

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE FÍSICA

ESTUDO DAS BANDAS DIFUSAS DO Na₂
EXCITADOS POR LASER ULTRAVIOLETA*

Ricardo Rego Bordalo Correia

Dissertação realizada sob a orientação do Dr. Ricardo E. Francke e Dr. Sílvio L. S. Cunha, 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
1988

Dedico este trabalho a meus
pais e em especial a Neca.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Dr. Ricardo E. Francke e Dr. Sílvio L. S. Cunha pela orientação e ensinamentos transmitidos.

Ao Dr. Jorge A. Lisboa pelo valioso auxílio no trabalho de laboratório.

Aos colegas Helena Libardi e Luiza Seligman pela colaboração na digitação deste trabalho.

Em especial, aos colegas do grupo do Laser, pela colaboração, apoio e sugestões.

A Zuleika Berto pela colaboração e auxílio bibliográfico.

A todos colegas e amigos pelo interesse demonstrado.

RESUMO

Neste trabalho foi feito um esforço para analisar o comportamento do perfil das bandas difusas violetas de emissão do dímero de sódio induzida por um laser de nitrogênio ($\lambda_{exc}=337,1$ nm), no vapor de sódio produzido dentro de uma célula do tipo *Heat-Pipe Oven*, variando-se a temperatura e a pressão do gás inerte. Além disso, foi feita uma tentativa de identificação das bandas violetas e ultravioletas produzidas no mesmo sistema por um laser de excímero (XeCl, $\lambda_{exc}=308$ nm). Tanto para a emissão induzida pelo laser de nitrogênio, como pelo laser de excímero, um programa de computador desenvolvido por nós para simular estes espectros, a partir da teoria quase-estática para emissões contínuas moleculares, utilizando as curvas de energia potencial interatômica disponíveis na literatura.

ABSTRACT

In this work, an effort had been made to analyze the violet diffuse bands profile behavior from the induced sodium dimer emission by a nitrogen laser ($\lambda_{exc}=337,1$ nm), in the sodium vapor produced inside a Heat-Pipe Oven, varying the temperature and the inert gas pressure. Furthermore had been made an attempt to identify the violet and ultraviolet diffuse bands produced on a similar system by an excimer laser ($\lambda_{exc}=308$ nm). For the nitrogen laser as for the excimer one, a computer program was developed to simulate their emission profile based on the quasistatic theory for molecular continuous emission, using the available theoretical interatomic potential energy curves.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	1
1 - ESPECTROSCOPIA DO SÓDIO ATÔMICO MOLECULAR	9
1.1 - Sódio Atômico	13
1.2 - Dímero de Sódio	16
1.2.1 - Espectroscopia Molecular do Dímero de Sódio	21
1.2.2 - Espectros Discretos	22
1.2.3 - Os Espectros Contínuos e Difusos	25
1.2.4 - Bandas Difusas no Infra-Vermelho	26
1.2.5 - Bandas Difusas no Visível e Ultravioleta	28
2 - PERFIL ESPECTRAL DE EMISSÃO CONTÍNUA E MOLECULAR	37
2.1 - Teoria de Impacto	37
2.2 - Teoria Quase-Estática	41
3 - MONTAGEM EXPERIMENTAL	52
3.1 - A Célula do Tipo <i>Heat-Pipe Oven</i>	54
3.1.1 - Sistema de Alto Vácuo	58
3.1.2 - Sistema de Aquisição e Controle de Temperatura	59
3.2 - O Laser de Nitrogênio	60
3.3 - Filtros de Absorção	62
3.4 - Sistema de Aquisição de Dados	63
4 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS E ANÁLISE	66
4.1 - Simulação de Espectros de Fluorescência	67
4.2 - Espectro de Fluorescência induzida por um Laser de Na ₂	73
4.3 - Medidas Realizadas com um Laser de Excímero ...	82
4.4 - Conclusão	90
REFERÊNCIAS	95

Introdução

As bandas difusas dos dímeros de metais alcalinos são originadas da emissão de sistemas de estados tipo excímeros, ou seja, uma transição de um estado ligado para um estado dissociativo, em geral envolvendo estados tripletes. O estudo destas bandas são de grande interesse pela possibilidade de se obter laser sintonizável de alta potência nestes sistemas [Konowalow e Julenne, 1980]. Neste caso, a sua excitação poderá ser obtida pela absorção da luz ultravioleta dos lasers de nitrogênio e excímeros como no caso dos lasers de corante.

O conceito de sistemas excímeros, como meios lasers, foi proposto inicialmente em 1960 [Houtermans 1960/ Rhodes 1979], mas somente em 1972 foi demonstrado experimentalmente o primeiro laser excímero. Os excímeros são especialmente atrativos como meio laser por terem, como estado final da transição envolvida na emissão laser, um estado dissociativo. Como consequência, o excímero dissocia-se

imediatamente após a emissão, evitando a formação de população neste estado e favorecendo, assim, a necessária inversão de população.

É bem conhecido que os dímeros dos metais alcalinos, assim com a molécula de hidrogênio, possuem dois estados eletrônicos que, a grandes distâncias, se separam em dois átomos no estado fundamental. O estado inferior é o singlete $^1\Sigma_g^+$, cujos spins dos dois elétrons de valência estão desalinhados. Este é o estado fundamental da molécula, cujo limite de dissociação está a cerca de 6000cm^{-1} , e é o estado inferior da maioria das bandas de absorção conhecidas nestas moléculas. O segundo estado é um tripleto, $^3\Sigma_g^+$, cujos spins eletrônicos estão alinhados. Este estado é predominantemente repulsivo a menos de um mínimo bastante raso, devido às forças de van der Waals, a uma distância internuclear maior que o mínimo do estado singlete. Este estado, assim como os demais estados tripletes, são relativamente pouco conhecidos, devido principalmente ao fato do estado tripleto de mais baixa energia ser essencialmente repulsivo e à regra de seleção $\Delta S=0$ que inibe a absorção direta, via transição dipolar, a partir do estado fundamental singlete [Herzberg 1955].

Estes dímeros não são, de fato, excímeros autênticos, por possuírem estado fundamental estável. A não interação entre os estados singletes e tripletes nestes sistemas nos

permite, no entanto, expandir o conceito de excímero a estes últimos. O mesmo se aplica a alguns estados singletes excitados que, devido a fatores de Franck-Condon peculiares, em função da posição do mínimo da sua curva de energia potencial, emitem para o estado fundamental singlete, para uma posição próximo ao seu limite de dissociação.

A regra de seleção $\Delta S=0$, que separa os dímeros nos estados tripletes daqueles em estados singletes, é estritamente válida para os dímeros mais leves, mas diminuem sua importância para os dímeros mais pesados, onde o momentum angular eletrônico e o spin não são bem definidos. Por isto, grande parte dos estados singletes e tripletes dos estados excitados perturbam-se, permitindo a interconecção conveniente para a população dos estados tripletes.

O estudo das bandas difusas, originárias de transições entre estados ligados e estados dissociativos, não é uma tarefa fácil, principalmente por não dispormos nestes sistemas de progressões vibracionais e rotacionais, características de transições discretas, que são fundamentais na análise das transições moleculares eletrônicas. Os processos fundamentais envolvidos na emissão destas bandas difusas, desde a formação do excímero, a evolução do sistema até o estado superior da transição e consequente emissão do estado ligado para o estado

dissociativo, está resumido no diagrama energético esquematizado na figura A. Neste diagrama se evidencia, também, como característica destes sistemas, uma família de estados de alta energia, que se comunicam através de uma sucessão de cruzamentos e cruzamentos evitados entre suas curvas de energia potencial, e um estado fundamental predominantemente dissociativo que não se comunicam adiabaticamente com os demais estados.

O sistema evolui a partir do estado preparado inicialmente, numa trajetória como a indicada na figura A, até um dos estados ligados, cujo único canal de decaimento para o estado fundamental é através de emissão radiativa. Certamente, a possível trajetória sobre a qual o sistema evoluirá e o estado superior final resultante deste canal não serão únicos e dependerão das condições experimentais em que o sistema se processa e principalmente da preparação do estado inicial, através dos processos de excitação.

As bandas difusas violetas do dímero do sódio foram excitadas por um laser de nitrogênio (337nm). Esta fluorescência foi excitada no vapor de sódio produzido em uma célula tipo *Heat-Pipe Oven* e observada coaxialmente na mesma direção do laser. O laser foi bloqueado usando filtros de vidro colorido e a fluorescência dispersada por um monocromador.

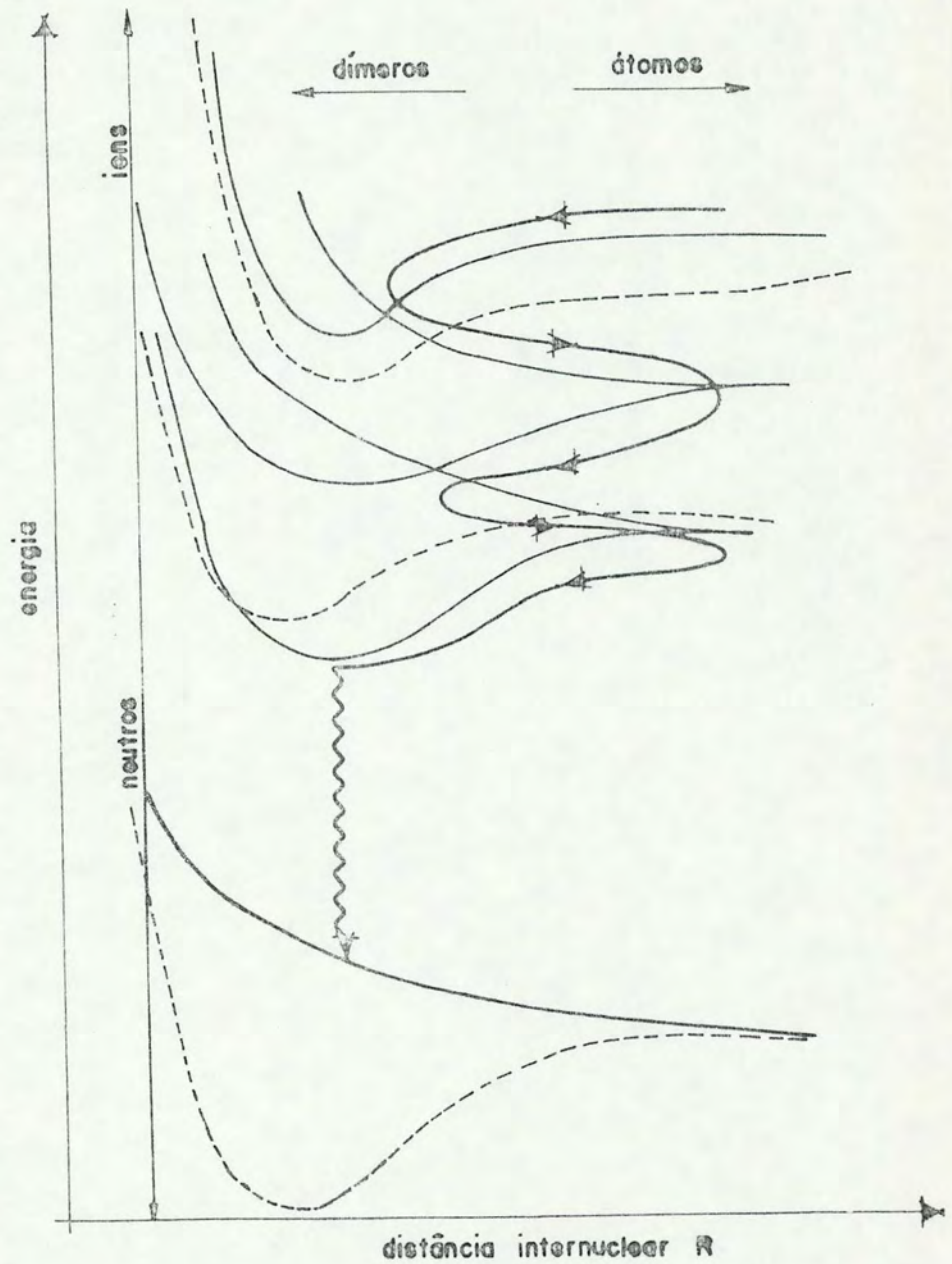


FIGURA 1. Diagrama esquemático das curvas de energia potencial de um dímero. Sobre o diagrama é mostrando uma possível trajetória sobre a qual o sistema pode evoluir entre os processos de excitação até a emissão para o estado fundamental.

Foram observadas as bandas difusas com máximos principais em 436nm e 452nm além do sistema de bandas discretas B-X. Elas foram estudadas variando-se a temperatura entre 600 e 900K. A intensidade destas bandas, excitadas pelo laser de nitrogênio, foi suficientemente alta para ser observada com o olho humano, sem auxílio de equipamento. A baixa temperatura predomina a banda com máximo em 452nm, enquanto a temperatura mais alta predomina a banda com máximo em 436nm.

Paralelamente, como parte do intercâmbio com o Instituto Max-Planck para Ótica Quântica, o Prof. Silvio L. S. Cunha realizou experimento similar neste laboratório, onde foram excitadas as bandas difusas ultravioleta do dímero do sódio usando um laser de excímero XeCl (308nm). Foi observado neste caso um sistema de bandas que se estende de 350 a 450 nm. Praticamente nenhuma emissão é observada para comprimentos de onda acima de 450 nm. A temperatura mais baixa (600 K), predominam duas bandas com máximos em 352 e 360nm, respectivamente, enquanto a alta temperatura (900 K) predominam as bandas com máximo em 370 e 378nm, sendo estas atenuadas em relação às outras duas por um fator de aproximadamente 50. As bandas em 352 e 360nm por sua vez desaparecem por completo a 900 K.

Além destas 4 bandas mais fortes, mencionadas acima, foi observado um sistema contínuo de bandas, com

relativamente baixa intensidade, que se estende de 380 nm à 440 nm. É facilmente identificável o máximo em 436 nm, também observado no sistema excitado com laser de nitrogênio. Além deste máximo são observados dois outros, respectivamente em 386 e 410 nm. Estas bandas são, provavelmente, originadas de transições tripletes, cujo estado final é o estado $x^3\Sigma_u^+$. Neste trabalho é discutido o assinalamento destas bandas.

Por fim foi desenvolvido, no âmbito deste trabalho, um programa de computação para simular os espectros de emissão de bandas difusas. Este cálculo foi baseado no modelo quase-clássico de Hedges et al [1972], para alargamento de linhas espectrais por pressão. Este procedimento foi utilizado para simular alguns espectros de transições tripletes contínuas, para aqueles estados que, em função de suas energia, poderiam ser populados com os lasers utilizados. Para estes cálculos foram utilizados as curvas de energia potencial e de momento de transição dipolar, calculadas, respectivamente, por Jeung [1983 / 1987] e Konowalow, Rosenkrantz e Hochhauser [1983]. O resultado destas simulações é comparado com os espectros obtidos experimentalmente.

No primeiro capítulo desta dissertação é apresentada uma revisão da literatura sobre a dímero de sódio, salientando-se os trabalhos realizados sobre as bandas

difusas no violeta e ultravioleta. No capítulo seguinte, um resumo das teorias de alargamento de linhas espectrais por colisão é discutido, principalmente o modelo quase-clássico, visando a sua posterior aplicação na simulação dos espectros contínuos do dímero do sódio. No capítulo terceiro é feita uma descrição do aparato experimental utilizado na excitação das bandas emissão do sódio com o laser de nitrogênio. A construção experimental empregada na obtenção dos espectros excitados pelo laser de excímero difere pouco da primeira experiência. As diferenças significativas entre as duas construções estão descritas juntamente com a apresentação dos resultados. Estes resultados experimentais, juntamente com os espectros simulados, são apresentados no quarto capítulo, onde é apresentada uma discussão sobre estes comparando-os também com os da literatura. Por fim um breve avaliação do trabalho é feita, quando também são apresentadas algumas sugestões para a continuação deste trabalho.

1. Espectroscopia do Sódio Atômico e Molecular

O estudo da estrutura atômica e molecular é fundamental para o conhecimento da estrutura da matéria. A evolução da teoria quântica, e o próprio desenvolvimento da física moderna, estão intimamente relacionados com as descobertas relativas à estrutura dos átomos e moléculas. Mormente o estudo do átomo de hidrogênio constitui a pedra fundamental no surgimento e desenvolvimento da teoria quântica. Isto decorre, do fato deste ser um átomo de um elétron, possibilitando a realização sobre ele, de cálculos exatos. Um papel especial é ainda reservado aos metais alcalinos, em primeiro lugar por serem átomos hidrogenóides, que permitem aplicar, a nível teórico, as mesmas considerações relativas ao átomo de hidrogênio, em segundo lugar, do ponto de vista experimental é importante a facilidade de se obter seus vapores em células, ou mesmo a operação de jatos atômicos. Não menos importante, o fato de seus níveis de energia e potencial de ionização serem

relativamente baixos, resulta em espectros predominantemente na região do visível e ultravioleta próximo, região esta em que dispomos das melhores fontes de luz, melhores detectores e onde a maioria dos materiais utilizados nos componentes óticos são transparentes.

No caso molecular, a molécula diatômica é a mais simples de todas as espécies. Todas as interrogações referentes a sua estrutura molecular, podem ser pesquisadas teoricamente [Mizushima, 1972] e experimentalmente [Herzberg, 1955]. Novamente, como no caso atômico, às moléculas diatômicas (dímeros) de metais alcalinos está reservado um papel importante, pelo fato de terem apenas dois elétrons de valência, tornando possível por isso cálculos quase exatos das suas curvas de energia potencial, enquanto a nível experimental são válidas as mesmas observações feitas no caso atômico de metais alcalinos. De fato, os dímeros de metais alcalinos, juntamente com a molécula de hidrogênio, constituem os sistemas moleculares mais estudados e mais bem conhecidos, tanto a nível teórico como experimental [Herzberg, 1950/ Huber e Herzberg 1979/ Sobel'man, 1972]. As moléculas diatômicas e os átomos hidrogenóides, em especial os metais alcalinos, constituem os principais bancos de prova das mais avançadas teorias quânticas, enquanto a nível experimental, novas técnicas espectroscópicas, em especial as técnicas não lineares, são invariavelmente testadas e desenvolvidas nestes

sistemas [Hanna et al, 1979/Levenson, 1982/ Gallas et al, 1984].

O sistema estudado por nós neste trabalho, o dímero de sódio, é especialmente interessante por se constituir num possível meio para obtenção de emissão laser. Além de alguns atributos já mencionados acima, este sistema se caracteriza por uma larga secção de choque para emissão estimulada. A emissão estimulada no dímero de sódio foi observada e tem sido intensamente investigadas para diversas linhas discretas, na região visível e infravermelha [Wellegehausen 1979/Wellegehausen et al 1983/ Dinev et al 1986/ Wang et al 1985], e para algumas transições contínuas [Woederman 1978 / Dinev et al 1984 / 1986]. Um interesse crescente se observa para estas últimas transições que estão associadas as bandas de emissão difusas, cujo estado final da transição tem sua curva de energia potencial dissociativa, em geral o estado triplete de mais baixa energia. Esta característica da transição a torna especialmente atraente para obtenção de inversão de população, necessária à obtenção de ganho em um laser, pois imediatamente após a emissão, o dímero se dissocia, garantindo assim esta inversão.

A inversão de população em uma transição é uma condição necessária mas não suficiente à obtenção de laser em um meio. São ainda decisivas neste processo, a eficiência dos mecanismos de população e depopulação de ambos os

estados envolvidos nesta transição, assim como a reabsorção da luz devido à outras transições envolvendo o estado fundamental. Portanto no estudo da possibilidade de se utilizar um sistema atômico ou molecular como meio laser é necessário o conhecimento, em detalhe, de sua estrutura espectral, identificando as transições envolvidas e os mecanismos responsáveis pela população e depopulação dos estados envolvidos nestas transições.

Neste capítulo apresentamos uma revisão da estrutura molecular do dímero de sódio, iniciando por uma breve introdução sobre o sódio atômico. Com relação ao dímero, nos concentramos mais em descrever os trabalhos relativos aos sistemas de bandas difusas, que estão diretamente relacionadas com este trabalho. Também um breve revisão das transições envolvendo o estado fundamental é apresentada. Adicionalmente, daremos no decorrer do capítulo uma série de referências onde são discutidos com mais detalhes os diversos aspectos apresentados.

1.1. Sódio Atômico

O sódio atômico possui onze elétrons que, de acordo com a Mecânica Quântica, estão distribuídos em seus orbitais atômicos da seguinte forma: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. Na aproximação em que o elétron que ocupa o orbital mais externo, $3s$, comporta-se como um elétron movendo-se ao redor de um núcleo efetivo, blindado pela distribuição de carga dos elétrons das camadas inferiores, torna-se possível o cálculo dos níveis de energia deste átomo, de forma análoga ao átomo de hidrogênio. Considerando ainda a perturbação devido à interação entre o elétron de valência e os elétrons das camadas inferiores, o deslocamento devido ao efeito spin-órbita, perturbação de termos multipolares, etc, as energias dos estados podem ser calculadas e comparadas satisfatoriamente com o diagrama de níveis de energia, mostrado na figura 1.1, das transições medidas e assinaladas experimentalmente. Um estudo detalhado da estrutura atômica em geral e do átomo de sódio em especial pode ser encontrado em [Sobel'man, 1972].

O sódio atômico é largamente utilizado em pesquisas de espectroscopia ótica, onde se busca observar novos fenômenos e determinar com maior precisão as constantes fundamentais da física, relacionadas a estes sistemas

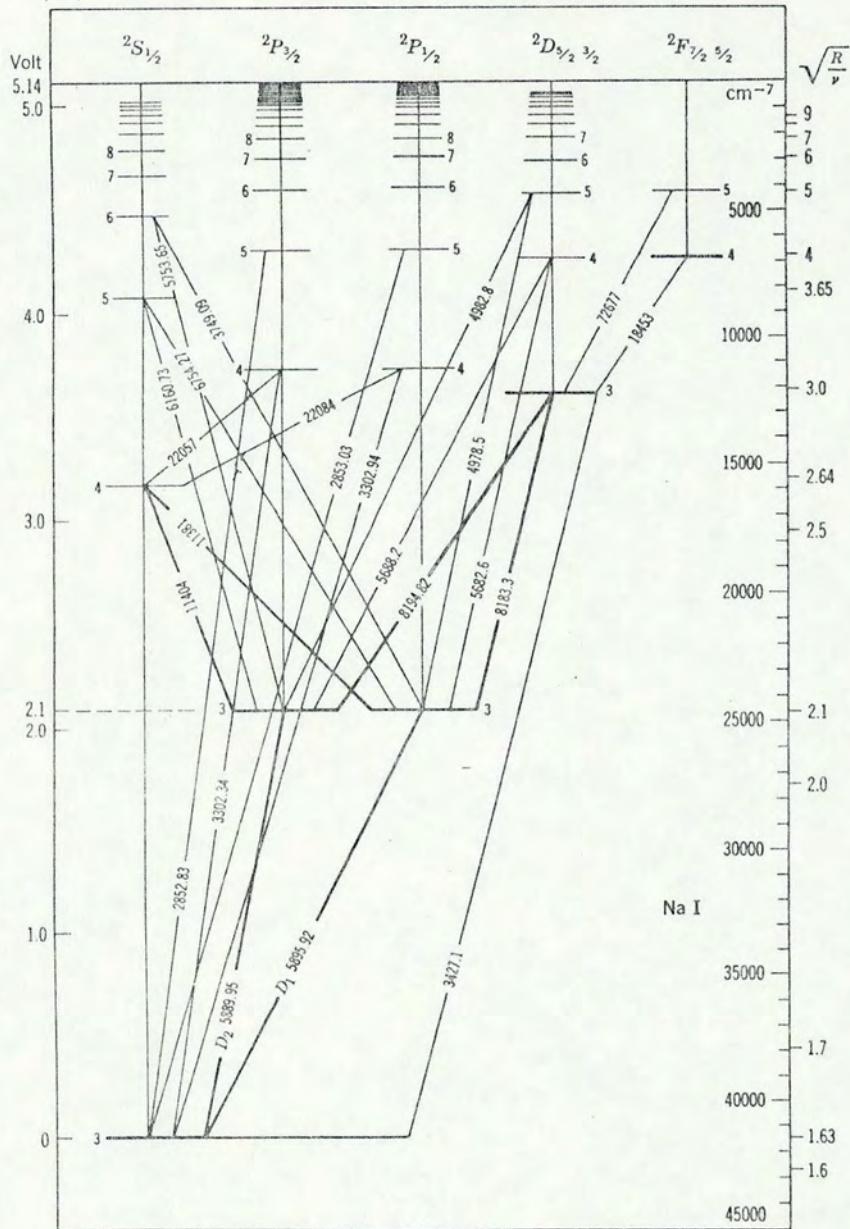


FIGURA 1.1 Diagrama de Grotrian para os níveis de energia do átomo de sódio.

atômicos. Este interesse não se deve apenas à simplicidade da estrutura eletrônica, mas também de outros aspectos práticos e fundamentais deste sistema. Entre estes está a facilidade de obtenção de vapores atômicos puros deste material, seja em células fechadas, feixes atômicos, *heat-pipe ovens* ou descargas elétricas em alta pressão. Outra vantagem deste sistema está evidenciado na figura 1.1, que mostra a estrutura dos níveis de energia, facilmente acessível por meio de espectroscopia ótica, devido ao baixo valor de energia dos primeiros níveis excitados. Mais um aspecto importante é o de grandes valores da susceptibilidade elétrica do sistema, que veio a ser amplamente explorado em espectroscopia ótica, após o advento do laser. Tais susceptibilidades são responsáveis por efeitos não lineares que vêm sendo exaustivamente estudadas. Fazem parte destes efeitos, conjugação de fase, biestabilidade ótica, de mistura de ondas, conversão de frequência, geração de harmônicos superiores, e o estudo de estados altamente excitados, estados de Rydberg, sómente acessíveis óticamente por processos que envolvam a absorção de mais de um fóton [Filipovicz et al, 1985/ Walther, 1983/ Gallas et al, 1984/ Hanna et al, 1979/ Levenson, 1982].

1.2. Dímero de Sódio

O sódio diatômico foi sempre muito utilizado em espectroscopia molecular, sendo suas bandas de emissão já observadas no século passado [Roscoe e Schuster 1874], causando interesse antes mesmo do surgimento da teoria quântica dos espectros moleculares. Também no Na_2 foi observado pela primeira vez em vapores diatômicos o efeito Faraday (Wood [1906]). Da mesma forma que o sistema atômico, a molécula de Na_2 serve aos propósitos dos estudos básicos em pesquisa molecular, teóricos e experimentais, pois sua estrutura de valência é simplificada por possuir apenas dois elétrons e a obtenção de vapor é tão simples quanto a do sódio atômico. Entre os inumeráveis exemplos, encontrados na literatura, sobre o estudo envolvendo o dímero de sódio, a partir da observação e assinalamento dos espectros de emissão e absorção do dímero e utilizando as mais variadas técnicas espectroscópicas. Entre estes podemos citar: espectroscopia não linear, novos métodos de identificação das transições moleculares, a observação e análise do perfil de linha, o estudo de transferência de energia entre estados moleculares, radiação estimulada por bombeio ótico, o estudo de estados de Rydberg moleculares, etc. [Carlson et al 1979/ Martin et al 1983 / Gallas et al, 1984/, Walther, 1983/ Xia e Wang 1987].

A molécula diatômica de sódio possui, a semelhança da molécula hidrogênio, dois conjuntos de curvas de energia potencial originados da interação entre as distribuições eletrônicas dos dois átomos, para cada par de possíveis níveis eletrônicos excitados dos átomos constituintes. Estes dois conjuntos se diferenciam por terem respectivamente os dois elétrons da camada de valência com spins desalinhados, formando estados singletes e com spins alinhados, formando estados tripletes. Os dois estados que a grandes distâncias se separam em dois átomos no estado fundamental são o estado siglete $^1\Sigma_g^+$ e o estado triplete $^3\Sigma_g^+$. O singlete é o estado fundamental da molécula, cujo limite dissociação está a cerca de 6000 cm^{-1} , e é o estado inferior da maioria das bandas de absorção, envolvendo estados singletes, e o triplete é o estado inferior da maioria das transições envolvidas nas bandas difusas. Este último estado é predominantemente repulsivo, a menos de um mínimo de Van der Waals bastante raso a distâncias internucleares maiores que o mínimo do estado singlete.

Os estados tripletes são relativamente pouco conhecidos, devido principalmente ao fato do estado triplete de mais baixa energia ser essencialmente repulsivo, o que desfavorece a população deste estado, e à regra de seleção, $\Delta S=0$, para o spin da molécula, que inibe a absorção direta, via transição dipolar, a partir do estado fundamental

singlete [Herzberg 1955]. A regra de seleção $\Delta S=0$, que separa os dímeros nos estados singletes daqueles em estados tripletes, é estritamente válida para os dímeros mais leves, mas diminuem sua importância para os dímeros mais pesados, onde o momentum angular eletrônico e o spin não são bem definidos. Neste sistemas o acoplamento entre o mumentum angular, o spin e o campo elétrico ao longo do eixo internuclear é descrito pelo caso c de Hund, para o acoplamento de momenta angulares [Herzberg 1950]. O número quântico que caracteriza os estados será neste caso a projeção Ω , do mumentum angular total na direção do eixo internuclear. A mesma regra de seleção acima será também enfraquecida no caso de perturbação de estados próximos, com spin diferentes, quando então os estados perturbados tem suas propriedades hibridizadas.

As curvas de energia potencial podem, assim como para as outras moléculas diatômicas, ser calculadas e parametrizadas pela distância internuclear R . As curvas de energia potencial para o sódio diatômico foram calculadas por diversos grupos, sendo que, devido à simplicidade da estrutura de valência, foi possível o cálculo mesmo para os estados altamente excitados. Dentre os principais trabalhos, que resultaram nas curvas de estados altamente excitados do dímero de sódio, estão: Konowalow et al [1980], Jeung [1983,1987], e Henriët e Masnou-Seeuws [1987].

Muitos métodos foram desenvolvidos e utilizados até hoje no cálculo de curvas de energia potencial para dímeros alcalinos ou equivalentes. Estes métodos, "Model Potential, Pseudopotential Hartree-Fock e Frozen-Core All-Electron Valence, Non-empirical Pseudopotential Methods etc." caracterizam-se por considerar o sistema diatômico alcalino como um sistema de um elétron. O método de "Pseudopotential Hartree-Fock" difere do de "Model Potential" pela introdução da condição, de que além de ajustar-se às energias obtidas experimentalmente, as autofunções sejam do tipo Hartree-Fock [Henriet e Masnou-Seeuws 1987]. Jeung et al [1983] introduziram ao "Pseudopotential Hartree-Fock" dois termos adicionais de energia. O primeiro devido à interação dipolar entre o caroço (núcleo mais camadas fechadas) e os elétrons de valência e o segundo, um valor médio de excitação do caroço, reproduzindo, melhor que os resultados anteriores, os dados obtidos experimentalmente tanto para o Na_2 como o K_2 [Jeung 1983, 1987]. A figura 1.2 e 1.3 mostram respectivamente os estados moleculares singletes e tripletes do Na_2 , conforme calculados por Jeung para estados que dissociam-se em pares de sódio atômico nos estados $3S+3S$, $3S+3P$, $3S+4S$ e $3S+3D$.

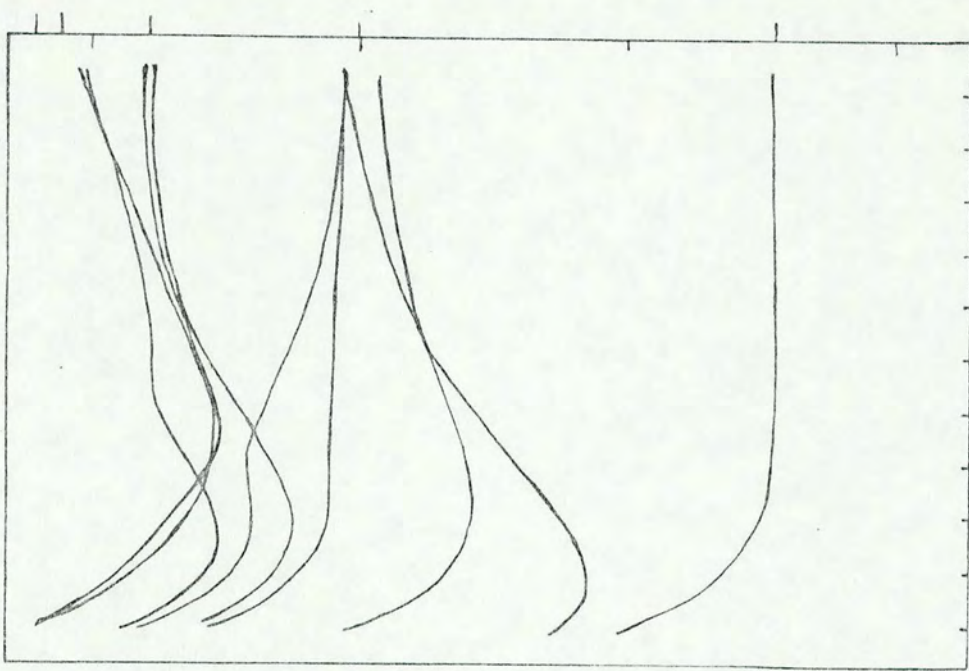


FIGURA 1.3 Curvas de energia potencial dos estados triplete do dímero do sódio [Jeung 1983]

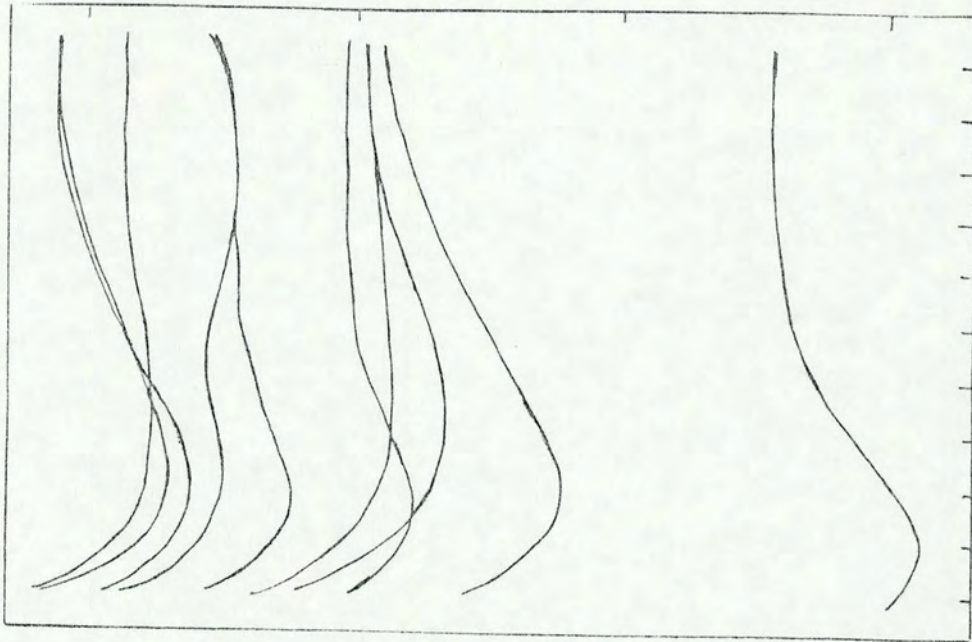


FIGURA 1.2 Curvas de energia potencial dos estados singleto do dímero do sódio [Jeung 1983]

1.2.1. Espectroscopia Molecular do Dímero de Sódio

Os trabalhos em espectroscopia da molécula diatômica de sódio perfazem uma lista bastante extensa, para que se possa fazer uma crítica individual, porém contamos com uma revisão já realizada na literatura por Verma et al [1983] que organizaram mais de 300 referências sobre o Na_2 até o ano de 1981. Aqui cabe ressaltar os aspectos mais importantes desta revisão e acrescentar os estudos experimentais realizados nos últimos 7 anos, principalmente relativos às curvas de energia potencial dos estados excitados da molécula de Na_2 e de moléculas diatômicas alcalinas, correspondentes aos cálculos teóricos mencionados.

O estudo dos estados altamente excitados e os de mesma simetria do estado inferior, permanecem restritos aos estados singletes, uma vez que as regras de seleção para transição ótica, envolvendo o spin, $\Delta S=0$ e o momentum angular total, $\Delta J=0$, inibem o acesso a esses estados, através de transição dipolar, no primeiro caso e transição envolvendo apenas um fóton, no último. No entanto, através de processos induzidos por colisão, da mistura de estados por perturbação e espectroscopia de dois ou mais fótons, é possível realizar a espectroscopia destes níveis [Xia and Wang, 1987/ Woerdman, 1976/ Carlson et al, 1981/ Morgan et al, 1982/ Wang et al, 1984/ Wang et al, 1986 / Katô et al 1988].

1.2.2 Espectros Discretos

Os espectros discretos de uma molécula envolvem as transições entre estados ligados da mesma. Estes espectros podem ser identificados em emissão e, nos casos em que o estado inicial da transição é o estado fundamental, em absorção. No caso das transições que envolvem o estado fundamental da molécula de Na_2 , observamos, tanto em absorção como em emissão, na região espectral do visível, as transições entre os estados B-X. Esta transição constitui o sistema de bandas mais estudado nos dímeros de metais alcalinos. As demais transições observadas, situam-se no infravermelho ou no ultravioleta próximos. O conjunto de transições, entre estados discretos, observadas no dímero de sódio, estão abaixo relacionadas, com seus respectivos intervalos de ocorrência.

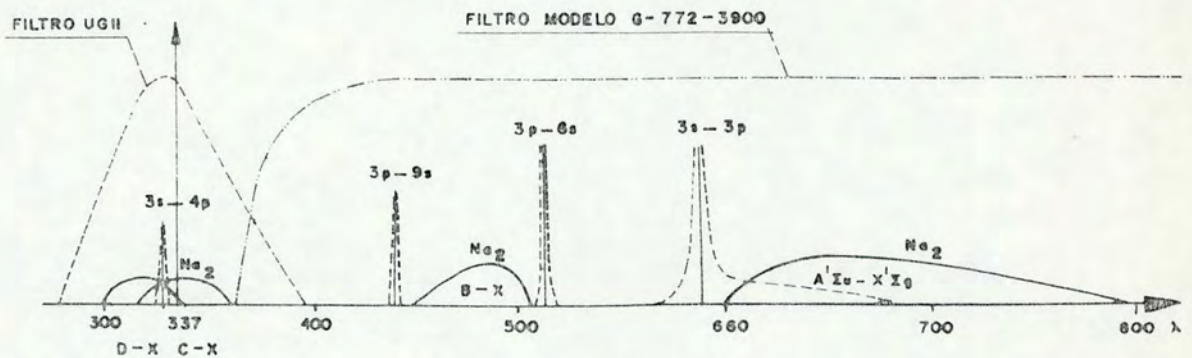


FIGURA 1.4 Espectro de absorção do vapor do sódio. São mostradas as bandas de absorção dos dímeros e as linhas atômicas alargadas por colisão. Na figura está indicada a posição do laser de nitrogênio e as curvas dos filtros de absorção empregados.

Transição	Limites de Observação(λ_{obs})	Bibliografia
$A^1\Sigma_u^+-X$	800-600 nm	Kaminsky 1977, Kush e Hessel 1975
$b^3\Pi_u-X$	" " nm	Shimizu 1983 Carroll, 1937
$B^1\Pi_u-X$	504-456 nm	Demtröder e Stock 1975 Kush e Hessel 1978
$C^1\Pi_u-X$	367-330 nm	Verma et al 1981 Pearse e Sinha, 1947
$D^1\Pi_u-X$	325-294 nm	Niay et al 1988 Barrow et al, 1960

Destas transições, a primeira, A-X, também intensamente estudada e com o assinalamento de suas linhas bem definido, tem como peculiaridade a proximidade do seu estado superior $A^1\Sigma_u^+$, singlete, com o estado triplete $b^3\Pi_u$, que assim se perturbam mutuamente. Esta perturbação explica a segunda transição mostrada acima, que normalmente, como transição triplete-singlete, seria proibida. Salientamos que este é o único canal radiativo de decaimento deste estado triplete, pois não há abaixo dele nenhum outro estado com simetria g . Adicionalmente, com o interesse no estudo das bandas difusas, como veremos abaixo, esta perturbação mútua entre estes estados torna o estado $b^3\Pi_u$ um canal adequado para a população, através de absorção de dois ou mais fótons, dos estados tripletes de

energias mais altas [Katô et al, 1988/ Li et al, 1985].

As demais transições, no ultravioleta, são progressivamente menos conhecidas. Nesta região temos uma alta densidade de estados que, devido a proximidade se perturbam mutuamente, gerando assim desvios nas curvas de energia potencial, a partir de cruzamentos evitados [Herzberg, 1950]. Essas características, além do fato de trabalharmos no ultravioleta, justificam o fato de estas bandas, apesar de serem intensamente estudadas, não estão ainda completamente assinaladas. O sistema de bandas C-X se caracterizam ainda por terem sido observadas em absorção somente para temperaturas acima de 1050 K. Este fato indicam que a suas transições tem como estado inicial os níveis vibracionais altos do estado fundamental, que a baixas temperaturas não estão populados. Isso também sugere que essas transições poderiam ser utilizadas na obtenção de laser sintonizável nesta região espectral.

A ação laser nas transições entre estados ligados de dímeros alcalinos, observadas para diversas transições no visível e infravermelho, foi investigada e revisada por Welleghausen [1979]. Estes sistemas constituem hoje uma classe de lasers de dímeros, onde o Na_2 possui um papel muito importante. As transições resultantes em ação laser foram observadas, tanto para os estados singletes como para os estados tripletes ligados. Nestes últimos, a

transferência de energia para estes estados ocorre ou por processos de misturas de estados por onde se realiza o bombeio ou por colisão, que envolve a interação de estados singletes e tripletes altamente excitados.

1.2.3 -Os Espectros Contínuos e Difusos

Neste tipo de transição está necessariamente envolvido um intervalo contínuo ou quase contínuo de níveis de energia. Para transições entre curvas de energia potencial moleculares, isto implica que pelo menos um dos estados, envolvidos na transição, apresente, na região de distância internuclear R onde ocorre, um potencial repulsivo, ou ainda que a transição ocorra em um intervalo da curva de energia potencial, próximo do limite dissociação.

Um sistema bem conhecido deste tipo de transição são as que ocorrem envolvendo o nível fundamental dos excíplexos, que são moléculas que possuem o estado fundamental dissociativo. Exemplos destes sistemas são os excímeros de gases nobres, óxidos de gases nobres, gases nobres + halogêneos. Tais sistemas são amplamente utilizados em lasers, denominados lasers de excímeros, e apresentam a propriedade de completa inversão de população, que permite a obtenção de altos ganhos nestes sistemas [Rhodes, 1979].

Diversos sistemas de bandas contínuas foram observadas no Na_2 , K_2 [Huennekens et al 1984 / Konowalow et al 1985], Li_2 [Veza et al 1985], Rb_2 [Pichler et al 1983b], Cs_2 [Tellinghuisen et al 1980], NaK [Huennekens et al 1988]. Estas bandas assemelham-se muito, a nível de estrutura, das transições contínuas observadas a muito tempo em descargas elétricas em H_2 . Estas estendem-se de 160 a 500 nm [Winans e Stueckelberg 1928].

As bandas difusas observadas no Na_2 podem ser subdivididas de acordo com a região espectral em que emitem, conforme está descrito nas seções seguintes:

1.2.4 -Bandas Difusas no Infra-Vermelho

Em comprimentos de onda maiores que 750 nm duas bandas difusas do Na_2 foram observadas. A única transição que envolve o estado inferior $x^3\Sigma_u^+$ observada nesta região espectral aparece com um máximo em torno de 840 nm e estendo-se até 900 nm, sendo observada por Vasilakis et al [1980] em absorção, e identificada, por Woerdman e Groot [1981], Shahdin et al [1982] (emissão) e Huennekens et al [1984] (emissão e absorção), como devida à transição triplete mais baixa $^3\Sigma_g^- - ^3\Sigma_u^+$. Tal banda vinha sendo procurada por Sorokin e Lankard [1971] que pretendiam

encontrar a transição análoga à do hidrogênio no ultra-violeta (UV). Porém, eles não analisaram mais minuciosamente a banda satélite observada entre 810 e 900 nm nos espectros de emissão por eles obtidos em uma célula do tipo *heat-pipe oven*, com descarga elétrica, não as tendo identificado.

Esta transição mereceu grande atenção [Palle et al 1986], uma vez que foi proposto [Konowalow e Juliene 1980] e observada [Dinev et al 1986] a ação laser na região do infravermelho próximo (IR). Isto foi possível através do bombeamento ótico do dímero de sódio, por um laser de corante (Rh6G) bombeado por um laser de nitrogênio. A ação laser sintonizável foi obtida numa região em torno de 830 nm, onde é difícil obter-se lasers de corante com boa eficiência.

Outra banda com máximo em 808 nm foi observada por Wooderman e Groot [1981] e identificada como proveniente da transição do primeiro estado excitado para o limite de dissociação do estado fundamental singlete, $A^1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$. O trabalho de Verma et al [1983] detalha ainda, através de fluorescência induzida por laser, nesta transição o limite de dissociação do estado $X^1\Sigma_g^+$, fornecendo um valor de $6024 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$ a partir do mínimo da curva de potencial. Esta emissão é um exemplo de transição para um quase contínuo de energia.

1.2.5 -Bandas Difusas no Visível e Ultravioleta

A primeira banda observada no visível, antes da região violeta foi assinalada por Veza et al [1980] e Woederman e Groot [1981], correspondente à transição $3s^2\ ^1S_0 - x^3\Sigma_u^+$, com um máximo em 551 nm. Em absorção esta banda foi observada numa célula, a temperatura acima de 1000 K, por Schlejen et al [1987a].

No violeta encontra-se duas das mais conhecidas estruturas de bandas difusas do Na^2 , que possuem seus máximos principais, respectivamente, em 452 nm e em 436 nm. Estas bandas, equivalentes, no K_2 , às bandas difusas no amarelo [Veza et al 1985 / Pichler et al 1986 / Luh et al 1988], foram observadas pela primeira vez por Bartels [1932].

Em absorção, estas bandas foram observadas primeiramente em descargas de alta pressão de sódio [Woederman, 1981], e em uma célula de *heat-pipe oven* [Pichler et al, 1983a,b/ Schlejen et al, 1987b] para temperaturas maiores que 1000 K.

Sendo observadas em emissão e apresentando absorção somente em altas temperaturas, foi possível concluir que as

bandas originavam-se de transições de estados tripletes ($^3\Lambda_u$) e/ou singletes ($^1\Lambda_u$), respectivamente para o estado triplete dissociativo e ao limite de dissociação do estado fundamental singlete. A identificação conclusiva destas bandas somente foi possível após a publicação dos primeiros resultados teóricos das curvas de energia potencial e do momento de dipolo elétrico da transição [Konowalow, Rosenkrantz and Hochhauser, 1983] e as identificações do potencial com duplo mínimo que ocorre para o estado $2^1\Sigma_u^+$, por Verges et al [1984] e do potencial $2^3\Pi_u$ por Li e Field [1986]. Isto permitiu assinalar estas bandas tanto em emissão quanto em absorção.

Estas bandas foram observadas em emissão, após a população dos estados excitados através de diferentes processos. Alguns desses processos mais empregados estão descritos abaixo:

-absorção de um fóton ressonante com transição atômica $3S-3P$, seguida de colisões múltiplas com transferência de energia [Kopystynska e Kowalczyk 1979/ Wang et al 1986b];

-absorção de dois fótons na transição atômica $3S-4D$ [Milosevick e Pichler 1986], seguido de transferência de energia, para a um estado molecular, por colisão;

-absorção de linhas UV do laser de argônio [Woederman 1978],

do laser de Kriptônio [Bahns e Stwalley 1984], das linhas do laser de nitrogênio em 337.1nm [Radzewicz et al, 1983a,b] ou de um laser de corante sintonizável no ultravioleta [Shahdin et al, 1982]. Nestes casos, um estado molecular singlete, possivelmente $C^1\Pi_u$, é populado diretamente e por colisão a energia é transferida para um estado triplete. A importância deste tipo de excitação reside no fato de este ser o método com maiores chances de vir ser empregado para bombear um possível laser neste meio;

-através de uma reação química de trimeros de sódio com átomos de halogênio em uma câmara de jatos molecular supersônico [Cobb et al 1988]. Este processo é particularmente interessante pela possibilidade de se obter um laser químico;

-absorção de dois fótons de um laser de rubi [Bonch-Bruevich et al 1985] ou de um ou dois lasers de corante [Veza et al, 1980/ Li e Field, 1983/ Li, Rice e Field, 1985/ Li e Field, 1986/ Pichler et al, 1986].

Este último processo apresenta grandes vantagens sobre as demais, por permitir a realização de espectroscopia de alta resolução, inclusive sem alargamento de linha por efeito Doppler, ao se usar dois laser contrapropagante. Neste processo estão envolvidos, como estado intermediário na transição de dois fótons, os estados $A^1\Sigma_u^+$ e $b^3\Pi_u$.

Como vimos acima estes estados são mutuamente perturbados, o que permite haver uma conexão eficiente entre o conjunto de estados tripletes e singletes. Dois processos distintos são possíveis no caso. No primeiro, um fóton é absorvido para o estado $A^1\Sigma_u^+$ e a seguir a energia é transferida, por colisão, para o estado $b^3\Pi_u^+$. Através da absorção de um segundo fóton, os estados tripletes de mais alta energia são seletivamente excitados. No segundo processo o estado triplete intermediário é excitado diretamente pela absorção de um fóton a partir do estado fundamental. A proibição à esta transição, imposta pela regra de seleção $\Delta S=0$, é atenuada devido a perturbação dos dois estados, A e b. Li e Field [1986] usaram esta técnica para estudar diversos estados triplete de simetria g, com energia de 3.5 à 4.5eV, determinando para alguns sua estrutura rotacional.

Pichler et al [1986] estudaram as bandas difusas no violeta através de espectroscopia de dois fótons, identificando claramente as transições correspondente a estas duas bandas. A primeira correspondente a transição $2^1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$, gerando o máximo em 452 nm, e a outra correspondente a $2^3\Pi_u^- - X^3\Sigma_g^+$, que dá origem ao máximo em 436 nm. A primeira transição ocorre do segundo mínimo do potencial $2^1\Sigma_u^+$ para o limite de dissociação do estado fundamental, sendo resolvida em baixas temperaturas. Ao aumentar a temperatura, a banda com máximo em 436 nm torna-se observável e cresce em intensidade em relação ao

sinal singlete, que sugere ser este estado populado por colisão. Esta variação das intensidades relativas entre estas duas bandas, é certamente também explicada pela absorção, maior na banda com máximo em 452nm, devido ao sistema de absorção B-X. Na figura 1.5 são mostradas as curvas de energia potencial dos estados envolvidos nestas transições. Na figura são indicadas ainda as posições, aproximadas, sobre as curvas, em que a emissão ocorre, respectivamente para as duas transições.

No ultravioleta, as bandas difusas aumentam em grande número por dois motivos. Em primeiro lugar, a densidade de curvas de energia potencial de estados tripletes aumenta, da mesma forma que o espaçamento entre níveis atômicos, possibilitando a superposição de mais de uma banda. Em segundo, o número de inflexões, em estados singletes à distâncias internucleares próximo ao limite de dissociação do estado fundamental aumenta, devido aos cruzamentos evitados por curvas de igual simetria.

As bandas observadas no UV prolongam-se muitas vezes até o violeta, como a transição ${}^3\Sigma_g^- \rightarrow {}^3\Sigma_u^+$ do H_2 , muitas vezes possuindo intensidades apreciáveis no visível. Dentre as verificadas experimentalmente, encontra-se as bandas dos estados $2{}^3\Pi_u$, $3{}^3\Pi_u$, $4{}^3\Sigma_g^- \rightarrow x{}^3\Sigma_u^+$ e $1{}^3\Delta_g \rightarrow b{}^3\Pi_u^+$, observadas e identificadas por Li e Field [1986].

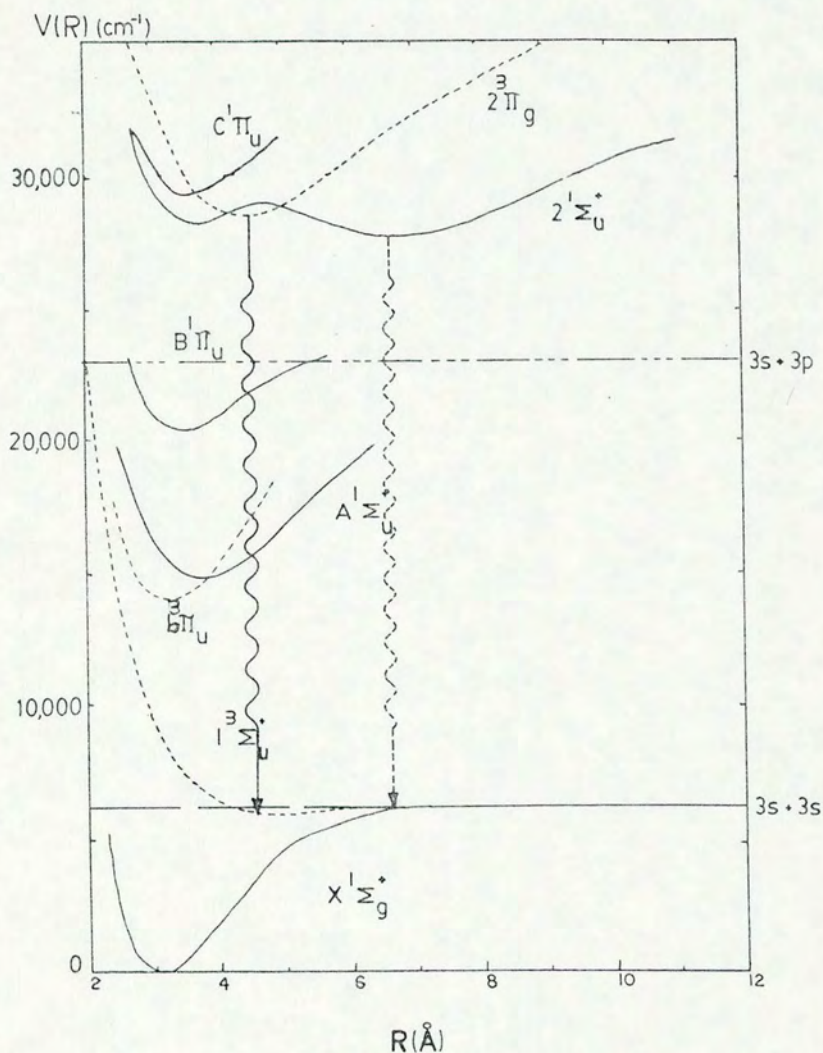


FIGURA 1.5 Diagrama esquemático das curvas de energia potencial do Na_2 que podem ser excitadas pelo laser de nitrogênio. As curvas com linha tracejadas correspondem a estados tripletes e as curvas contínuas a estados singletes. A seta indica as posições aproximadas em que ocorrem as transições para a transição triplete e singlete respectivamente.

Estes estados, o estado $2^3\Pi_u$ e o pequeno poço do estado $x^3\Sigma_u^+$, foram estudados experimentalmente aproveitando-se a perturbação entre o estado $A^1\Sigma_u^+(v'=24)$ e $b^3\Pi_{ou}(v'=22)$ para bombear, por dupla ressonância os estados tripletes altamente excitados [Li e Field 1983/ Li, Rice e Field, 1985/ Li e Field, 1986].

Algumas destas transições foram observadas, em absorção, numa célula com temperatura acima de 1000K [Schlejen et al, 1987], juntamente com a absorção das bandas correspondente a estados singlete, principalmente alguns pertencentes a transição C-X.

Schlejen et al [1987b], estudaram também o espectro de emissão térmica, de uma lâmpada de vapor de sódio, observando, na região espectral entre 320 e 350nm, seis máximos principais, os quais foram assinalados à quatro diferentes transições.

Algumas das transições observadas e identificadas, na região violeta e ultra violeta, são a seguir abaixo, juntamente com a posição dos respectivos máximos:

Transição	λ (nm)
$5^1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$	327,5
$4^3\Sigma_g^+ - x^3\Sigma_u^+$	337
$4^1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$	339, 341, 343,5
$3^1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$	353
$C(2)^1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$	366,5
$5^3\Sigma_g^+ - x^3\Sigma_u^+$	375
$3^1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$	379,5
$4^3\Sigma_g^+ - x^3\Sigma_u^+$	410
$2^3\Pi_g - x^3\Sigma_u^+$	436,5
$2^1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$	452

Estas bandas, em especial as bandas no ultravioleta foram, apesar de pertencerem a um das sistemas moleculares mais pesquisados, apenas precariamente identificadas. Isto se deve principalmente à alta densidade de estados nesta região e, como consequência a complexa interação entre estes estados, causando perturbação destes e gerando vários cruzamentos e cruzamentos evitados. A motivação em estudar estes sistema, está não só na possibilidade de no futuro obtermos ganho em alguma destas transições, mas no interesse mais fundamental de aprofundar o nosso conhecimento destes sistema molecular.

No capítulo seguinte é discutido o método semi-clássico de simulação dos espectros de emissão,

correspondentes às transições moleculares diatômicas entre estados ligados e dissociativos. Alguns espectros de interesse para este trabalho foram simulados, a partir de curvas de energia potencial obtidas da literatura.

2. Perfil Espectral de Emissão Contínua Molecular

O alargamento de linhas espectrais por pressão vem sendo estudado desde os primeiros modelos clássicos criados por Lorentz [1906], sendo desenvolvidos os estudos em duas linhas principais: a teoria de impacto e o modelo quase-estático. Recentemente, Szudy e Baylis [1975] unificaram estes dois tratamentos em termos da função de correlação dos átomos do *ensemble*. Para os estudos a serem desenvolvidos aqui, basta apresentar as duas teorias em um breve resumo, salientando seus limites de validade, e a seguir utilizar o limite quase-estático para extendê-lo às emissões contínuas moleculares, assim como feito por Hedges et al [1972].

2.1 Teoria de Impacto

Uma das mais simples abordagens deste modelo foi introduzida por Lindholm [1945], que consiste em supor um oscilador harmônico amortecido irradiando com frequência

ω_0 , que, ao sofrer uma colisão elástica de duração $\Delta\tau$ muito menor que o tempo médio entre duas colisões, altera sua fase por uma fator:

$$\eta = \int_{\Delta\tau} (\omega(\tau) - \omega_0) d\tau \quad (2.1)$$

Desta forma, escreve-se a resposta temporal deste oscilador, considerando várias colisões, como:

$$x(t) = x_0 \exp[i(\omega_0 + \eta(t)) - \gamma t], \quad (2.2)$$

onde γ é o amortecimento proveniente tanto da largura natural de linha, quanto devido a colisões inelásticas. ($\gamma = \gamma_0 + \gamma_{in}$) e

$$\eta(t) = \int_0^t (\omega(\tau) - \omega_0) d\tau. \quad (2.3)$$

Desconsiderando γ momentaneamente, por questão de simplificação sem perda de generalidade uma vez que no resultado final este pode ser reintroduzido, a função de correlação do oscilador para antes e depois da colisão é:

$$\begin{aligned} \varphi(\tau) &= \frac{\langle x^*(t+\tau)x(t) \rangle}{\langle x^*(t)x(t) \rangle} = \\ &= \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_{-t/2}^{t/2} \exp(i\Delta\eta(t)) dt = \langle \exp(i\Delta\eta(t)) \rangle \end{aligned} \quad (2.4)$$

onde $\Delta\eta(t) = \eta(t + \tau) - \eta(t)$.

Escrevendo a intensidade emitida por este oscilador em função da frequência ω :

$$\begin{aligned}
 I(\omega) &\propto x^*(\omega)x(\omega) = \\
 &= \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2\pi t} \int_{-t/2}^{t/2} x^*(t) \exp(i\omega t) dt \int_{-t/2}^{t/2} x(t) \exp(-i\omega t) dt = \\
 &= x_0^2 \lim_{t \rightarrow \infty} \int_{-t/2}^{t/2} \varphi(t) \exp(-i(\omega - \omega_0)t) dt
 \end{aligned} \tag{2.5}$$

Seja, então, um incremento na função de correlação $d\varphi$ em um intervalo $d\tau$:

$$\begin{aligned}
 d\varphi(\tau) &= \varphi(\tau+d\tau) - \varphi(\tau) = \langle \exp(i\Delta\eta(\tau+d\tau)) \rangle - \langle \exp(i\Delta\eta(\tau)) \rangle \\
 &= \langle \exp(i\Delta\eta(\tau)) \langle \exp(i\varepsilon) - 1 \rangle \rangle
 \end{aligned} \tag{2.6}$$

onde o incremento de fase $\varepsilon = \{\Delta\eta(\tau)\}$ durante o tempo $d\tau$ não depende do valor da fase $\eta(\tau)$, o que permite escrever o produto como:

$$d\varphi(\tau) = \langle \exp(i\Delta\eta(\tau)) \rangle \langle \exp(i\varepsilon) \rangle. \tag{2.7}$$

Neste ponto, substituímos a média temporal pela média do *ensemble* que corresponde a todas as possíveis colisões dentro do volume que contém o oscilador e os perturbadores. Uma vez que se conhece o número de colisões com parâmetro de

impacto entre p e $p+d\rho$, em um intervalo $d\tau$, no gás encerrado no volume, sabendo também que este contém N partículas, cuja velocidade média é v , escreve-se:

$$\begin{aligned} \langle \exp(i\Sigma) - 1 \rangle &= 2\pi N v d\tau \int_0^{\infty} \langle \exp(i\eta(\rho)) \rangle \rho d\rho \\ &= Nv(\sigma_b + i\sigma_m) d\tau, \end{aligned} \quad (2.8)$$

onde:

$$\sigma_b = 2\pi \int_0^{\infty} (1 - \cos\eta(\rho)) \rho d\rho \quad (2.9a)$$

e

$$\sigma_m = 2\pi \int_0^{\infty} \text{sen}\eta(\rho) \rho d\rho. \quad (2.9b)$$

Definida a média desta maneira, a função de correlação fica univocamente definida por:

$$d\varphi(\tau) = \varphi(\tau) Nv(\sigma_b + i\sigma_m) d\tau \quad \text{implica que} \quad (2.10)$$

implicando que

$$\varphi(\tau) = \exp(Nv\tau(\sigma_b - i\sigma_m)) \quad (2.11)$$

Desta expressão obtemos o perfil de linha utilizando a equação (2.5):

$$I(\omega) = \frac{I_0 N v \sigma_b}{[(\omega - \omega_0 - Nv\sigma_m)^2 + (Nv\sigma_b)^2]^2} \quad (2.12)$$

Este perfil de linha apresenta um deslocamento $\Delta\omega = N\nu\sigma_a$ do centro da linha atômica (ω_0), além de um alargamento $\delta\omega = N\nu\sigma_b$. Quando então reagrupa-se o amortecimento γ , que havia sido deixado de lado, obtemos de forma mais geral o alargamento devido a impactos:

$$I(\omega) = \frac{I_0(N\nu\sigma_b + \gamma/2)}{(\omega - \omega_0 - N\nu\sigma_a)^2 + (N\nu\sigma_b + \gamma/2)^2} \quad (2.13)$$

2.2- Teoria Quase-estática

Esta abordagem baseia-se num modelo clássico estatístico desenvolvido por Holtsmark [1919], Kuhn [1934] e Margenau [1932, 1935, 1951], que posteriormente foi abordado semi-classicamente por Jablonsky [1945]. Baseado nesta abordagem, Hedges et al [1972] estenderam este modelo às transições que dão origem aos espectros difusos moleculares.

O método baseia-se em utilizar outra aproximação para que se possa explicar o perfil de linha longe do centro. Para isto foi introduzida a abordagem em que o tempo de colisão não é praticamente instantâneo como no modelo de impacto, porém sua duração é apreciável frente ao tempo médio entre duas colisões.

Este último fato leva a separar os movimentos eletrônicos e nucleares, originando a correspondente

equação de Schrödinger para o movimento nuclear:

$$\frac{d^2 \psi_{v\ell}}{dr^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[E_{v\ell} - V(r) - \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \ell(\ell + 1) \right] \psi_{v\ell} = 0 \quad (2.14)$$

onde μ é a massa reduzida do sistema, $V(r)$ é o potencial interatômico e $E_{v\ell}$ a energia correspondente ao estado rotacional v de momento angular ℓ . Esta equação é válida para os estados inferior e superior, cujos potenciais, energias e números quânticos correspondentes serão representados pelos índices " e " , respectivamente.

As soluções normalizadas desta equação para a condição de contorno $\psi_{v\ell}(R)=0$, onde R é o contorno do reservatório, na aproximação WKB [Landau e Lifchitz ,1966] são do tipo:

$$\psi_{v\ell}(r) = \left[\frac{2p(\infty)}{Rp(r)} \right]^{\frac{1}{2}} \cos \left[\frac{1}{\hbar} \int_{r_\epsilon}^R p(r) dr + \delta \right] \quad (2.15)$$

onde

$$p(r) = \left[2\mu(E - V(r)) - \frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{r^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.16)$$

r_ϵ é dado pela condição $p(r_\epsilon)=0$, correspondente aos pontos de retorno clássicos nas paredes do poço de potencial interatômico e δ é um fator de fase que depende da condição de contorno.

A transição entre dois estados $v'\ell' - v''\ell''$, será somente permitida se o número quântico ℓ for idêntico nos estados finais e iniciais. A probabilidade, assumindo o princípio clássico de Franck-Condon (PCFC) [Herzberg 1950], é dada pelo elemento de momento de dipolo entre os dois estados, que variando lentamente com a posição, permite escrever:

$$D_{v'\ell', v''\ell''} = D \int \psi_{v''\ell''}^* \psi_{v'\ell'} dV = DA_{v'\ell', v''\ell''}. \quad (2.17)$$

$A_{v'\ell', v''\ell''}$ pode ser calculado utilizando (2.15):

$$A_{v'\ell', v''\ell''} = \frac{1}{R} \int_{r_e}^R \left[\frac{p'(r)p''(r)}{p'(r)p''(r)} \right]^{\frac{1}{2}} \left[\cos \left[\int_{r_e}^r \frac{p'(r) - p''(r)}{\hbar} dr + \delta' - \delta'' \right] + \cos \left[\int_{r_e}^r \frac{p'(r) + p''(r)}{\hbar} dr + \delta' + \delta'' \right] \right] dr \quad (2.18)$$

Analisando-se esta expressão, nota-se que o segundo termo em coseno varia rapidamente em relação ao primeiro termo, sendo sua contribuição desprezada frente à esta. As regiões de maior contribuição são as dos pontos do poço de potencial, que de acordo com o PCFC, correspondentes às distâncias interatômicas r_e , onde ocorrem as transições em que $p'(r) = p''(r)$. Esta correspondência torna-se clara, uma vez que $A_{v'\ell', v''\ell''}^2$ é a probabilidade de uma mudança de energia translacional $X = E_{v'} - E_{v''}$, igual à transição correspondente pelo PCFC em r_e :

$$X = E_{\bar{a}} - E_{\bar{a}} = V'(r_e) - V''(r_e) = h(\nu - \nu_0) \quad (2.19)$$

Expandindo o termo restante em torno do ponto r_e ,
obtem-se para $A^2_{\nu\nu_0}$:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{R} \int_{r_t}^R \left[\frac{p'(r) p''(r)}{p'(r_e) p''(r_e)} \right]^{\frac{1}{2}} \cos \left[\frac{1}{\hbar} \int_{r_t}^R [p'(r) - p''(r)] dr + \delta' - \delta'' + \right. \\ & \left. + \frac{1}{\hbar} \int_{r_e}^R \left[p'(r_e) - p''(r_e) + \frac{d}{dr} [p'(r) - p''(r)] \Big|_{r=r_e} (r-r_e) + \dots \right] dr \right] dr \\ & = \frac{[p'(r_e) p''(r_e)]^{\frac{1}{2}}}{R p'(r_e)} \int_0^R \cos \left[\varphi + \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dr} [p'(r) - p''(r)] \Big|_{r=r_e} (r-r_e)^2 \right] dr \\ & = \frac{1}{R} \left[\frac{p'(r_e) p''(r_e)}{p(r_e) \mu \frac{dp}{dr} \Big|_{r=r_e}} \right]^{\frac{1}{2}} \cos(\varphi \pm \pi/4) \end{aligned} \quad (2.20)$$

onde

$$\varphi = \frac{1}{\hbar} \int_{r_t}^R [p'(r) - p''(r)] dr + \delta' - \delta'' \quad (2.20a)$$

Para calcularmos a probabilidade com que ocorra uma colisão com momento angular ℓ e cause uma transição $E'' \rightarrow E' \pm \hbar \nu$ entre ν e $\nu + d\nu$, é necessário multiplicar a última equação pela distribuição de momento angular e pela densidade de estados vibracionais em um intervalo de energia entre $E_{\bar{a}}$ e $E_{\bar{a}} + dE_{\bar{a}}$.

A distribuição de momento angular entre ℓ e $\ell + d\ell$ pode ser obtida para grandes valores de ℓ , pois esta é igual a distribuição clássica de parâmetro de impacto entre ρ e

$p+dp$. O parâmetro de impacto p correspondente ao momento angular ℓ é:

$$p^2 = \frac{\hbar^2 \ell (\ell + 1)}{2\mu E} \quad (2.21)$$

A distribuição clássica para o caso de um reservatório esférico de raio R é:

$$Q(p)Dp = \frac{6\pi p^2 (R^2 - p^2)}{4\pi R^3} Dp \quad (2.22)$$

considerando apenas os valores de $p \ll R$, temos que:

$$Q(p)dp = 3pdp/R^2 = 3dp^2/2R^2. \quad (2.23)$$

Igualando finalmente as distribuições:

$$Q(\ell)d\ell = \frac{3\hbar^2 (2\ell + 1)}{4\mu R^2 E} \quad (2.24)$$

A densidade de níveis vibracionais pode ser calculada uma vez que estamos considerando regiões do potencial onde os estados vibracionais encontram-se suficientemente densos para que se possa tratá-los como um contínuo. Desta forma, utilizando a solução (2.15) no limite assintótico em que $r \rightarrow \infty$ ($V(r) \rightarrow 0$ e $\hbar^2 \ell(\ell+1)/2\mu r^2 \rightarrow 0$), e aplicando a condição de contorno $\psi(R)=0$ temos:

$$\frac{(2\mu E_{\downarrow})^{1/2} R}{\hbar} + \delta = \Pi(p + 1/2) \Rightarrow \frac{dp}{dE_{\downarrow}} = \frac{\mu R}{\hbar k_p(\omega)} \quad (2.25)$$

Escreve-se a probabilidade de transição ao agrupar os termos calculados:

$$S(p, E) = N \left[\frac{4\pi R^3}{3} \right]^{-1} \frac{2\pi k(2\ell+1)d\ell}{2\mu E} p(\infty) \left[\frac{2dr_e}{p(r_e)} \right] 2\cos^2(\varphi \pm \pi/4) \quad (2.26)$$

A menos do termo de interferência $2\cos^2(\varphi \pm \pi/4)$, de origem puramente quântica, podemos identificar classicamente os termos desta probabilidade de transição, que é um dos principais resultados produzidos por Jablonsky [1945]. Ao manter a relação entre $Q(\ell)d\ell=Q(p)dp$, nota-se que o termo na frente dos grandes colchetes é a taxa de colisões com parâmetro de impacto entre p e $p+dp$, além disso, o fator $|dp/dr_e|$ transforma a diferencial espacial de r_e e $r_e + dr_e$ na diferencial da transição correspondente entre p e $p+dp$, o que evidencia o termo entre colchetes, em sua interpretação clássica, como o $1/\mu$ do tempo gasto entre r_e e $r_e + dr_e$ para cada colisão.

Uma vez integrada esta expressão sobre o intervalo de parâmetro de impactos, ou seja, sobre os valores de ℓ possíveis, as oscilações quânticas tendem a ser promediadas, de forma que $\langle 2\cos^2\varphi \rangle = 1$. Multiplica-se o resultado pela distribuição Maxwelliana de momenta de colisão, que agrupada ao fator $4\pi r_e^2 dr_e$ é a distribuição canônica de perturbadores com energia entre E e $E+dE$ ($E=p^2/2\mu+V(r_e)$).

Supondo ainda que estamos excluindo os estados vibracionais mais baixos dos estados ligados, a integral sobre a distribuição de momento prova ser a mesma para estados ligados e dissociativos [Hedges et al 1972]:

$$P(r_e, T) = \exp -\beta[V(r_e) - V(\infty)], \quad (2.27)$$

onde $\beta = 1/kT$.

Tal fato permite estender os resultados desta teoria para transições que envolvam um estado ligado, permitindo assim analisar espectros moleculares onde estejam envolvidos estados dissociativos, possuindo da forma geral:

$$S(p, T) = \frac{n_0 4\pi r_e^2 P(r_e, T)}{\left| \frac{dp(r_e)}{dr_e} \right|} \quad (2.28)$$

A partir deste ponto podemos encontrar a intensidade de emissão. Multiplicando esta expressão por

$$A(r_e) = 32\pi^3 \alpha p^3(r_e) D^2(r_e) / 3g_k c^2 e^2, \quad (2.29)$$

correspondente à probabilidade de transição radiativa (α é a constante de estrutura hiperfina e g_k a degenerescência do nível eletrônico excitado e $D(r)$ é o momento de dipolo da transição parametrizado pela distância R), n^* o número de átomos excitados no volume e por $h\nu$ que corresponde à energia por fóton emitido têm-se:

$$I(\nu, T) d\nu = \frac{n^* n_0 h\nu A(r_e) 4\pi r_e^2 P(r_e, T) d\nu}{\left| \frac{d\nu}{dr_e} \right|} \quad (2.30)$$

A intensidade neste caso será fornecida univocamente caso a curva de diferença de potencial, $\Delta V = V''(r) - V'(r)$, seja monotônica, como mostra a figura 2.1 do espectro correspondente à transição $5^3\Sigma_g^+ - x^3\Sigma_g^+$ para as curvas de energia potencial calculadas por Henriot et al [1987], caso contrário é necessário somar as contribuições de distâncias internucleares distintas para a mesma frequência ν . Para que não se perca a generalidade escreve-se:

$$I(\nu, T) d\nu = \sum_i \frac{n_i^* n_0 h\nu A(r_i) 4\pi r_i^2 P(r_i, T) d\nu}{\left| \frac{d\nu}{dr_i} \right|} \quad (2.31)$$

onde a soma é realizada para todo r_e cujo $\Delta V(r_e)$ seja o mesmo e igual à $h\nu(r_e)$.

No caso da análise de espectros moleculares, e mais especificamente, quando os níveis excitados são populados indiretamente, seja por colisão ou perturbação entre curvas, a distribuição $P(\nu, T)$ assume agora uma distribuição correspondente à uma temperatura efetiva de excitação, no caso utilizando uma T_{eff} correspondente.

Na figura 2.1 fica evidenciado os aspectos fundamentais do tipo de emissão obtido. Em primeiro lugar, o estado $5^3\Sigma_g^+$ que dissocia-se no par atômico $3s+5s$, possui

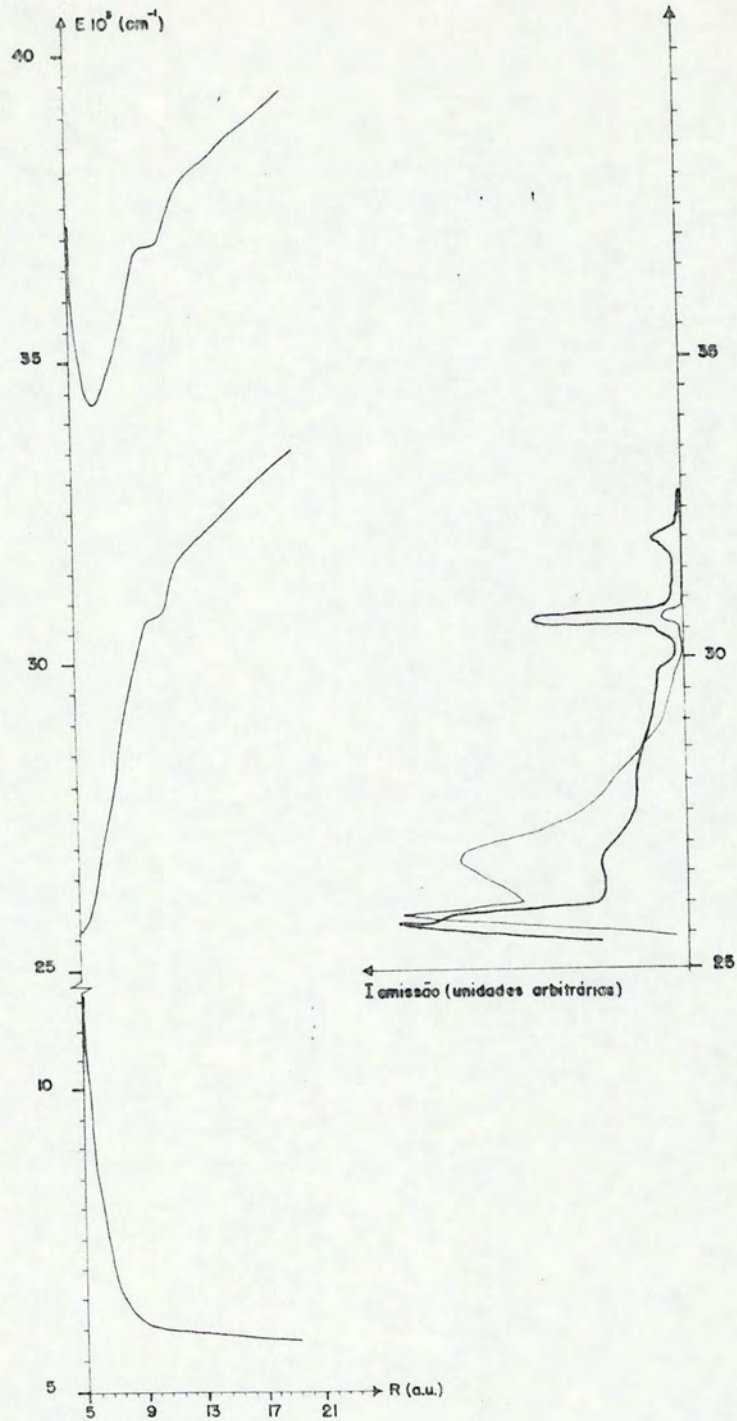


FIGURA 2.1 A esquerda são apresentados as curvas de energia potencial para o estado $x^5\Sigma_g^-$ (em baixo) [Henriet e Masnou-Seeuws, 1987] e para o estado $5^3\Sigma_g^+$ (alto) e a diferença entre os dois potenciais (meio). A direita estão os espectros simulados para estas curvas, à temperatura de excitação de 500 K (curva fina) e 2000 K (grossa). Os espectros estão alinhados com a curva da diferença de potencial para uma visualização da relação entre os máximos do espectro e os pontos de inflexão na curva.

um momento de dipolo de transição para o estado $x^3\Sigma_g^-$ que é nulo na região da transição atômica, possuindo no entanto um momento de dipolo crescente ao diminuir a distância internuclear, uma vez que a transição $^3\Sigma_g^+ \rightarrow ^3\Sigma_g^-$ é permitida. Os espectros calculados, através de um programa desenvolvido para calcular as intensidades através da expressão (2.31) para duas temperaturas distintas (500 K e 2000 K) colocados ao lado da curva de diferença de energia potencial dos estados denotam os principais aspectos da distribuição de Boltzmann e da derivada dp/dr .

No espectro com $T=500$ K, os máximos em torno de 26000 e 30750 cm^{-1} correspondem às inflexões da curva de diferença quando as duas curvas estão quase paralelas e então $dp/dr \rightarrow 0$. Já o máximo em torno de 27000 cm^{-1} corresponde ao máximo da distribuição no mínimo da curva superior, que ocorre para o valor da diferença correspondente à distância internuclear deste mínimo. Ao aumentar a temperatura, ambos máximos devidos aos mínimos das derivadas aumentam em intensidade em relação ao de 27000 cm^{-1} , uma vez que a distribuição de Boltzmann também aumenta relativamente. Por este mesmo motivo, um máximo em torno de 32000 cm^{-1} , devido à outra inflexão do potencial, só aparece no espectro de maior temperatura.

O programa já mencionado (veja apêndice I), calcula as intensidades de acordo com a expressão (2.31) utilizando as curvas de potencial mencionadas no capítulo 1. O programa leva em conta a reabsorção das bandas moleculares próximas à região analisada em função da densidade de Na_2 . Foi definida uma meia largura de integração para realizar as somas sobre os pontos interpolados, por uma rotina SPLINE cúbica, das curvas de potencial e uma outra menor que a anterior para limitar a divergência do denominador. O programa foi desenvolvido na linguagem Turbo-Pascal versão 3.0 que utiliza rotinas gráficas previamente desenvolvidas Turbo Graphix para computadores do tipo IBM-PC.

3. Montagem Experimental

Neste experimento utilizamos as linhas em 337.1 nm de um laser de nitrogênio para excitar o vapor de sódio produzido dentro de uma célula do tipo *heat-pipe oven* que utiliza argônio como gás tampão. Antes de incidir o laser na célula, este é colimado por duas lentes de quartzo (L1, $f=100$ e L2, $f=50$ mm), e sua fluorescência eliminada por um filtro de absorção (F1). A fluorescência do vapor de sódio é coletada axialmente ao laser de nitrogênio através de um segundo filtro de absorção (F2) que separa o laser do sinal de fluorescência. Uma lente (L3, $f=200$ mm) focaliza este sinal na fenda de entrada de um espectrômetro de um metro. Na fenda de saída deste, está acoplada uma fotomultiplicadora, sendo seu sinal integrado por um amplificador do tipo *box-car*. Este sinal é digitalizado e processado em um microcomputador que controla simultaneamente a varredura do espectrômetro.

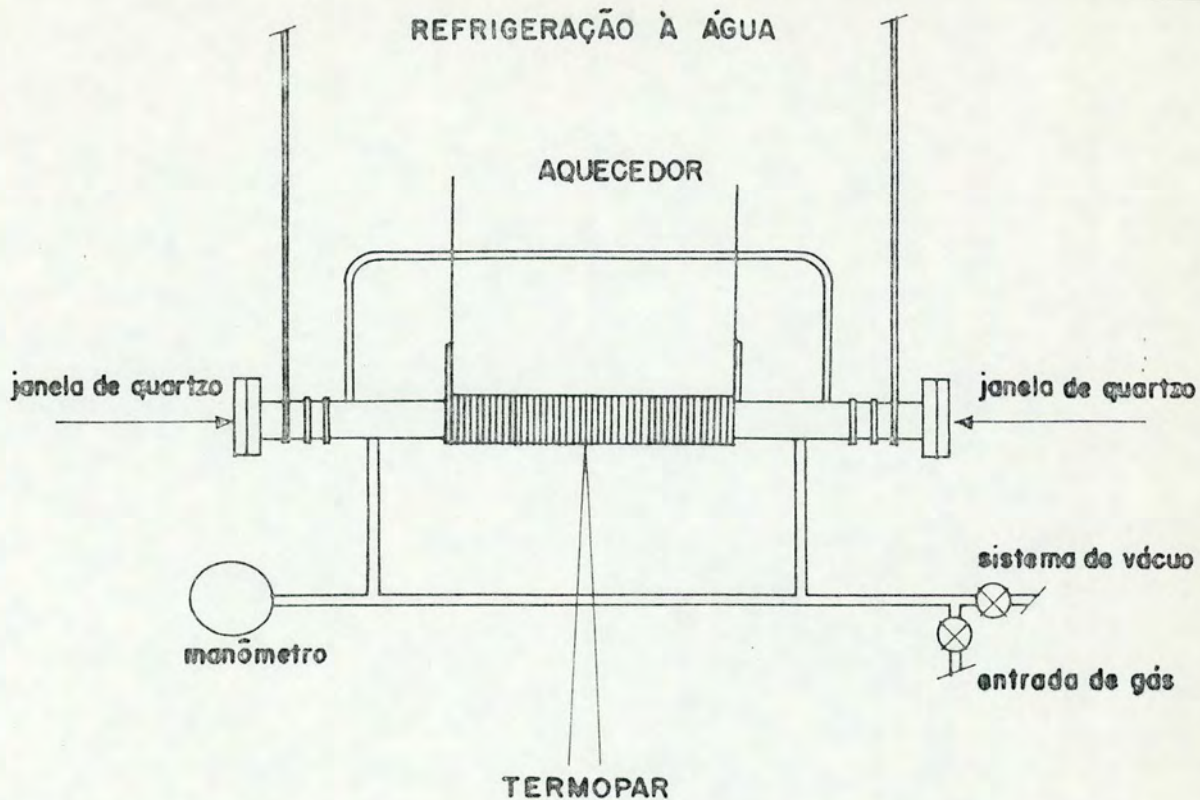
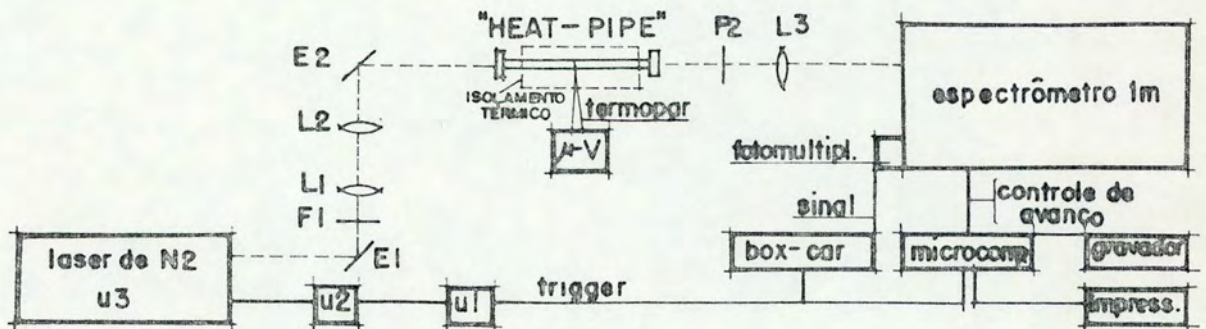


FIGURA 3.1 Desenho esquemático da célula tipo *heat-pipe-oven* empregada neste experimento.



E1, E2, E3 - espelhos
 L1, L2, L3 - lentes
 F1 - filtro passa banda
 F2 - filtro passa alta
 μ -V - microvôltemetro

FIGURA 3.2 Diagrama esquemático da montagem experimental.

3.1- A Célula do Tipo *Heat-Pipe-Oven*

O aparato denominado *heat-pipe* foi desenvolvido por Grover et al (1964) e utilizado como um elemento de condução de calor. Este dispositivo baseia-se no princípio da convecção, pelo qual é possível conduzir grandes quantidades de calor através, da evaporação de um líquido em uma região quente, do transporte do vapor resultante por meio de dutos e da condensação deste em uma região fria. Tendo em vista que, em condições de equilíbrio, os processos de evaporação e condensação ocorrem à mesma temperatura, o processo de condução de calor será eficiente mesmo que o gradiente de temperatura seja pequeno entre as duas regiões. Um regime estacionário pode ser atingido quando o material condensado, através da capilaridade, força de gravidade ou outro mecanismo, retorna à região quente. O *heat-pipe* constitui o mecanismo mais eficiente para o transporte de calor, sendo largamente empregado em usinas termoelétricas ou termonucleares, artefatos espaciais e na indústria em geral [Eastman 1968].

O *heat-pipe* em sua forma mais simples, consiste em um tubo fechado em cujas paredes internas é colocada uma estrutura capilar, normalmente uma malha fina de aço, que atua como um pavio. Uma parte do tubo é aquecida e o material ativo no interior deste é evaporado. O vapor

formado se expande na direção à região fria do tubo, arrastando consigo impurezas e o gás residual. Nesta parte o vapor se condensa e, por capilaridade ou mesmo gravidade, retorna a região quente do tubo. Um gás inerte, freqüentemente um gás nobre, é colocado como atmosfera residual. Através deste processo, a temperatura do tubo se estabilizará quando a pressão de vapor do material ativo igualar a pressão do gás residual. A região preenchida pelo vapor se expandirá ou diminuirá, regulando a eficiência no transporte de calor, de modo a manter a temperatura correspondente à pressão de vapor equilibrada. Variando a pressão do gás residual, a pressão de vapor e portanto a temperatura deste varia de modo correspondente, mantendo o equilíbrio. Portanto para continuar a transportar a mesma quantidade de calor, numa nova situação de equilíbrio, a região ocupada pelo vapor deve também variar. A malha fina, colocada junto a parede interior do tubo, permite o retorno, por capilaridade, do vapor condensado à região quente do tubo, garantindo assim o funcionamento contínuo do *heat-pipe*. As propriedades termodinâmicas do *heat-pipe*, principalmente o fato da pressão ser equilibrada pela pressão do gás tampão, que pode ser facilmente determinada, o torna especialmente útil no levantamento de curvas de pressão de vapor saturado em função da temperatura, como foi demonstrado por Bohdansky e Schins (1967).

Vidal e Cooper (1969) desenvolveram um *heat-pipe* para ser usado como célula espectroscópica, colocando nas extremidades do tubo, após uma curta zona resfriada, janelas transparente, que permitem a entrada e saída de luz. Este dispositivo, chamado então de *heat-pipe oven* (HPO), mostrou-se muito útil no estudo espectroscópico de vapores metálicos, pois a coluna de vapor assim gerada é extremamente homogênea e bem definida. A pressão do vapor metálico e portanto a sua densidade de partícula e temperatura ficam perfeitamente definidas e determinadas pelo equilíbrio com a pressão do gás tampão e a curva de pressão de vapor saturado do metal empregado. No caso de sua utilização em espectroscopia, além de definir a pressão e a temperatura do vapor, o gás inerte limita o percurso do vapor metálico até as janelas evitando o depósito do metal na superfície destas. Além destas propriedades, vale a pena ressaltar que o *heat-pipe* cria, por ser um dispositivo seletivo em pressão de vapor, uma coluna de vapor metálico auto-purificante.

O estudo da distribuição de velocidades e densidade da coluna de vapor foi detalhadamente desenvolvido por Vidal (1973). Além disto, as células *heat-pipe oven* vêm sendo desenvolvidas, adaptando-se o seu design para diferentes tipos de experimentos, com a construção de diferentes geometrias e o emprego de diferentes materiais em seus diversos componentes. Uma revisão de alguns destes desenhos

foi realizado por Scheingraber e Vidal (1981). Algumas destas melhorias visam possibilitar o funcionamento do *heat-pipe* com mistura de diferentes metais ou mistura do vapor com um gás inerte e a determinação da temperatura da pressão do vapor independentemente [Scheingraber e Vidal (1981)/ Pichler e al (19??)]. A mistura do vapor metálico com um gás inerte pode ser obtida através do controle da potência térmica fornecida ao *heat-pipe*. Se esta potência térmica for inferior à potência mínima necessária para gerar uma coluna de vapor com extensão igual à da fonte de calor e cuja pressão de vapor iguale a pressão do gás inerte, a temperatura e a extensão da coluna de vapor ficarão definidas pela fonte térmica e neste caso o *heat-pipe* funcionará num regime dito não crítico, ou seja, a pressão do vapor não equilibra a pressão do gás inerte e este se difundirá através da coluna de vapor. O aquecimento homogêneo da célula e uma temperatura estável e bem definida podem ser obtidos, neste caso, empregando-se, como fonte de calor, um segundo *heat-pipe-oven*, concêntrico ao primeiro e operando num regime crítico [Scheingraber e Vidal (1981)/Vidal e Haller (1971)].

A célula *heat-pipe oven* utilizada neste experimento é similar à construída por Vidal e Cooper (1969), feita de um cano de aço inoxidável com 50 cm de comprimento e 25mm de diâmetro interno, contendo, junto a parede interna do tubo, uma malha fina de aço inoxidável que atua como meio capilar,

que permite o fluxo do metal, condensado na parte fria da célula, para a parte quente. A célula possui uma região de aquecimento de 25 cm e uma linha d'água para refrigeração que passa por canos de cobre de 5mm de diâmetro colocados a 10cm de cada extremidade do *heat-pipe-oven*, soldados de maneira a envolver uma secção de aproximadamente 4cm da superfície externa, como mostra a figura 3.1.

Nas extremidades do tubo estão as flanges para o suporte das janelas. Estas estão apoiadas em *O-rings* que vedam o sistema. As janelas são de quartzo para possibilitar uma boa transmissão do laser de nitrogênio e possuem 10mm de espessura, podendo suportar pressões maiores que 2 bar.

Também estão conectados à célula um manômetro, uma entrada de gás e uma linha de vácuo, através de dois canos próximos de suas extremidades. A linha de vácuo e o sistema de aquecimento e controle de temperatura utilizados estão descritos a seguir.

3.1.1- Sistema de Alto Vácuo

Este sistema é formado por uma bomba difusora refrigerada a água, a qual está acoplada um *cool trap* de nitrogênio líquido. Esta difusora é bombeada por uma bomba rotativa IBAV modelo BRD 12 que possui uma capacidade de bombear 12 m³/h . Isto permite que o conjunto formado pela

bomba difusora e o *cool-trapp* chegue a uma pressão última de 10^{-8} Torr. Este sistema é isolado da célula de *heat-pipe* por uma válvula de esfera, no caso de medidas com pressões de argônio acima de 1bar, ou por uma válvula de alto-vácuo para medidas à baixa pressão (V1 e/av).

A pressão da linha de vácuo é verificada através de um medidor Pirani Edwards (modelo Pirani 12) em um ponto da linha perto da entrada da bomba difusora (P1). Em medidas realizadas a baixas pressões a posição do medidor é trocada para um ponto após a válvula (P1'), que isola a linha de vácuo, medindo assim a pressão dentro do *heat-pipe*, uma vez que estas pressões excedem o limite inferior do manômetro.

O argônio, utilizado como gás tampão, entra diretamente na célula através de uma torneira de agulha comercial, sendo possível regular lentamente a pressão residual do gás contido na célula.

3.1.2- Sistema de Aquecimento e Controle de Temperatura

No aquecimento da região central utiliza-se uma fio térmico de 6m de comprimento com isolameto de fibra de vidro (CT), podendo dissipar 1000 Watts até uma temperatura de 900 °C. O fio térmico é enrolada em espiras ao redor da célula e é isolado do meio ambiente por um conjunto de tijolos

refratários e tubos de quartzo (I), estando ligado a um auto-transformador (ATV) do tipo Variac, STP tipo ATV-215-M de 1.5 KVA, que permite variar lentamente a potência entregue às paredes da célula.

Para a medição da temperatura foi usado um termopar de cromo-alumínio que, afixado junto à parte central da parede externa da célula, fornece uma leitura em um microvoltímetro digital da ECB modelo MDM 220. Esta leitura fornece uma precisão equivalente em temperatura de $\pm 1^\circ\text{C}$.

3.2- O Laser de Nitrogênio

O laser de nitrogênio utilizado faz parte de um sistema de dois lasers idênticos que vem sendo operado desde 1978 no Grupo do Laser [GL76]. Seu funcionamento é baseado em um circuito de transferência de carga entre dois bancos de capacitores, chaveados entre si através de um thyatron. Este laser está dividido em três unidades blindadas independentes para evitar que o ruído eletromagnético devido ao disparo do primeiro laser induza o disparo do segundo, tornando-se importante em medidas que utilizam o retardo entre os pulsos de cada laser [Lisboa 1988]. Uma unidade gera pulsos de 5 V e o retardo entre os mesmos. Outra unidade amplifica os pulsos da unidade anterior para pulsos de 600V destinados a disparar os thyatrons 5C22. Por último está a unidade onde estão os lasers de nitrogênio e a fonte de alta tensão.

Os pulsos do laser de nitrogênio são gerados em fase com a rede para eliminar as flutuações devido aos 60 Hz. Esta característica é importante quando usamos lâmpadas espectrais, funcionando com a frequência da rede, na calibração dos espectros excitados pelo laser. Foram empregados lâmpadas de argônio e de kriptônio que possuem linhas atômicas intensas na região de observação da fluorescência.

O nitrogênio que é feito circular nos canais do laser é obtido pela evaporação de nitrogênio líquido. Uma bomba rotativa e válvulas de controle mantêm a pressão nos canais entre 30-60 torr. Quando o laser é operado a uma pressão de 40 Torr e sob uma tensão de 18 KV nos eletrodos, emite pulsos de 8ns de duração e potência média de 400KW nas linhas em 337,1 nm.

O tubo de descarga do laser emite, além das fortes linhas em 337,1 nm, uma estrutura complexa de bandas rotacionais e vibracionais, originárias das transições eletrônicas C-B, da molécula de Nitrogênio. A fluorescência do próprio laser de nitrogênio serve para calibrar os

espectros junto com uma lâmpada espectral conhecida como mostra a figura 3.3, que mostra as linhas de uma lâmpada espectral de argônio sobreposta à emissão da banda C-X.

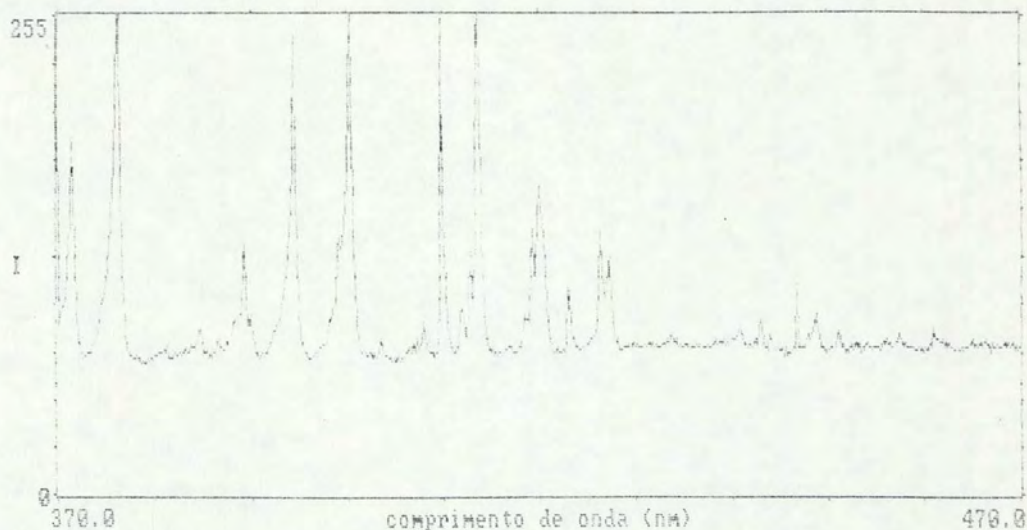


FIGURA 3.3 Espectro das bandas de fluorescência do laser de nitrogênio. Sobreposto a este espectro estão algumas linhas de uma lâmpada de argônio utilizadas para calibrar o primeiro.

3.3- Filtros de Absorção

Os filtros utilizados na experiência visam separar a linha do laser de nitrogênio, em 337,1nm, da fluorescência

de sua descarga, bloqueando esta última, antes do laser entrar na célula, e para bloquear o laser, após a célula, separando-o da fluorescência do vapor de sódio excitada por este.

Utilizamos um filtro de absorção Oriel, modelo G-774-3550, que possui uma transmissão menor que .01% para comprimentos de onda maiores que 400 nm e um máximo em 355 nm. Este filtro colocado na saída do laser de nitrogênio, (F1 na figura 3.2) elimina a fluorescência de sua descarga na região acima de 400 nm, na mesma região da fluorescência das bandas contínuas violetas do dímero de sódio, permitindo, no entanto, a transmissão do laser de nitrogênio.

Um outro filtro de absorção (F2), Oriel modelo G-772-3900, que atenua sinais com comprimentos de onda menores 350 nm por um fator maior que .01% e que possui uma transmissão superior a 98%, acima de 400 nm, foi colocado a frente da janela de saída da célula. O objetivo é eliminar o sinal do laser de nitrogênio, separando-o do sinal de fluorescência do vapor de sódio acima de 400 nm.

3.4- Sistema de Aquisição de Dados

O sinal proveniente da fotomultiplicadora é processado através de um amplificador *box-car* PAR-162

(Princeton Applied Research), com unidades processadoras PAR-163 e -164. O sinal de saída é então monitorado por um osciloscópio e enviado para a entrada de um digitalizador multi-canal com um amplificador de ganho programável, sendo estes dois últimos controlados por um micro-computador. Este sistema foi desenvolvido no Grupo do Laser com o objetivo de monitorar espectros laser [trabalho SBPC], sendo implantado a partir de 1985.

O sinal do *box-car* que é enviado ao sistema de aquisição, por um dos quatro canais de entrada, é amplificado, e segue para um detector de pico que mantém um nível DC em sua saída igual à amplitude do pulso enviado, para ser então digitalizado. A conversão analógico/digital é controlada pelo processador Z-80 de um microcomputador TK-90X da Microdigital.

Utilizando as subrotinas da RAM do microcomputador, o sinal digitalizado de cada pulso pode ser promediado com outros pulsos para cada comprimento de onda, uma vez que o microcomputador também controla simultaneamente o motor de passo do espectrômetro. O diagrama de bloco da rotina utilizada na aquisição de dados está organizado como mostra a figura 3.4.

O espectro armazenado na memória, pode tanto ser transferido para uma fita K7 como para uma impressora, que estão acoplados ao microcomputador. Estes dados podem agora ser tratados numericamente em um computador de maior porte.

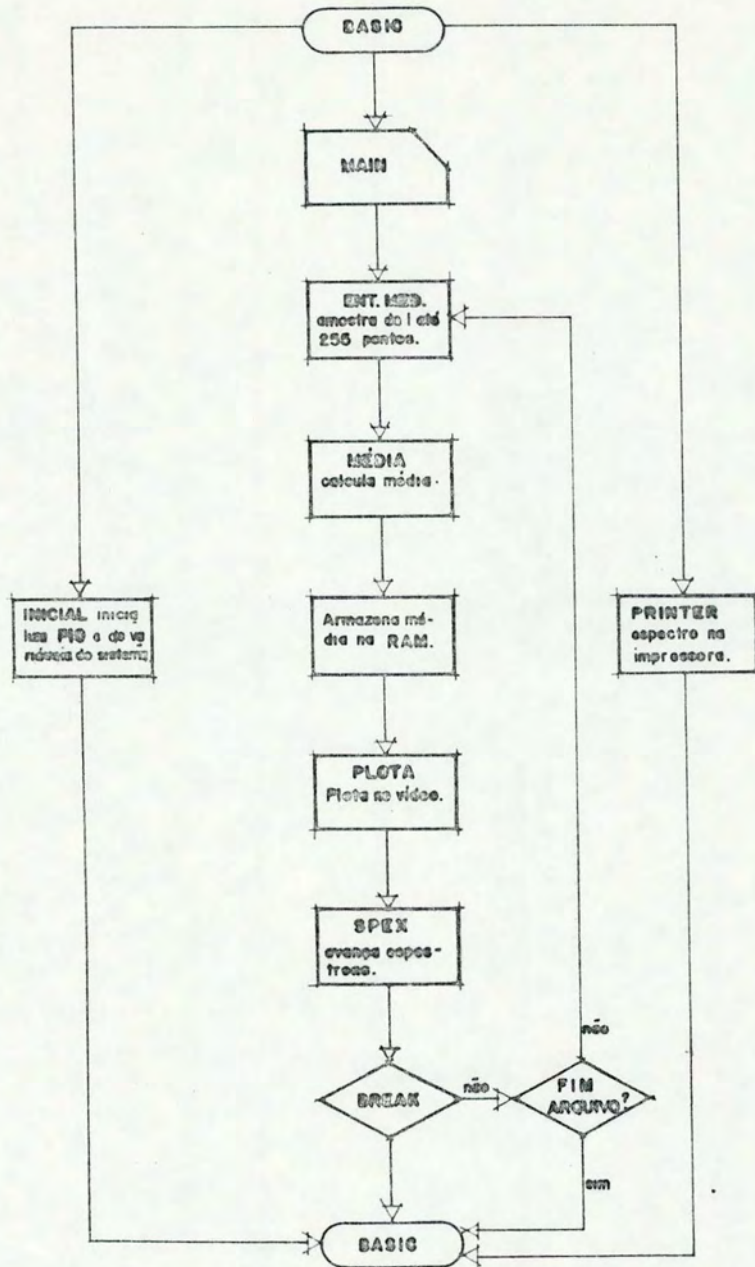


FIGURA 3.4 Diagrama de bloco da rotina de aquisição de dados.

4. Resultados Experimentais e Análise

Utilizando a montagem experimental descrita no capítulo anterior, foram realizadas medidas de fluorescência induzida por um laser de nitrogênio (337,1 nm) no vapor de sódio, produzido dentro de uma célula do tipo *heat-pipe oven*. Estas medidas foram realizadas para diversas condições de temperatura do vapor, assim como para diversas pressões do gás residual, argônio.

Serão analisados a seguir os resultados desta experiência e outros, de experiência similar, utilizando um laser de excímero (308 nm), realizadas no Instituto Max-Planck de Ótica Quântica. São discutidas também as condições experimentais em que foram realizadas ambas as medidas.

Os resultados experimentais serão comparados com outros resultados da literatura, bem como com os espectros obtidos por simulação, através de um programa desenvolvido

por nós, baseado na teoria semi-clássica descrita no segundo capítulo. No final é apresentado, como conclusão, um resumo da análise destes resultados.

4.1 Simulação dos Espectros de Fluorescência

Nesta secção apresentamos alguns espectros calculados usando a teoria quase-estática, descrita no capítulo 3. Foram calculados os espectros correspondentes àquelas transições triplete relevantes para este trabalho. O estado inferior destas transições é sempre o $x^3\Sigma_u^+$. Este é o estado triplete de mais baixa energia, cuja curva de energia potencial é predominantemente dissociativa, com um mínimo raso em 5,09 Angstroms [Li e Field, 1984]. Os demais estados triplete de interesse estão listados abaixo, juntamente com a energia do mínimo da curva de potencial, medida a partir do mínimo do estado fundamental, e as respectivas distâncias internucleares [Li e Field, 1986].

Estado	$T_e (\times 10^{-3} \text{cm}^{-1})$	$r_e (\text{Å})$
$x^3\Sigma_u^+$	5,848	5,09
$2^3\Pi_u$	28,9	4,58
$3^3\Pi_u$	32,1	3,70
$3^3\Sigma_u$	30,1	3,66
$4^3\Sigma_u$	32,3	3,67
$5^3\Sigma_u$	34,4	3,60

Na simulação realizada destes espectros, foi considerada uma temperatura efetiva de excitação que depende principalmente do mecanismo de excitação do estado superior, e uma temperatura para a célula que irá determinar a intensidade da absorção da própria transição que está emitindo e de outras transições que absorvem na mesma região espectral, a partir do estado fundamental. No nosso caso serão importantes a absorção da banda B-X para os espectros no violeta e da banda C-X e D-X para os espectros no ultravioleta. A absorção destas bandas foi introduzida por meio de uma lorenziana centrada em 500 e 300 nm respectivamente, dependente da densidade de sódio diatômico e normalizadas por um coeficiente médio de absorção calculado a partir de um espectro de absorção realizado, que confere com os dados obtidos por Schlejen et al [1987].

A influência da temperatura de excitação é claramente visível na figura 2.1, que mostra o resultado da simulação do espectro correspondente a transição $5^3\Sigma_g^- - a^3\Pi_u$. Para as temperaturas de excitação de 500 K e 2000 K respectivamente. A temperatura de excitação determina a que altura no poço de potencial do estado superior da transição, haverá população. Esta população irá determinar quais dos detalhes da curva de potencial efetivo, a diferença entre as duas curvas de potencial, irão predominar na

espectro.

Nestas simulações foi utilizado o conjunto de curvas de energia de potencial, calculado por Henriot et al [1987], para a transição iniciada no estado $5^3\Sigma_g^+$ e por Jeung [1983/1987], para as demais transições. Os momentos de dipolo utilizados foram introduzidos fenomenologicamente a partir dos momentos de dipolo para as transições entre os estados mais baixos calculados por Konowalow et al [1983].

Nas figuras de 4.1, 4.2, 4.3, 4.4 e 4.5 são mostrados os espectros simulados das transições para o estado $x^3\Sigma_g^+$, a partir dos estados $2^3\Pi_g^+$, $3^3\Sigma_g^+$, $3^3\Pi_g^+$, $4^3\Sigma_g^+$ e $5^3\Sigma_g^+$, respectivamente. É mostrado nestas figuras dois espectros: um em que foi considerada a absorção da banda singlete adjacente (linha cheia) e outro em que esta absorção foi desconsiderada (linha pontilhada). Notamos que a absorção afeta consideravelmente a intensidade da banda mas não muda significativamente a posição do máximo.

Observamos a partir destes espectros que os dois estados triplete de simetria g de mais baixa energia, entre os estados considerados aqui, contribuem para a mesma região espectral. Ambos possuem o máximo de emissão em aproximadamente 436 nm. Os dois estados seguintes em energia contribuem para um máximo de emissão próximo de 400 nm. O espectro calculado para o estado $3^3\Pi_g^+$ não é muito

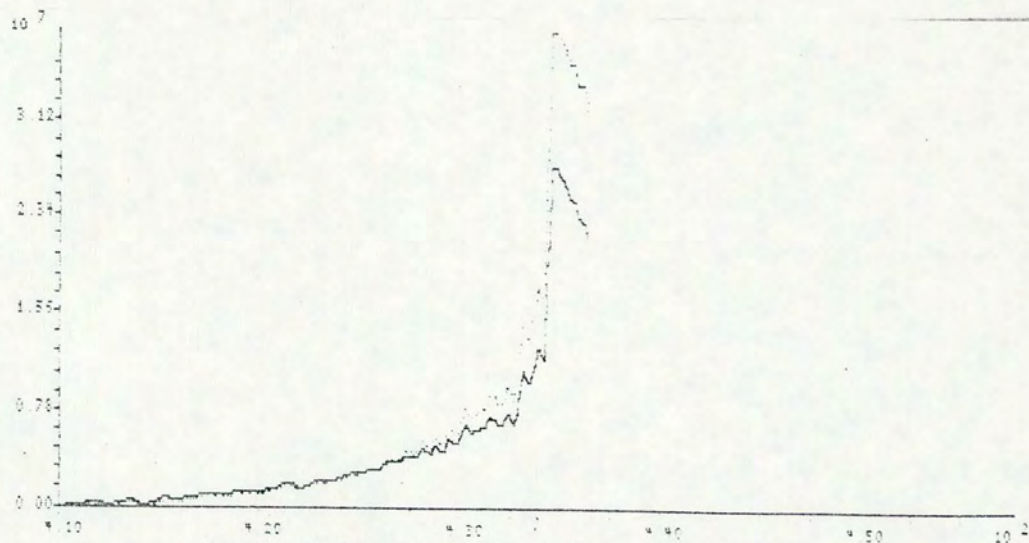


FIGURA 4.1 Espectro calculado para a transição $2^3\Pi_g^+ - X^3\Sigma_g^-$, a partir das curvas de energia potencial calculadas por Jeung [1988].

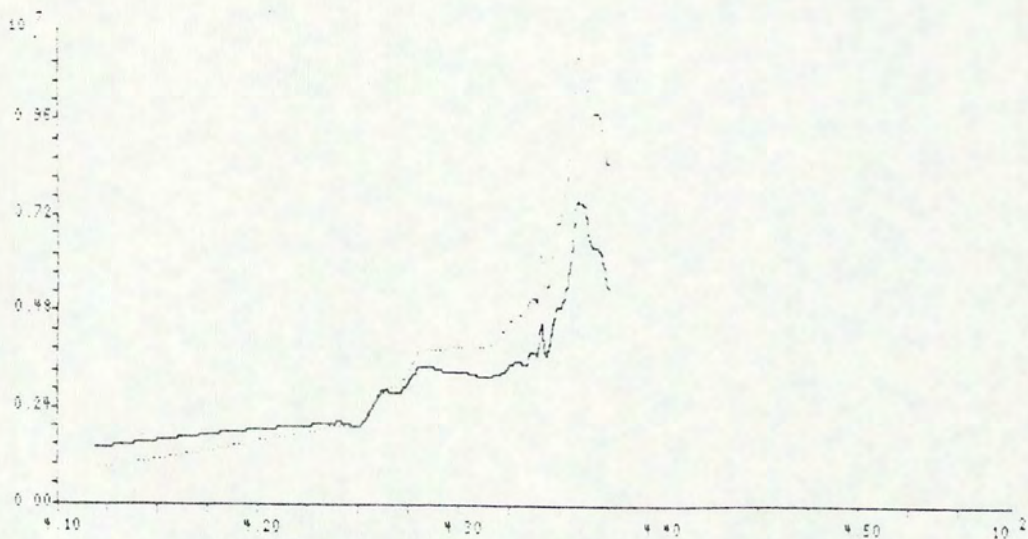


FIGURA 4.2 Espectro calculado para a transição $3^3\Sigma_g^+ - X^3\Sigma_g^-$, a partir das curvas de energia potencial calculadas por Jeung [1988].

confiável devido à pouca qualidade da curva de energia potencial deste estado. De acordo com Li et al [1986], estes estados contribuem para a mesma região no espectro de emissão, cujo máximo principal está em 436 nm. Por fim, o último destes estados, $5^3\Sigma_g^+$, apresenta, na região espectral observada por nós, um máximo em 385 nm. Este estado não é acessível em absorção a partir do estado fundamental, com os lasers utilizados neste trabalho, 337 e 308nm. O laser de maior energia, XeCl (32458 cm^{-1}), está abaixo da energia deste estado, de 34400 cm^{-1} . No entanto esta excitação é possível através de absorção direta na transição tripleto, excitando o estado superior próximo ao limite de dissociação deste (ver figura 2.1).

Os espectros calculados apresentam como característica o fato de não reproduzirem os pontos do espectros correspondentes ao maior comprimento de onda. Isto decorre do fato das curvas disponíveis na literatura não se estenderem até pequenos valores da distância internucleares, que geram esta parte do espectro. Uma extrapolação destes pontos nesta parte da curva é muito difícil, por esta corresponder a uma região na qual as curvas têm um comportamento exponencial, sendo o espectro resultante extremamente sensível a qualquer variação destas curvas.

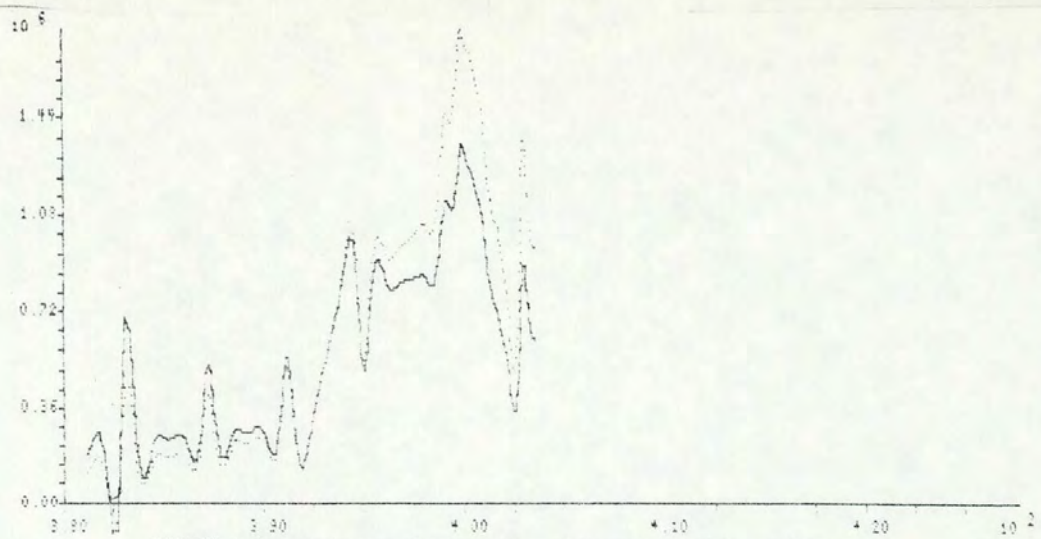


FIGURA 4.3 Espectros calculado para a transição $3^3P_0 - x^3\Sigma_u^+$, a partir das curvas de energia potencial calculadas por Jeung [1988].



FIGURA 4.4 Espectro calculados para a transição $4^3P_0 - x^3\Sigma_u^+$, a partir das curvas de energia potencial calculadas por Jeung [1988].

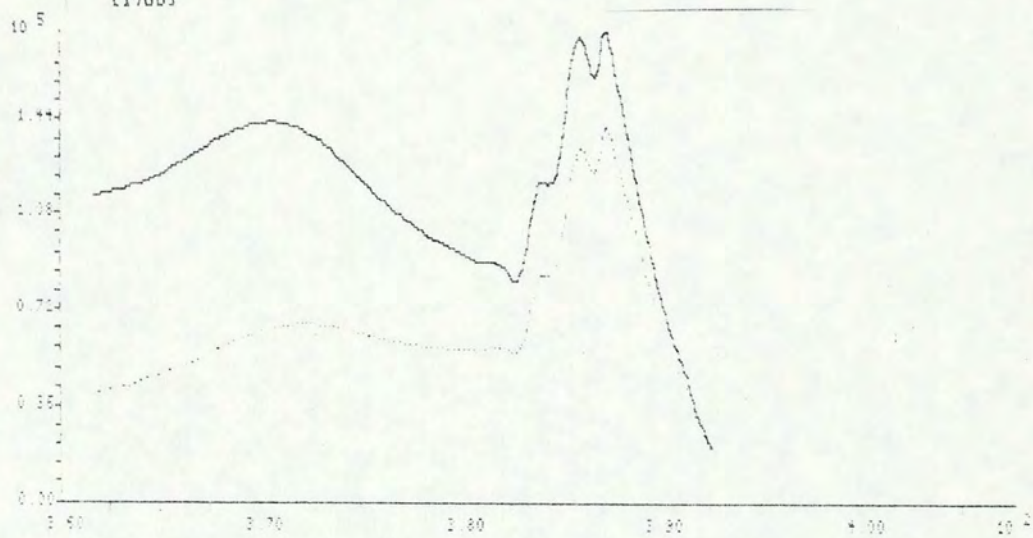


FIGURA 4.5 Espectro calculado para a transição $5^3\Sigma_g^- - x^3\Sigma_u^+$, a partir das curvas de energia potencial calculadas por Jeung [1988].

4.2 Espectro de Fluorescência Induzida por um Laser de N₂

As medidas de fluorescência induzida pelo laser de nitrogênio foram realizadas dentro de condições de pressão e temperatura em que a densidade de dímeros de sódio fosse suficiente para a observação do sinal. As diferentes condições de pressão e temperatura podem ser obtidas pelos regimes de operação do *heat-pipe oven*, regime crítico, no qual o vapor de sódio não se mistura com o gás residual, e regime não crítico, para pressões elevadas do gás residual. Dentro destes regimes, a pressão do vapor e sua temperatura são fornecidas, respectivamente, pela curva de pressão de vapor (Tabela 4.1) e pela temperatura do aquecedor.

Tabela 4.1

T (K)	Na (mmHg)	Na ₂ (mmHg)
600	$3,393 \cdot 10^{-2}$	$4,750 \cdot 10^{-4}$
650	$1,948 \cdot 10^{-1}$	$3,514 \cdot 10^{-3}$
700	$7,498 \cdot 10^{-1}$	$1,933 \cdot 10^{-2}$
750	2,402	$8,348 \cdot 10^{-2}$
800	6,606	$2,959 \cdot 10^{-1}$
850	16,01	$8,921 \cdot 10^{-1}$
900	34,96	2,360

Para a operação inicial do *heat-pipe* foi colocado cerca de 0.5 g de sódio metálico dentro da célula, após esta ter sido preenchida com uma atmosfera de argônio. A seguir a célula é evacuada por um período longo, durante o qual o aquecedor permaneceu ligado, mantendo a temperatura da célula a cerca de 400 K, para ajudar a limpeza da mesma. Durante este procedimento foi realizada, periodicamente, por meio de um fluxo moderado de argônio, uma lavagem a seco da célula para retirar as impurezas liberadas.

O sistema ótico foi calibrado pelo procedimento descrito no capítulo 3, utilizando as linhas de uma lâmpada de argônio e a fluorescência do laser de nitrogênio. No alinhamento ótico evitou-se focalizar o laser na célula para evitar que houvessem processos não lineares. Além disso, verificamos a linearidade do sinal de fluorescência utilizando filtros de densidade neutra.

Os espectros observados para o regime crítico estão nas figuras 4.6 e 4.7 para as temperaturas de 750 e 900 K, respectivamente. Fora do regime crítico, para pressões do gás residual de 1 bar, as figuras 4.8, 4.9 e 4.10 representam as medidas feitas às temperaturas de 600, 750 e 900 K. Adicionalmente foi feita uma medida com alta pressão de argônio (4 bar / 750 K) que é mostrada na figura 4.11.

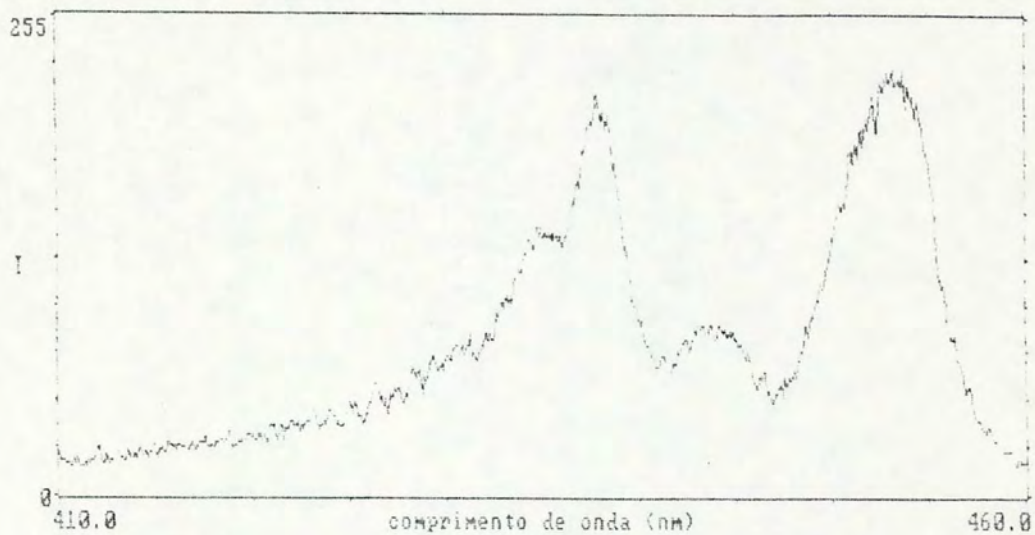


FIGURA 4.6 Nesta figura é apresentado o espectro obtido para a emissão do Na_2 excitado pelo laser de nitrogênio. A temperatura célula era 750 K e a pressão de argônio de cerca de 10 mbar.



FIGURA 4.7 Nesta figura é mostrada o espectro obtido, nas mesmas condições da figura 4.6, mas com temperatura de 900K

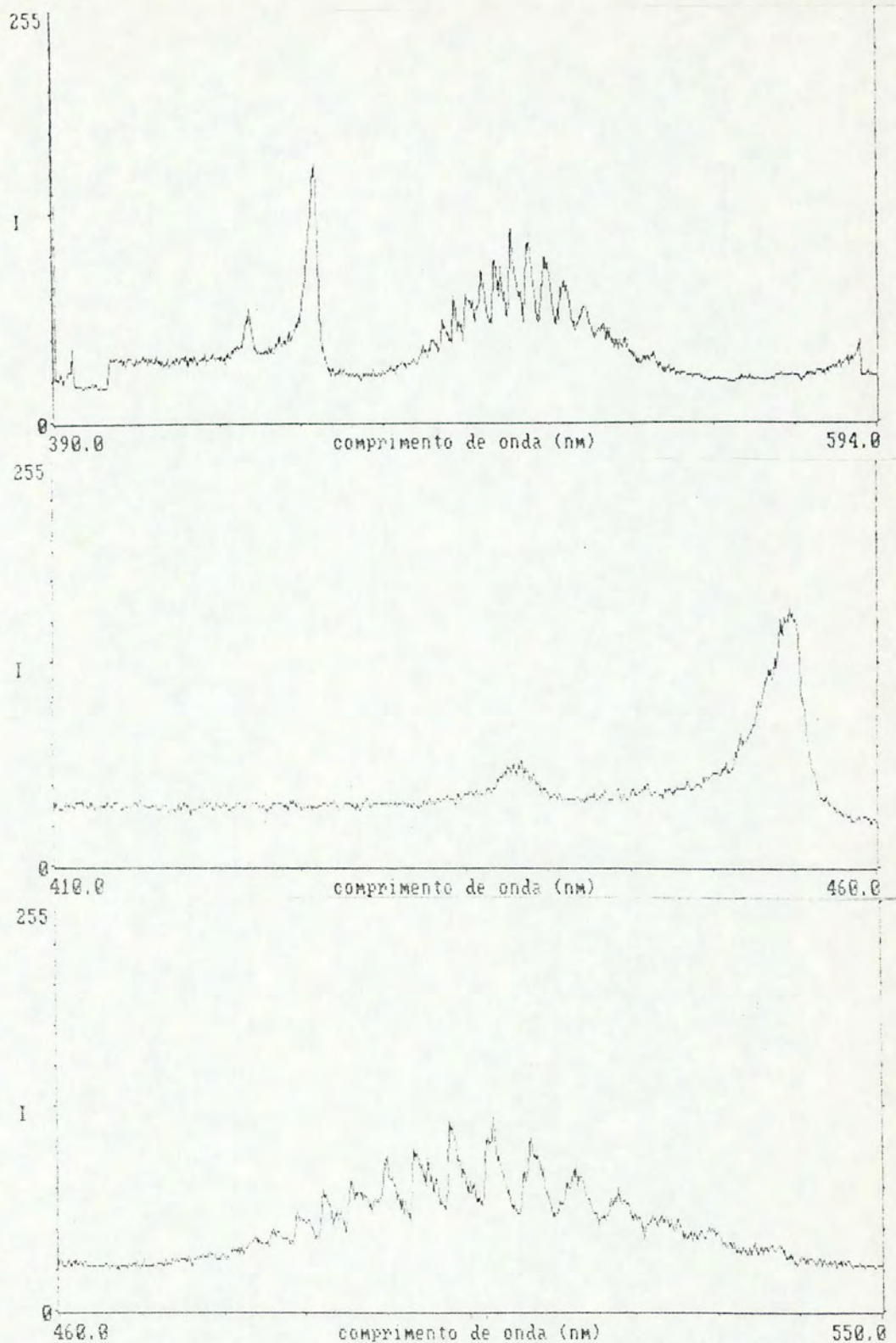


FIGURA 4.8 Espectro do sódio molecular excitado pelo laser de nitrogênio a 600 K e 1 bar de argônio. Em a) é mostrado o espectro de 390 a 590 nm, no qual se pode ver o conjunto das bandas difusas violetas e a banda discreta B - X. No lado esquerdo é visto uma parte da fluorescência do laser de nitrogênio, que é utilizado para fins de calibração. Em b) são mostradas em detalhe as bandas difusas. Em c) a banda B - X é mostrada em destaque.

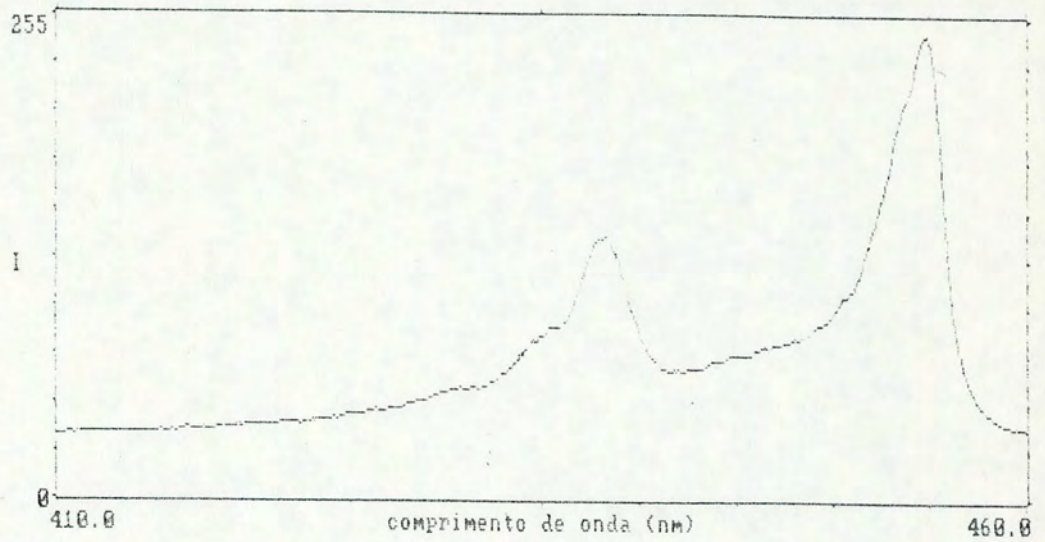


FIGURA 4.9 Espectro das bandas difusas violeta excitado pelo laser de N_2 , a 750 K e 1 bar de argônio.

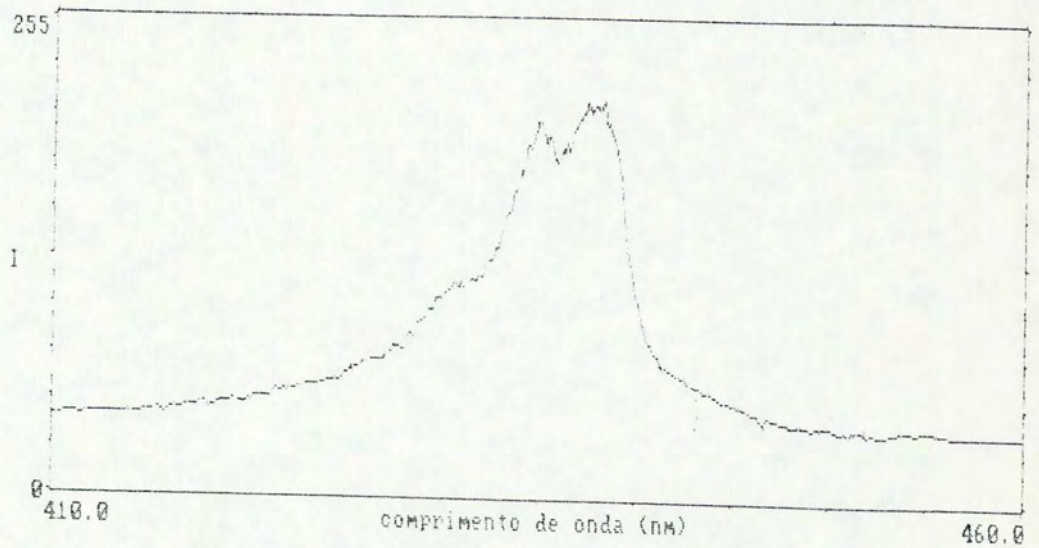


FIGURA 4.10 Espectro das bandas difusas violeta excitado pelo laser de N_2 , a 900 K e 1 bar de argônio.

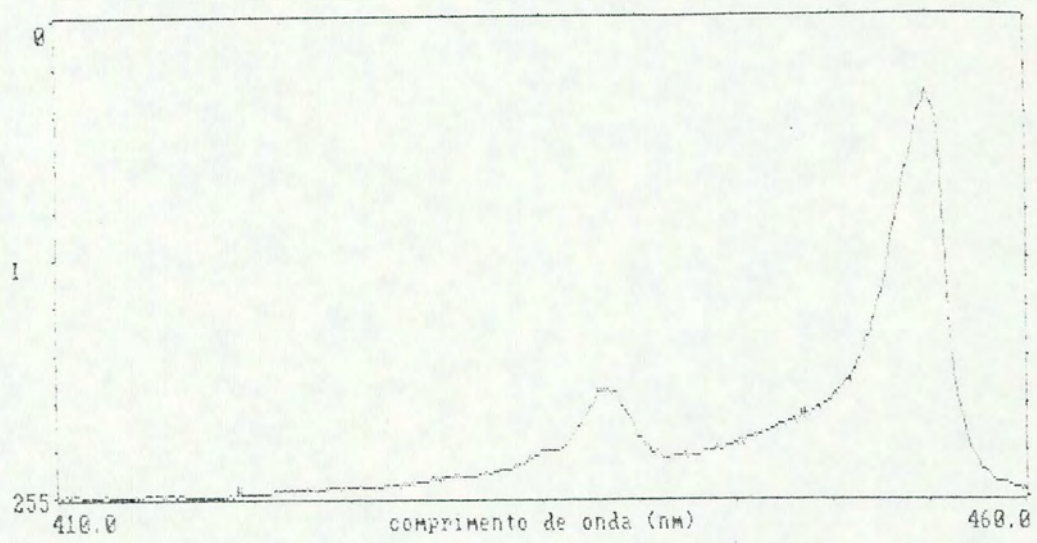


FIGURA 4.11 Espectro das bandas difusas violeta excitado pelo laser de N_2 , a 750 K e 4 bar de argônio.

Nestas temperaturas, a razão entre as populações dos níveis vibracionais, $v=1$ e $v=2$, em relação a do nível vibracional, $v=0$, e o valor do número rotacional que dá o máximo de sua distribuição são:

	$N_{v=1}/N_{v=0}$	$N_{v=2}/N_{v=0}$	J_{max}
600 K	.47	.10	36
750 K	.55	.16	41
900 K	.60	.22	44

A absorção do laser de nitrogênio pelo dímero de sódio ocorre tanto na transição $X^1\Sigma_g^+ - C^1\Pi_u$, como para o potencial duplo $2^1\Sigma_g^+$, cuja fluorescência devida às transições para o limite de dissociação do estado fundamental, geram o máximo em 452 nm, como foi identificado por Fichler et al [1986]. Neste último trabalho e no realizado por Li e Field [1986], foi identificada a banda com máximo em 436 nm, como proveniente de transições de estados $^3\Pi_g$ para o estado fundamental triplete $x^3\Sigma_g^+$, populados por transferência de energia induzido por colisão.

Isto pode ser evidenciado, uma vez que a absorção do laser de nitrogênio, a partir do estado $X^1\Sigma_g^+$, restringe os possíveis estados a serem populados diretamente ou por transferência de energia entre os estados singletes e tripletes. Desta forma, considerando este mecanismo direto de população dos estados tripletes superiores da

fluorescência, os espectros obtidos podem ser provenientes apenas dos estados $2^3\Pi_u$ e $3^3\Sigma_u^+$, uma vez que os mínimos dos estados tripletes superiores residem bem acima da energia de excitação do laser de nitrogênio, mesmo considerando a população de níveis vibracionais superiores do estado $X^1\Sigma_g^+$.

A absorção do laser de nitrogênio poderia ocorrer também pela absorção direta a partir do estado fundamental triplete $x^3\Sigma_u^+$ para o estado $4^3\Sigma_g^+$ que vem a ser facilitada pela existência de um plateau a uma distância internuclear $r_e = 5.5$ angstroms, conforme calculado por Jeung [1987] e Henriët e Masnou-Seeuws [1987]. No entanto, a evidência desta absorção, que seria a da observação da fluorescência $4^3\Sigma_g^+ - b^3\Pi_u$ na região em torno de 520-530 nm como foi assinalada por Li e Field [1986], é dificultada pelo fato desta ocorrer na região espectral da banda B-X, que irá reabsorver esta fluorescência e se sobrepor à emissão observada.

A forma do espectro obtido a 750 K, com o *heat-pipe oven* funcionando crítico, figura 4.6, é similar à obtida por Krazinski [1983], utilizando um laser de nitrogênio, e por Woederman [1978], utilizando um laser de argônio (linhas em 351.1 e 352.4 nm), ambas obtidas para condições experimentais similares. Em outros tipos de excitação, tal como dois fótons ressonantes com a linha

3S-3D do sódio atômico e outros processos seletivos como absorção de dois fótons, esta forma se altera devido aos diferentes processos de transferência de energia, porém sem deixar de apresentar os máximos característicos em torno de 436 e 452 nm, como foi estudado por Liening et al [1986] e Li e Field [1987]. Os espectros das figuras 4.6, 4.8 e 4.9, apresentam estes máximos característicos. Aumentando a temperatura, a relação I_{436}/I_{452} cresce, como pode ser visto claramente na progressão das figuras 4.8, 4.9 e 4.10, sendo que tal comportamento também é observado para o regime crítico, como se observa nas figuras 4.6 e 4.7.

Este comportamento está ligado a diversos fatores: o primeiro decorrente do aumento da densidade do sódio molecular, associado ao aumento da temperatura que, favorece os processos de transferência de energia induzido por colisão, que incluem os processos de população e depopulação dos estados excitados no dímero (*quenching* da fluorescência), além de favorecer uma maior absorção do laser de nitrogênio, devido ao alargamento das linhas de absorção; o segundo, com o aumento simultâneo da densidade do dímero e a maior população de níveis vibracionais do estado X, a absorção nas asas da banda B-X aumenta de maneira a reabsorver predominantemente a banda com o máximo em 452 nm.

É também interessante notar o comportamento destas bandas frente a variação da pressão do argônio. Observamos da seqüência das figuras 4.6, 4.9 e 4.11, para as quais as pressões foram respectivamente 10 mbar, 1bar e 4bar, que enquanto a banda com máximo em 436 nm não alterou significativamente a sua forma, a banda com máximo em 452 nm e, para baixa pressão, o máximo em 440 nm, alteram bastante a sua forma. O máximo em 440 nm, presente em baixa pressão, desaparece por completo a pressões mais altas. Esse comportamento pode ser entendido pela ocorrência de um processo de termalização no poço de potencial duplo do estado singlete superior, da transição comum a ambos os máximos. De modo geral, com o aumento da pressão o sinal integral é atenuado. Esta atenuação ocorre de uma forma muito mais drástica na transição singlete.

4.3 Medidas Realizadas com um Laser de Excímero

Parte dos resultados das medidas de fluorescência no dímero de sódio induzida por um laser de excímero (XeCl, $\lambda_{exc} = 308$ nm) são analisados aqui utilizando também o mesmo programa para simulação de espectros utilizados na análise das bandas excitadas pelo laser de nitrogênio. Este experimento foi realizado em condições similares aos do laser de nitrogênio aqui descrito. Sobre a montagem experimental, devemos acrescentar que, ao invés dos filtros

utilizados no experimento já descrito, foi utilizado um filtro dicróico, com alta reflexão (acima de 99%) na linha do laser (308 nm) e com transmissão acima de 97% para comprimentos de onda acima de 340 nm. Adicionalmente foi utilizado um filtro de absorção (SHOTT WG 335) com alta transmissão para comprimentos de onda acima de 340 nm e absorção superior a 99.99% para comprimentos de onda abaixo de 315 nm. Filtros neutros foram empregados para atenuar o sinal de fluorescência e o laser, e para testar a linearidade do sinal de fluorescência. Para analisar a fluorescência foram utilizados ainda, um espectrômetro de 0.5 m, um integrador chaveado tipo Box-Car e um registrador gráfico.

De uma maneira geral, as considerações que devem ser feitas sobre os espectros obtidos neste experimento são muito similares às feitas sobre os espectros obtidos com o laser de nitrogênio. Primeiramente, deve-se lembrar que a absorção a partir do nível fundamental singlete pode atingir níveis eletrônicos com energia mais alta, como os estados $4^3\Sigma_g^+$ e $3^3\Pi_g$. Uma outra rota de absorção possível consiste na absorção direta a partir do estado fundamental triplete dissociativo. Neste caso seriam populados os estados $5^3\Sigma_g^+$ e $4^3\Pi_g$.

Os espectros obtidos, figuras 4.12 e 4.13, foram realizados em duas temperaturas, 600 e 873 K, com o

heat-pipe oven operando no regime crítico. Os espectros medidos à temperatura de 600 K apresentam claramente dois máximos principais em 352 (VIII) e 360 (VII) nm além de um pequeno sinal em torno de 386 nm (IV). No espectro com temperatura perto de 900 K, estas bandas diminuem fortemente sua intensidade, não sendo mais possível distingui-las. No entanto, surgem outras bandas difusas, e entre elas as já conhecidas bandas difusas do violeta (I, II e III), além de outros máximos em 387 (IV), 375 (V) e 369 (VI) nm, sendo estes dois últimos muito mais intensos.

A análise destas bandas pode ser iniciada supondo a primeira rota de excitação via absorção a partir do estado fundamental singlete. Neste caso o estado final da transição pertence ao sistema de bandas D-X, bem conhecida em absorção, mas cujos estados superiores não estão ainda perfeitamente assinalados. Segundo esta abordagem, as bandas difusas e discretas encontradas abaixo de 370 nm necessariamente devem ocorrer entre estados singletes, porque, mesmo considerando a população térmica do estado fundamental, a energia máxima para a ocorrência de uma banda triplete reside em comprimentos de onda maiores que este. Por este motivo, as bandas difusas, com máximos em 375 e 369 nm, são atribuídas a emissões para regiões perto do limite de dissociação do estado $X^1\Sigma_g^+$.

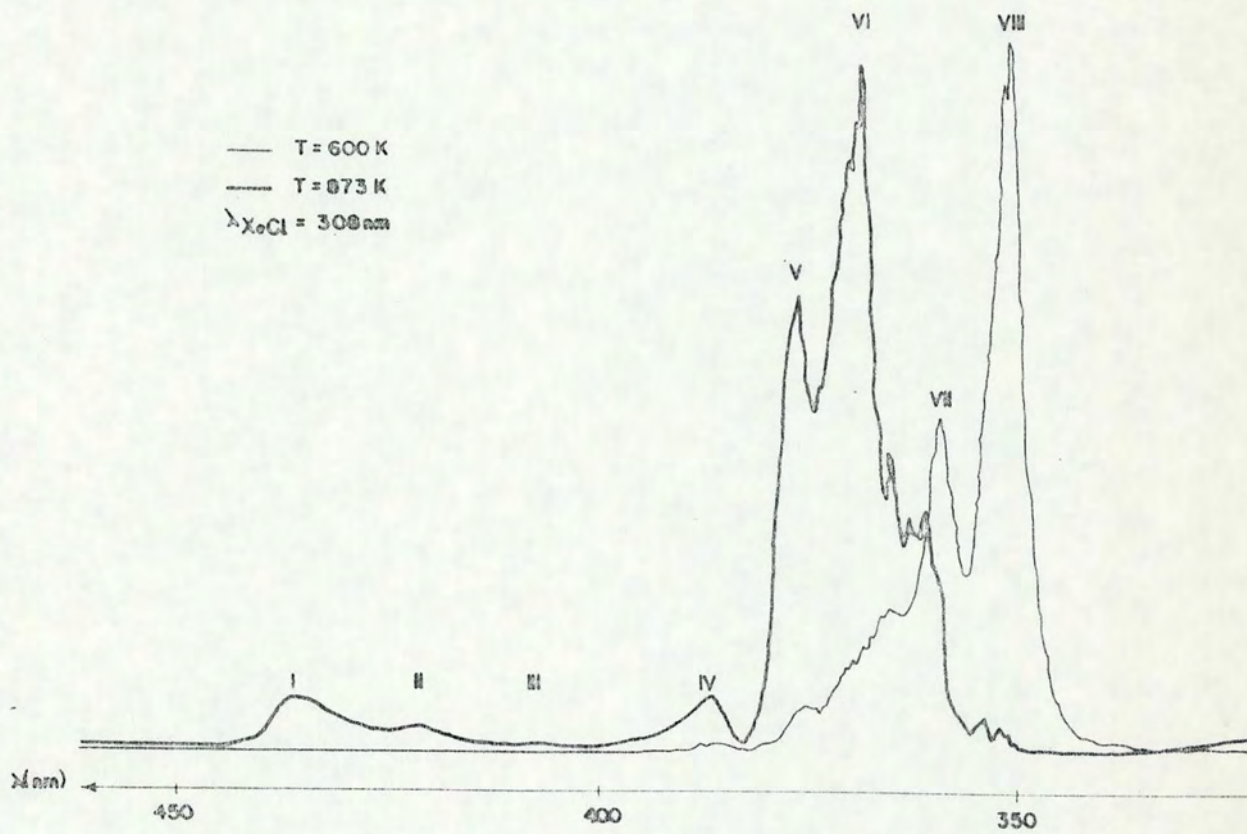


FIGURA 4.12 Espectro das bandas difusas violetas e ultravioletas do Na_2 excitado pelo laser de excímero (XeCl , 308nm). O espectro obtido a 600 K foi atenuado por um fator 50 em relação ao espectro medido a 873 K. O *heat-pipe-oven* funcionou crítico em ambos os casos.

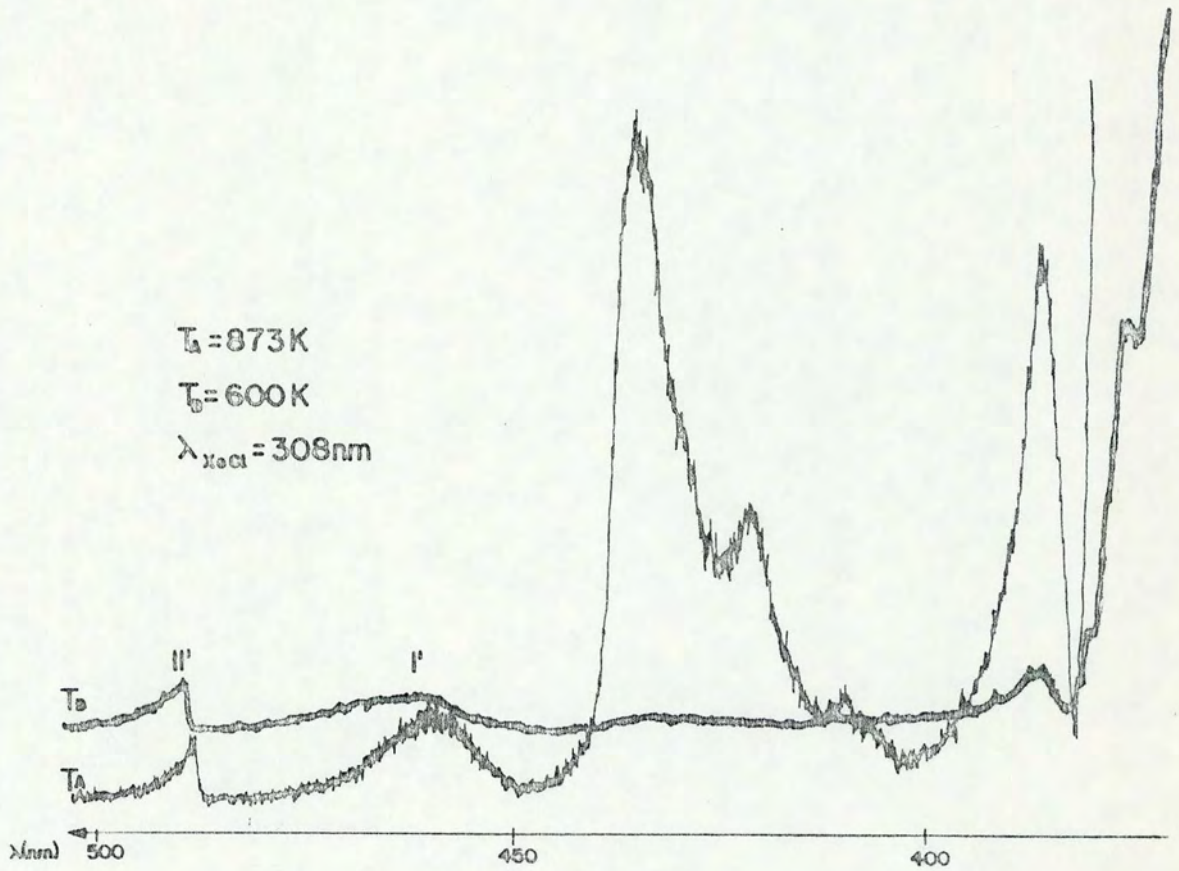


FIGURA 4.13 Espectro das bandas difusas violetas e ultravioletas obtidos com as mesmas condições experimentais aos da figura 4.12, mas com maior sensibilidade no sistema de detecção. O espectro obtido a 600 foi atenuado por um fator 20 em relação ao espectro obtido a 873 K.

Schlejen et al observaram, em emissão [1986] e em absorção [1987a] duas bandas, respectivamente em 366.5 nm e 379.5 nm, às quais assinalaram as transições $C(2)^1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$ e $3^1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$, respectivamente. Podemos supor que estas bandas estejam correlacionadas com às que observamos em 369 e 375 nm respectivamente. Schlejen et al [1986] previram, mas não observaram, um máximo em 353 nm, devido à transição $3^1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$, que possivelmente foi observada por nós neste experimento. Devido ao diferente comportamento frente a variação da temperatura, a nossa afirmação mais segura é que, as duas bandas em 352 e 360 nm pertencem a sistemas diferentes daqueles das duas bandas em 369 e 375 nm, que são certamente populados por mecanismos diferentes. Salientamos a diferença de intensidade entre os espectros obtidos em diferentes temperaturas. O espectro medido a temperatura mais baixa (600 K), na figura 4.12, foi atenuado por um fator 50 em relação ao espectro medido a 873 K.

Na Figura 4.13 é apresentado o intervalo espectral entre 370 e 500 nm, medido com menor atenuação, por um fator 50, para as mesmas duas temperaturas correspondentes aos espectros da Figura 4.12. Observamos em destaques os máximos respectivamente em 386, 410, 420 e 436nm. Os dois últimos máximos foram identificados por Pichler et al [1986] e Schlejen et al [1987a], como originários da transição

triplete $2^3\Pi_g^- - x^3\Sigma_g^+$. O máximo em 410 nm foi observado e identificado por Li e Field [1986 e 1987a] como originados da transição $4^3\Sigma_g^+ - x^3\Sigma_g^+$. Sobre o máximo em 386 nm não encontramos nenhuma menção na literatura. O seu perfil indica ser claramente uma banda difusa que, pela posição no espectro, deve pertencer a uma transição triplete. Dentre os estados tripletes, para os quais dispunhamos de curvas de energia potencial para simular o seu espectro de emissão, o único que produz um máximo nesta posição é o estado $5^3\Sigma_g^+$ ao emitir para o estado triplete de mais baixa energia. Esta previsão pode ser verificada nos espectros calculados para esta transição mostrados nas figuras 2.1 e 4.5. Um pico de absorção nesta transição também foi previsto por Schlejen et al [1987a], que também pode ser induzido através dos espectros mostrados na figura 2.1. O estado $5^3\Sigma_g^+$ tem o seu mínimo de energia localizado 34400 cm^{-1} acima do estado fundamental, portanto, uma excitação, direta ou indireta, a partir do estado fundamental não é possível. No entanto, a princípio é possível popular este estado por absorção direta na transição triplete a partir do estado $x^3\Sigma_g^+$, para níveis vibracionais próximo ao limite de dissociação do estado superior. Para uma identificação definitiva da transição responsável por essa banda são necessários cálculos baseados em melhores curvas de energia potencial e medidas experimentais mais detalhadas desta transição, provavelmente empregando uma técnica de espectroscopia de dois fótons.

Com respeito a variação da intensidade destes máximos com a temperatura, e portanto com a densidade do dímero sódio, observamos que as bandas em 436, 420 e 410nm crescem em intensidade, relativo a banda em 386nm, com o aumento da temperatura. Isto leva-nos a concluir que os mecanismos de excitação destas bandas são predominantemente induzidos por colisão, ao contrário da banda em 386 nm, cuja intensidade não varia tanto com a densidade do dímero. O contrário se verifica para as duas bandas de baixa intensidade, observadas respectivamente em 460 e 488 nm. A primeira é quase seguramente devido a transição singlete $2^3\Pi_g - x^3\Sigma_g^+$, a partir do mínimo do estado superior. Este máximo mostra claramente um carácter puramente difuso, sem nenhum sinal de estruturas discretas.

Por outro lado, sobre a estrutura que aparece isoladamente em 488 nm (I', II') e se repete com menor intensidade em 523 nm, não temos qualquer pista que explique a sua origem. Salientamos que além destes máximos nenhuma outra estrutura discreta do espectro de emissão foi observado em toda a região visível. Observamos que a intensidade relativa destes máximos decresce com a temperatura, o que pode significar que as respectivas transições são fortemente afetadas por colisão.

4.4 Conclusão

Neste trabalho, estudamos as bandas de emissão difusas, violetas e ultravioletas, do dímero de sódio. Estas bandas foram induzidas pelos laser de nitrogênio e excímero (XeCl, 308nm), em uma célula do tipo *heat-pipe oven*. A importância deste sistema de bandas reside no fato de resultarem de transições cujo estado inferior são dissociativos, o que sugere a possibilidade de se obter emissão estimulada nestas transições e portanto ação laser. Dentro desta perspectiva é importante o estudo da excitação destas bandas por estes dois tipos de laser, pois poderão constituir eficientes mecanismos de bombeamento ótico da emissão laser nestas bandas.

A célula tipo *heat pipe oven*, empregada neste experimento, possibilita a obtenção de uma coluna de vapor metálico, de extensão bem definida, com uma distribuição de temperatura e densidade atômica e molecular homogênea, facilmente controlável e determinável. Além disso, nesta célula o vapor metálico não entra em contato com as janelas de vidro da célula, evitando deste modo a sua contaminação.

A absorção do laser de nitrogênio (337 nm) e excímero (308 nm) depende fortemente da densidade do vapor e portanto da temperatura da célula. A absorção do laser de excímero pelo dímero de sódio é muito maior que a do laser de

nitrogênio nas mesmas condições. A 750 K o laser de excímero é atenuado em aproximadamente 94% de sua intensidade inicial, para uma coluna de vapor de 20 cm, enquanto o laser de nitrogênio é atenuado em cerca de 40% nas mesmas condições. O primeiro (308 nm) é absorvido pelo sistema de bandas D - X muito intensa em absorção mesmo a baixa temperatura. A radiação do laser de nitrogênio (337 nm), é absorvida pelo sistema de banda C - X, que em absorção torna-se intensa somente a temperaturas mais altas. Esta característica é consequência da distribuição dos fatores de Franck-Condon para estas transições.

No caso da excitação com o laser de excímero notamos que a maior parte da emissão, acima de 90%, localiza-se numa faixa espectral com comprimentos de onda entre 350 nm e 370 nm, para temperatura baixas e altas respectivamente. Isto significa necessariamente que estas bandas são devidas a transições singlete para níveis vibracionais próximos do limite de dissociação do estado fundamental.

As bandas correspondentes a transições tripletes são relativamente pouco intensas neste caso. Alguns atributos novos sobre estas bandas foram discutidos neste capítulo. Em especial a banda com máximo em 386 nm é bastante intrigante. Se descartamos a sua origem a partir de estados singletes, a única transição triplete que gera uma máximo nesta posição, de acordo com os espectros simulados por nós, tem como o estado superior o $5^3\Sigma_g^+$. Porém, o mínimo deste estado está

acima de 34400cm^{-1} , como calculados por Jeung [1987] e Masnou-Seeuws [1987], inacessível pela energia do laser de XeCl (308 nm) de 32468cm^{-1} , a partir do estado fundamental. No entanto, podemos considerar como um outro canal de excitação deste estado a absorção direta na transição triplete a partir do estado $x^3\Sigma_u^+$. Devido a forma das curvas de energia potencial podemos prever um máximo de absorção próximo a linha do laser, como podemos induzir a partir do espectro simulado, correspondente a esta transição mostrado na figura 2.1.

É impressionante no caso dos espectros excitados pelo laser de excímero, ao contrário daqueles excitados pelo laser de N_2 , o fato de não observarmos nenhuma das bandas de emissão discreta no visível, associadas a transições singlete para o estado fundametal. Por outro lado observamos algumas estruturas, bastante intensas, para comprimentos acima de 450 nm, às quais não podemos assinalar as transições correspondentes.

Quando excitamos o dímero de sódio com laser de nitrogênio observamos uma forte emissão no violeta, suficientemente intensa para ser observada com o olho humano sem auxílio de qualquer instrumento. Não podemos comparar a intensidade destas, com outras bandas no ultravioleta, pelo fato de não dispormos de filtros adequados, que bloqueando a linha do laser ainda permitisse observar estas bandas. A

banda com máximo em 452 nm foi definitivamente assinalada, por Pichler et al [1987], à transição singlete $2^1\Sigma_u^+ - X^1\Pi_u^+$. Com relação às outras bandas, o assinalamento sugerido como mais provável corresponde à transição triplete $2^3\Pi_g - X^3\Sigma_u^+$. A transição a partir do estado $3^3\Sigma_g^+$ para o mesmo estado final, também pode ser excitado pelo laser de nitrogênio com um máximo de emissão previsto na mesma região espectral (436 nm), porém o momento de transição dipolar, para as distâncias interatômicas correspondente, é consideravelmente menor que o da transição anterior, assim como existe a possibilidade deste estado possuir um cruzamento com um nível dissociativo. Portanto entendemos que a banda difusa com máximo em 436 nm é predominantemente originada da transição $2^3\Pi_g - X^3\Sigma_u^+$.

Como realização deste trabalho, pretendíamos estudar a viabilidade da utilização dos lasers ultravioleta de alta potência como fonte de excitação das bandas difusas, violetas e ultravioleta, do dímero de sódio, tendo em vista a possibilidade de utilização destas bandas como meio laser. Ainda que não tenhamos respondido à grande maioria das perguntas que se apresentavam, certamente avançamos consideravelmente nesta direção. Na análise dos espectros obtidos devemos expandir a simulação às transições entre estados singletes, principalmente aos de mais altas energia. Melhores curvas de energia potencial são necessárias, tanto para os estados singletes como para os tripletes. A

simulação dos espectros é um elemento fundamental na sua identificação. O assinalamento dos estados de mais alta energia no dímero de sódio às transições observadas, está apenas no início.

Experimentalmente, além da realização de um estudo mais detalhado destas bandas, variando-se a pressão e a temperatura, surge como seqüência natural deste trabalho a investigação de emissão estimuladas nestas bandas difusas. Isto pode ser alcançado, fazendo-se passar um laser sintonizável pelo meio excitado e medindo após o ganho ou perda deste sinal. Além disto, a observação da fluorescência perpendicular à incidência do laser em um *heat pipe* cruzado torna possível a observação da mesma sem a limitação da transmissão dos filtros.

Por fim este estudo pode ser extendido a outros sistemas semelhantes. Entre estes estão todas as possíveis combinações entre os metais alcalinos, homonucleares e heteronucleares. O candidato mais próximo a ser excitado pelo laser de nitrogênio, para observação de bandas difusas, é o dímero do potássio. As condições de excitação pela linha em 337 nm do laser, as condições experimentais para a obtenção do vapor do metal e a região espectral onde são esperados os espectros de emissão, são neste caso extremamente favoráveis.

REFERÊNCIAS

- BAHNS, J. T.; STWALLEY, W. C. *Appl. Phys. Lett.* **44**, 826.
1984
- BARROW; TRAVIS; WRIGHT *Nature* **187**, 141.
1960
- BARTELS, H. *Z. Physik* **73**, 203.
1932
- BOHDANSKY, J.; SCHINS, H. E. J. *J. Chem. Phys.* **71**, 215.
1967
- BONCH-BRUEVICH, A. M.; VARTANYAN, T. A.; KHROMOV, V. V.
1985 *Opt. Spectrosc.* **58**, 331.
- CARLSON, N. W.; KOWALSKI, F. V.; TEETS, R. E.; SCHAWLOW, A. L.
1979 *Opt. Commun.* **29**, 302.
- CARLSON, N. W.; TAYLOR, A. J.; JONES, K. M.; SCHAWLOW, A. L.
1981 *Phys. Rev. A* **4**, 822.
- CARROL, *Phys. Rev.* **52**, 822.
1937
- CHANG, *Chin. J. Phys.* **7**, 377.
1950
- COBB, S. H.; WOODWARD, R.; GOLE, J. L. *Chem. Phys. Lett.*
1988 **143**, 205.
- DENTRODER, W & STOCK *J. Mol. Spectrosc.* **55**, 476.
1975
- DINEV, S. G.; KOPRINKOV, I. G.; STEFANOV, I. L. *Opt.*
1984 *Commun.* **52**, 199.
- DINEV, S. G.; KOPRINKOV, I. G.; STEFANOV, I. L. *J. Phys. B:*
1986 *At. Mol. Phys.*, 2735.
- DINEV, S. G.; KOPRINKOV, I. G.; STEFANOV, I. L. *Rev. Roum*
1986 *Phys.* **31**, 889.
- FILLIPOVICZ, P.; MEYSTRE, P.; REMPE, G.; WALTHER, H. *Opt.*
1985 *Acta* **32**, 1105.
- GALLAS, J. A.; LEUCHS, G.; WALTHER, H.; FIGGER, H. *Adv.*
1984 *At. & Mol. Phys.* **20**, 413.
- HANNA, D. C.; YURATICH, M. A.; COTTER, D. *Nonlinear Optics*
1979 *of Free Atoms and Molecules*, Berlin, Springer Verlag.

- HEDGES, R. E. M.; DRUMMOND, D. L.; GALLAGHER, A. Phys.
1972 Rev. A 6, 1519.
- HENRIET, A. & MASNOU-SEEUWS, F. J. Phys. B: At. Mol. Phys.
1987 20, 671.
- HERZBERG, G. MOLECULAR SPECTRA and MOLECULAR STRUTURE ;
1955 I. Spectra of Diatomic Molecules. Princenton, D. Van
Nostrand Company, Inc.
- HUBER, K. P.; HERZBERG, G. MOLECULAR SPECTRA and MOLECULAR
1979 STRUTURE ; IV. Costants of Diatomic Molecules. New
York, Van Nostrand Reinhold Company
- HUENNEKENS, J.; SCHAEFER, S.; LIGARE, M.; HAPPEL, W. J. Chem
1984 Phys. 80, 4794.
- HUENNEKENS, J.; LOZA, A.; MASTERS, H. J. Chem. Phys.
1984 88, 3013.
- JABLONSKY, A. Phys. Rev. 68, 78.
1945
- JEUNG, B. J. Phys. B: At. Mol. Phys. 16, 289.
1983
- JEUNG, B. Phys. Rev. A-35, 24.
1987
- JEUNG, B.; ROSSY, P. J. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.
1988 21, 1443.
- KAMINSKY; HAWKINS; KULALSKY; SCHALOW, A. L. Phys. Rev. Lett.
1976 36, 671.
- KATO, H.; OTANI, M.; BABA, M. J. Chem. Phys. 89, 653.
1988
- KONOWALOW, D. D.; JULIENNE, P. S. J. Chem. Phys. 72, 11.
1980
- KONOWALOW, D. D.; ROSENKRANTZ, M. E.; OLSON, M. J. Chem.
1980 Phys. 72, 2612.
- KONOWALOW, D. D.; ROSENKRANTZ, M. E.; HOCHHAUSER, D. S.
1983 J. Mol. Spectrosc. 99, 321.
- KONOWALOW, D. D.; MILOSEVIC, S.; PICHLER, G. J. Mol.
1985 Spectrosc. 110, 256.
- KOPYSTYNSKA, A.; KOWALCZYK, P. Opt. Commun. 28, 78.
1977
- KOWALCZYK, P.; RADZEWIICZ, C.; LIENING, H. Chem. Phys. 102,

- 1986 377.
- KUNH, H. G. *Phil. Mag.* 18, 987.
1934
- KUSCH, P.; HESSEL; M. M. *J. Chem. Phys.* 63 , 4087.
1975
- LEVENSON, M. D. *Introduction to Nonlinear Laser Spectroscopy*, Academic Press.
1982
- LI LI; FIELD, R.W. *J. Phys. Chem.* 87 , 3020.
1983
- LI LI; RICE, S. F.; FIELD, R. W. *J. Mol. Spectrosc.*
1984 105 , 344.
- LI LI; RICE, S. F.; FIELD, R. W. *J. Chem. Phys.* 82 , 1178.
1985
- LI LI; FIELD, R. W. *J. Mol. Spectrosc.* 117 , 245.
1986
- LI, M.; WANG, C.; WANG, Y.; LI LI *J. Mol. Spectrosc.*
1987 123 , 161.
- LINHOLM, E. *Ark. Mat. Astr. Fys.* 32A, 17.
1945
- LISBOA, J. A.; Estudo de Transferência de Energia Rotacional
1988 no Estado $B^3\Pi(O^+u)$ da Molécula de Iodo por
absorção sequencial de dois fótons com retardo,
Porto Alegre, Tese de Doutorado, UFRGS.
- LORENTZ, H. A. *Proc. Amst. Acad.* 8, 591.
1906
- LUH, W.; SANDO, K. M.; STWALLEY, W.C. *Chem. Phys. Lett.*
1988 144 , 221.
- MARGENAU, H. *Phys. Rev.* 40, 387.
1932
- MARGENAU, H. *Phys. Rev.* 48, 755.
1935
- MARGENAU, H. *Phys. Rev.* 82, 156.
1956
- MILOSEVIC, S.; BEUC, R.; PICHLER, G. *Appl. Phys.* B-41 , 135.
1986
- MILOSEVIC, S. & PICHLER, G. *Z. Phys. D.* 1 , 223.
1986

- NIAY, P.; BERNAGE, P.; BOCQUET, H. *J. Mol. Spectrosc.*
1988 **128**, 502.
- PALLE, M.; MILOSEVIC, S.; VEZA, D.; PICHLER, G. *Opt. Commun.*
1986 **57**, 394.
- PARDO, A.; POYATTO, J. M. L.; ALONSO, J. I. F.; RICO, F. R.
1980 *Chem. Phys. Lett.* **69**, 396.
- PEARSE & SINHA *Nature* **160**, 159.
1947
- PICHLER, G.; MILOSEVIC, S.; VEZA, D.; BEUC, R. *J. Phys. B:*
1983a *At. Mol. Phys.* **16**, 4619.
- PICHLER, G.; MILOSEVIC, S.; VEZA, D.; VUKICEVIC, D. *J.*
1983b *Phys. B: At. Mol. Phys.* **16**, 4633.
- PICHLER, G.; BAHNS, J. T.; SANDO, K. M.; STWALLEY, W. C.;
1986 KONOLAW, D. D.; LI, L.; FIELD, R. W. *Chem. Phys.*
Lett. **129**, 425.
- RADZEWICZ, C.; KOWALCZYK, P.; KRASINSKI, J. *Z. Phys. A.*
1983 **314**, 293.
- RADZEWICZ, C.; KOWALCZYK, P.; KRASINSKI, J. *Opt. Commun.*
1983 **44**, 139.
- SHANDIN, S.; WELLEGEHAUSEN, B.; MA, Z. G. *Appl. Phys.*
1982 **B-29**, 195.
- SCHEINGRABER, H.; VIDAL, C. R. *Rev. Sci. Instrum.* **52**, 1010.
1981
- SCHLEJEN, J.; POST, J.; KORVING, J.; WOERDMAN, J. P. *Rev.*
1987 *Sci. Instrum.* **58**, 768.
- SCHLEJEN, J.; WOERDMAN, J. P.; GROOT, J. J. *J. Phys. B: At.*
1987a *Mol. Phys.* **20**, L369.
- SCHLEJEN, J.; JALINK, C. J.; KORVING, J.; WOERDMAN, J. P.;
1987b MULLER, W. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **20**, 2691.
- SHIMIZU, F.; SHIMIZU, K. *J. Chem. Phys.* **78**, 2798.
1983
- SOROKIN, P. P.; LANKARD, J. R. *J. Chem. Phys.* **55**, 3810.
1971
- SZUDY, J. & BAYLIS, W. E. *J. Quant. Spectrosc. Radiat.*
1975 *Transfer.* **15**, 641.
- TELLINGHUISEN, J.; PICHLER, G.; SNOW, W. L.; HILLARD, M. E.;

- 1980 EXTON, R. J. *Chem. Phys.* 50 , 313.
- VASILAKIS, A.; BHASKAR, N. D.; HAPPER, W. *J. Chem. Phys.*
1980 73 , 1490.
- VERGES, J.; EFFANTIN, C.; D'INCAN, J.; COOPER, D. L.;
1984 BARROW, R. F. *Phys. Rev. Lett.* 53 , 46.
- VERMA, K. K.; VU, T. H.; STWALLEY, W. C. *J. Mol. Spectrosc*
1982 91 , 325.
- VERMA, K. K.; BAHNS, J. T.; RAJAEI-RIZI, A. R.; STWALLEY, W.
1983 C. *J. Chem. Phys.* 78 , 3599.
- VEZA, D.; RUKAVINA, J.; VUJNOVIC, V.; FICHLER, G. *Opt.*
1980 *Commun.* 34 , 77.
- VEZA, D.; MILOSEVIC, S.; FICHLER, G. *Opt. Commun.* 56 , 172.
1985
- VIDAL, C. R.; COOPER, J. *J. Appl. Phys.* 40 , 3370.
1969
- VIDAL, C. R. *J. Appl. Phys.* 44 , 2225.
1973
- WALTHER, H. *Quantum Optics, Experimental Gravity and*
1983 *Measurement Theory*, Plenum. 293.
- WANG, Z. G.; WANG, Y. C.; MORGAN, G. P.; SCHAWLOW, A. L.
1984 *Opt. Commun.* 48 , 398.
- WANG, Z. G.; XIA, H. R.; MA, L. S.; LIN, Y. Q.; CHEN, I. S.
1985 *Appl. Phys.* B-37 , 233.
- WANG, Z. G.; QIN, L. J.; ZHANG, K. C.; CHENG, I. S. *Appl.*
1986 *Phys.* B-41 , 125.
- WANG, Z. G.; MA, L. A.; XIA, H. R.; ZHANG, K. C.; CHENG, I. S.
1986a *Opt. Commun* 58, 315.
- WANG, Z. G.; MA, H. R.; ZHANG, K. C.; CHENG, I. S. *Opt.*
1986 *Commun.* 58 , 315.
- WELLEGEHAUSEN, B. *IEEE J. Q. E.* QE-15 , 1108.
1979
- WELLEGEHAUSEN, B.; LUHS, W. *Appl. Phys. Lett.* 43 , 912.
1983
- WINANS, J. G. & STUECKELBERG, C. G. *Proc. Nat. Acad. Amer.* ,
1928 14 , 867.
- WOERDEMAN, J. P. *Chem. Phys. Lett.* 43 , 279.

1976

WOERDEMAN, J. P. *Opt. Commun.* 26 , 216.
1978

WOEDERMAN, J. P. & GROOT, J.J. *Chem. Phys. Lett.* 80 , 220.
1981

WOEDERMAN, J. P. & DE GROOT, J. J. *Chem. Phys. Lett.* 80,
1981 220.