para estes três primeiros níveis vibracionais, que devem ter um fator de Franck-Condon pouco favorável nesta região espectral. Não observamos também, dentro da precisão de nossas medidas, qualquer perturbação das transições observadas na região espectral correspondente as transições para o estado ϵ , conforme foi sugerido por Danyluk e King.

Por último o estado γ é o estado mais bem caracterizado nos espectros de dupla ressonância estudado por Danyluk e King e segundo estes, transições para este estado são facilmente observadas com qualquer valor de J , mesmo a partir de níveis vibracionais abaixo do limite de dissociação do estado $B \text{ } ^3\Pi_{0u}^+$. Adicionalmente vemos, na distribuição de intensidade dos espectros medidos por Danyluk e King envolvendo o estado γ (ver Figura 3 da referên

cia [DK77a]), uma estrutura muito semelhante àquela observada nos espectros de dupla ressonância medidos por nós, a menos da ausência do primeiro dublete (Figura 21). Isto tudo nos sugere que o estado γ estudado por Danyluk e King é o mesmo que nós assinalamos como o estado superior das transições observadas nos espectros de dupla ressonância. A ausência do primeiro dublete nos espectros medidos por Danyluk e King pode ser justificada pelo fator de Franck-Condon que é completamente desfavorável para as transições envolvendo o nível vibracional com $v' = 0$ do estado superior, o estado E assinalado por nós, excitadas a partir dos níveis vibracionais próximos ao limite de dissociação do estado $B^3\Pi_{0,u}^+$.

Para esclarecer o argumento exposto acima, recalculamos as constantes espectroscópicas para o estado E a partir dos mesmos espectros experimentais que usamos antes para determinar as constantes listadas na Tabela VIII, mas mudando então o assinalamento que havia sido proposto antes, ou seja, diminuimos um do valor de v' assinalado para todas as linhas observadas, ignorando então o primeiro dublete, de mais baixa energia, nos espectros mostrados nas Figuras 21 e 22. Com este assinalamento obtivemos as constantes listadas na última linha da Tabela IX. O valor de T_e' obtido desta maneira está muito próximo ao obtido por Danyluk e King para o estado γ , mas infelizmente os valores das demais constantes espectroscópicas são totalmente diferentes, o que não é possível explicar por qualquer tipo de erro experimental. Esta última discordância entre as constantes espectroscópicas determinadas por Danyluk e King a partir de um assinalamento provavelmente errado em uma unidade do número quântico v' e as constantes determi

nadas por nós, nos impede de concluir sobre a identidade entre o estado γ , assinalado por estes autores, e o estado E assinalado por nós.

Confirmando o assinalamento proposto inicialmente por nós, a distribuição de intensidade das diversas linhas observadas nos espectros que medimos concorda perfeitamente, como vimos anteriormente, com a distribuição de intensidade observada por Wieland, Tellinghuisen e Nobs para as bandas de emissão E \rightarrow B [WTN72]. Adicionalmente, em todos os espectros medidos observamos apenas dupletos, ou seja, transições rovibracionais com $\Delta J = \pm 1$, o que indica, de acordo com as regras de seleção, que o estado superior destas transições tem simetria do tipo O_g^+ , supondo o caso (c) de Hund. Esta simetria concorda também com o assinalamento eletrônico mais provável para o estado E, $1432 \text{ }^3\Pi_{0u}^+$, proposto por Mulliken [M71], [WTN72] e confirmado conclusivamente por Rouseau [R75] que, observando a fluorescência E \rightarrow B a partir de níveis rovibracionais do estado E excitado por absorção de dupla ressonância, obteve um tempo de vida de 27 ns para o estado E. Este tempo de vida, relativamente curto, é característico de transições fortemente favoráveis, como a transição $1432 \text{ }^3\Pi_{0g}^+ \rightarrow 2431 \text{ }^3\Pi_{0u}^+$, que satisfaz todas as regras de seleção para transições eletrônicas e implica na promoção de apenas um elétron na configuração eletrônica. O segundo assinalamento mais provável para a transição E \rightarrow B, $2242 \text{ }^1\Sigma_g^+ \rightarrow 2431 \text{ }^3\Pi_{0u}^+$ proposto por Verma [Ver58], [M71], não satisfaz a regra de seleção para o spin total S expressa em (I.53), e implica na promoção de dois elétrons na configuração eletrônica, o que significa que será uma transição eletrônica pouco intensa com um tem

po de vida relativamente longo [R75], sendo então descartado como assinalamento eletrônico para a transição $E \leftrightarrow B$ observado em emissão ou nos espectros de dupla ressonância medidos por nós.

Em resumo, assinalamos todas as linhas observadas nos espectros de dupla ressonância que medimos às transições a partir de níveis rovibracionais do estado $B \ ^3\Pi_{0+}^u$, excitados pelo laser de corante DL1 sintonizado em $5460,7 \text{ \AA}$, para níveis rovibracionais de um mesmo estado eletrônico superior, o estado E, cujas constantes espectroscópicas foram determinadas e estão listadas na Tabela VIII. Estas constantes espectroscópicas, a distribuição de intensidade observada e o assinalamento proposto, concordam satisfatoriamente com os espectros das bandas de emissão $E \rightarrow B$ observados experimentalmente e analisados por diversos autores [M71] [WTN72], [T75], [R75]. A identificação do estado E assinalado por nós com o estado γ assinalado por Danyluk e King é dificultado pela não concordância das constantes vibracionais e rotacionais determinadas para estes estados, mesmo supondo uma correção no assinalamento dos números vibracionais v' proposto por nós ou por Danyluk e King para estes estados. O assinalamento eletrônico do estado superior das transições observadas nos espectros de dupla ressonância que medimos, assim como nos espectros de emissão $E \rightarrow B$ estudados por diversos autores já mencionados e talvez do estado γ estudado por Danyluk e King parece ser conclusivamente para o estado $\ ^3\Pi_{0+}^u$ da configuração eletrônica 1432. Transições para outros estados de simetria "gerade" com aproximadamente a mesma energia, como foram observadas por Danyluk e King, não são observadas nos espectros de dupla ressonância medidos por nós, e nas bandas

de emissão $E \rightarrow B$, devido as condições experimentais diferentes das experiências, ou seja, provavelmente devido ao fator de Franck-Condon que não é favorável às transições para estes estados nas regiões espectrais em que trabalhamos.

CONCLUSÃO

O trabalho aqui descrito, consistiu na montagem de um equipamento experimental com a finalidade de estudar a estrutura rovibrônica de moléculas ou íons usando a técnica de espectroscopia de dupla ressonância e aplicando-a particularmente no estudo do vapor de I_2 .

No estudo da molécula de iodo obtivemos inicialmente, sem nenhuma modificação no aparato experimental, alguns espectros de absorção de um fóton no vapor de I_2 , excitando a transição eletrônica $B + X$ desta molécula. A resolução nos espectros obtidos mostrou-se adequada para o estudo da estrutura vibracional no caso da molécula I_2 . Em moléculas mais leves, onde os níveis rovibracionais são mais espaçados, é possível excitar a partir do estado fundamental níveis rovibracionais individuais. Isto permitiria o estudo da fluorescência e tempo de vida destes níveis pré-selecionados no estado eletrônico excitado.

Com a técnica de espectroscopia de dupla ressonância em vapor de iodo excitamos transições para estados de simetria "gerade" com energia acima de 41.000 cm^{-1} . Para as linhas observadas nos diversos espectros de dupla ressonância medidos, assinalamos transições a partir do estado intermediário $B \text{ } ^3\Pi_{0u}^+$ para um único estado eletrônico superior, o estado E. Com o assinalamento proposto determinamos para este estado as constantes espectroscópicas $T_e' = 41412,08$, $\omega_e' = 101,56$, $\omega_e'x_e' = 0,19$, $B_e' = 0,02052$ e $\alpha_e' = 0,00016 \text{ cm}^{-1}$, obtivemos ainda os valores $D_e' = 3,9 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ e $r_e' = 3,6 \text{ \AA}$, numa estimativa teórica a partir das constantes an

teriores.

Comparamos também estes valores determinados por nós com as constantes espectroscópicas determinadas por outros autores para este estado. Obtivemos uma boa concordância com as constantes determinadas por Wieland et alii para o estado superior das bandas de emissão $E \rightarrow B$, com as quais concorda também a distribuição de intensidade observada. Entretanto não identificamos com o estado assinalado por nós nenhum dos estados assinalados por King e Danyluk cujas constantes espectroscópicas aparentemente estão em erro.

A técnica de espectroscopia de dupla ressonância de monstra-se excepcionalmente valiosa no estudo dos estados eletrônicos moleculares, iônicos ou atômicos, cujo estudo é irrealizável ou muito difícil pelas técnicas espectroscópicas convencionais. Estes estados são em geral inacessíveis por absorção simples ou produzem espectros muito complexos para serem analisados, sendo por isto muito pouco conhecidos na maioria das moléculas.

Temos portanto, desenvolvido uma técnica que nos permite estudar maiores detalhes destes estados e abre para muitos deles a possibilidade de serem estudados pela primeira vez, determinando constantes espectroscópicas, curvas de energia potencial, limite de dissociação e posição de equilíbrio, tanto para o estado superior da transição de dupla ressonância como para o estado intermediário. Em especial esta técnica demonstra ser um processo de excitação de níveis rovibrônico altamente seletivo, adequado para o estudo de tempo de vida, predissociação ou outros processos de desativação destes níveis.

Em continuação a este trabalho estamos aperfeiçoando o aparato experimental usado na espectroscopia de dupla ressonância, no sentido de melhorar a estabilidade do sistema e o mecanismo de calibração dos espectros. Pretendemos estudar ainda com maiores detalhes o estado E do I_2 , excitando níveis vibracionais com energias mais altas para este estado e procurando transições para outros estados de mesma simetria próximo ao estado E. Adicionalmente pretendemos aplicar a mesma técnica para o estudo deste tipo de estado eletrônico em outras moléculas simples como Br_2 , Cl_2 , IBr , ICl , $BrCl$, determinando diversos parâmetros espectroscópicos para os seus estados acessíveis por esta técnica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- B69 BAYM, G. Lectures on quantum mechanics. Massachusetts, W.A. Benjamin Inc., 1969. (Advanced Book Program).
- BMK+74 BARNES, R.H.; MOELLER, C.E.; KIRCHER, S.F.; VERBER, C.M. Appl. Phys. Lett., 24, 610 (1974).
- BY73 BARROW, R.F. & YEE, K.K. J.Chem.Soc.Faraday Trans.II, 69, 684 (1973).
- Be69 BEVINGTON, P.R. Data reduction and error analysis for the physical sciences. New York, McGraw-Hill Book, 1969.
- BHT+74 BRINKMANN, V.; HARTING, W.; TELLE, H.; WALTHER, H. IEEE J. Quantum Electron., 10, 788 (1974).
- BK64 BROWN, R.L. & KLEMPERER, W., J.Chem.Phys., 41, 3072 (1964).
- CB73 CAPELLE, G.A. & BROIDA, H.P. J.Chem.Phys., 58, 4212 (1973).
- CP73 CHAKRABORTY, B.P. & PAN, Y.K. Appl.Spectrosc.Rev., 7, 283 (1973).
- CJ69 CHUTJIAN, A. & JAMES, T.C. J.Chem.Phys., 51, 1242 (1969).
- C35 CORDES, H. Z.Phys., 97, 603 (1935).
- CE33 CURTIS, W.E. & EVANS, S.F. Proc.R.Soc.London, A, 141, 603 (1933).
- DK76a DANYLUK, M.D. & KING, G.W. Chem.Phys.Lett., 44, 440 (1976).
- DK77a _____ . _____ ., 22, 59 (1977).
- DLP+74 DUANG, H.T.; LIBERMANN, S.; PINARD, J.; VIALLE, S.L. Phys. Rev.Lett., 33, 339 (1974).
- E40 ELLIOTT, A. Proc.R.Soc.London, A, 174, 273 (1940).
- Er77 ERMAN, P. Phys.Scr., 16, 60 (1977).
- GF36 GILLESPIE, L. & FRASER, L. J.Am.Chem.Soc., 58, 2260 (1936).

- GKL+73 GORNIK, W.; KAISER, D.; LANGE, W.; LUTHER, S.; RADLOFF, H.H.;
SCHULZ, H.H. Appl.Phys., 1, 285 (1973).
- HÄ72 HÄNSCH, T.W. Appl.Opt., 11, 895 (1972).
- H50 HERZBERG, G. Spectra of diatomic molecules. Toronto, D.Van
Nostrand, 1950. 2 ed.
- Hi76 HILBORN, R.C. Am.J.Phys., 44, 1172 (1976).
- KM29 KIMURA, M. & MIYANISKI, M. Sci.Pap.Inst.Phys. & Chem.Res.,
10, 33 (1929).
- Kλ70 KLEIN, M.V. Optics. New York, John Wiley, 1970.
- KS70 KURZEL, R.B. & STEINFELD, J.I. J.Chem.Phys., 53, 3293
(1970).
- LL67 LANDAU, L. & LIFCHITZ, E. Mécanicque quantique. Moscou,
Éditions Mir, 1967.
- L70 LeROY, R.J. J.Chem.Phys., 52, 2678 e 2683 (1970).
- LLa78 LISBOA, J.A. & LAGO, A. Integrador chaveado para observação
de sinais pulsados. A ser publicado.
- Mcl3 McLENNAN, J.C. Proc.R.Soc.London. Ser. A, 88, 289 (1913);
19, 23 (1915).
- M71 MULLIKEN, R.S. J.Chem.Phys., 55, 288 (1971).
- M34 _____ . Phys.Rev., 46, 549 (1934); Veja adicionalmente
as referências |M30|, |M31|, |M32| e |M40|.
- M40 _____ . _____ ., 57, 500 (1940).
- M30 _____ . Rev.Mod.Phys., 2, 60 e 506 (1930).
- M31 _____ . _____ ., 3, 89 (1931).
- M32 _____ . _____ ., 4, 1 (1932).
- NWig29 NEUMANN, J.V. & WIGNER, E. Z.Phys., 30, 467 (1929).
- NWie66 NOBS, A. & WIELAND, K. Helv.Phys.Acta, 39, 564 (1966).

- O23 OLDEMBERG, O. Z.Phys., 18, 1 (1923); 25, 136 (1924).
- PR28 PRINGSHEIN, P. & ROSEN, B. Z.Phys., 50, 1 (1928).
- R75 ROUSEAU, D.L. J.Mol.Spectrosc., 58, 481 (1975).
- RW74 ROUSEAU, D.L. & WILLIAMS, P.F. Phys.Rev.Lett., 33, 1368
(1974).
- SCB71 SAKURAI, K.; CAPELLE, G.; BROIDA, H.P. J.Chem.Phys., 54,
1220 (1971).
- SM73 SCHENCK, P. & METCALF, H. Appl.Opt., 12, 183 (1973).
- SG59 SHIRLEY, D.A. & GEAUGHE, W.F. J.Am.Chem.Soc., 81, 4778
(1959).
- SC72 SHOTTEN, K.C. & CHAPMAN, G.D. J.Chem.Phys., 56, 1012
(1972).
- ST73 SINGH, S.M. & TELLINGHUISEN, J. J.Mol.Spectrosc., 47, 409
(1973).
- S33 SKORKO, E. Nature, 131, 366 (1933).
- STH73 SRANBERG, S.; TSEKERIS, P.; HAPPER, W. Phys.Rev.Lett., 30,
817 (1973).
- SZJ+65 STEINFELD, J.I.; ZARE, R.N.; JONES, L.; LESK, M.;
KLEMPERER, W. J.Chem.Phys., 42, 25 (1965).
- SS70 STEINFELD, J.I. & SCHWEID, A.N. J.Chem.Phys., 53, 3304
(1970).
- SW76 STRAUGHAN, B.P. & WALKER, S. Spectroscopy. London, Chapman
and Hall, 1976.
- T74 TELLINGHUISEN, J. Chem.Phys.Lett., 29, 359 (1974).
- T75 _____ . Phys.Rev.Lett., 34, 1137 (1975).
- T78 _____ . J.Quantum Spectrosc. & Radiat.Transfer., 19,
149 (1978).

- TS55 TOWNES, C.H. & SCHAWLOW, A.L. Microwave spectroscopy.
New York, McGraw-Hill, 1955.
- TDP+74 TUCCIO, S.A.; DUBIM, J.W.; PETERSON, O.G.; SNAVELLY, B.B.
IEEE Quantum Electron., 10, 790 (1974).
- Ven51 VENKATESVARLU, P. Phys.Rev., 81, 821 (1951).
- Ver60 VERMA, R.D. J.Chem.Phys., 32, 738 (1960).
- Ver58 _____ . Proc.Indian Acad.Sci. Sect. A, 48, 197 (1958).
- We76 WEAST, R. Handbook of chemistry and physics. CRC Press,
1975/76. 56 ed.
- WT74 WEI, J. & TELLINGUISEN, J. J.Mol.Spectrosc., 50, 317
(1974).
- WTN72 WIELAND, K.; TELLINGUISEN, B.; NOBS, A. J.Mol.Spectrosc.,
41, 69 (1972).
- WW47 WIELAND, K. & WASER, J. Nature, 160, 643 (1947).
- WW52 WIELAND, K. & WASER, J. Phys.Rev., 85, 385 (1952).
- YB72 YEE, K.K. & BARROW, R.F. J.Chem.Soc.Faraday Trans.II, 68,
1181 e 1397 (1972).
- YBR72 YEE, K.K.; BARROW, R.F.; ROGSTAD, A. J.Chem.Soc.Faraday
Trans.II, 68, 1808 (1972).
- YM72 YEE, K.K. & MILLER, G.J. Chem.Comm. 1054 (1972).
- Z64 ZARE, R.N. J.Chem.Phys., 40, 1934 (1964).