

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA

DISTRIBUIÇÃO DA INTENSIDADE NO ESPECTRO
VIBRACIONAL DE MOLÉCULAS DIATÔMICAS:
COMPARAÇÃO TEÓRICA E EXPERIMENTAL NOS
SISTEMAS $N_2(2^+)$ e $N_2^+(1^-)$ *

Jason Alfredo Carlson Gallas

Dissertação realizada sob a orientação dos Doutores Hans Peter H. Grieneisen, Ricardo E. Francke e Bijoy P. Chakraborty e apresentada ao Instituto de Física da UFRGS em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

* Trabalho parcialmente financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e pela Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP).

Porto Alegre

1978

UFRGS
Instituto de Física
Biblioteca

Dedico o presente trabalho a meus pais

Wilma Esther Gallas e

Erich Daniel Gallas.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos Drs. Hans Peter H. Grieneisen, Ricardo E. Francke e Bijoy P. Chakraborty pelos ensinamentos transmitidos durante este trabalho: ao Dr. Hans Peter H. Grieneisen pela constante orientação e apoio, ao Dr. Ricardo E. Francke pelas discussões, por minha iniciação nas técnicas experimentais e pelo auxílio na redação deste trabalho, e ao Dr. Bijoy P. Chakraborty pela sugestão do problema teórico aqui tratado e pela iniciação na técnica de resolvê-lo;

aos colegas do grupo do laser Jorge A. Lisboa, Alexandre Lago, Silvio L. S. Cunha e Flávio Horowitz pelas inúmeras discussões e sugestões;

ao Dr. G. Bandyopadhyay do Argonne National Laboratory pelo envio de vários artigos inexistentes em nossa biblioteca.

Agradeço também

ao Prof. Celso S. Müller pelo interesse e pelas sugestões apresentadas;

a Joel Bellanca, Ivo Bello, Eri Bellanca e Nilo Martins pelos trabalhos na oficina mecânica; a Irai A. Carlotto pelos trabalhos em vidro;

a Francisco F. Schlabitiz pelo interesse e sugestões, a Flavio R. Volcato pelo eficiente atendimento no CPD;

ao CPD-UFRGS pelo tempo de máquina cedido;

ao colega Luiz Fernando Ziebell por sugestões e pelo auxílio na revisão deste trabalho;

a Zuleika Berto pela colaboração e ordenação das referências;

a Maria Cecilia do Amaral pela datilografia deste tra
balho e

a Cleto Tartarelli pelos desenhos.

Porto Alegre, 12 de junho de 1978.

Jason A. C. Gallas

Meu agradecimento especial a
Marcia Russman Gallas pela
compreensão e apoio.

SUMÁRIO

Este trabalho consiste num estudo de espectroscopia de moléculas diatômicas. Primeiramente, propomos um método de cálculo para as probabilidades de transição entre os estados eletrônicos de tais moléculas, visando a aplicação ao cálculo teórico de tempos de vida radiativos e intensidades espectrais. Em seguida, apresentamos resultados da observação da distribuição das intensidades espectrais resultantes das transições entre os estados $C^3\pi_u - B^3\pi_g$ do nitrogênio molecular, N_2 , e $B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$ do íon molecular N_2^+ . Apresentamos também uma comparação entre as intensidades espectrais calculadas e medidas, ambas, por nós e por vários autores.

Supondo o modelo de Morse-Pekeris para descrever a vibração e a interação entre vibração e rotação das moléculas, baseamos nosso método de cálculo das probabilidades de transição no emprego da técnica de expansão assintótica para resolver uma integral estratégica. O presente método permite que sejam calculadas as probabilidades de transição sem o emprego da usual aproximação empírica da centróide r .

Para a excitação das espécies moleculares estudadas experimentalmente neste trabalho usamos uma descarga elétrica em meio gasoso: contínua no caso do N_2 e pulsada no do íon N_2^+ . A distribuição vibracional do estado $B^2\Sigma_u^+$ do N_2^+ , excitado através da descarga elétrica pulsada, é bastante semelhante à obtida pelo processo usual de excitação, ou seja, descarga contínua em Hélio contendo traços de nitrogênio.

Os dados experimentais obtidos são usados para derivar-se a função momento de transição eletrônico e a temperatura vibracional efetiva. Nosso método de cálculo é aplicado para obtenção de fatores de Franck Condon e fatores de intensidade de banda, e para um cálculo teórico dos tempos de vida radiativos.

ABSTRACT

Spectroscopic properties of diatomic molecules are investigated. First a method for calculating transition probabilities between electronic states of such molecules is proposed. This method is applied to obtain theoretical values for the radiative lifetime and spectral intensities. Furthermore, observational results are presented concerning the distribution of the spectral intensity due to transitions between the $C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$ states of molecular nitrogen and $B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$ states of molecular ion N_2^+ . Also, the measured and calculated values for spectral intensities are compared with each other, as well as with values found in the literature.

A certain integral, the evaluation of which is crucial to derive theoretical values for transition probabilities, is solved by applying an asymptotic expansion technique. Hereby, the Morse-Pekeris model for the molecular vibration and vibration-rotation interaction is used. The proposed method allows calculation of transition probabilities without the usual empirical r -centroid approximation.

For the excitation of the molecular species experimentally studied in this work, a gaseous electrical discharge is used: DC in the N_2 case and pulsed for the N_2^+ ion. The vibrational distribution of the $N_2^+ B^2\Sigma_u^+$ state, excited by pulsed electrical discharge, is quite similar to the one produced by the usual excitation process, i.e., by DC electric discharge through helium with nitrogen traces.

The obtained experimental data are used to calculate the electronic transition moment function and the effective vibrational temperature. We apply our calculational method to derive the Franck-Condon factors, band strength factors and to calculate the radiative lifetime.

Í N D I C E

	Pág.
I - INTRODUÇÃO	1
II - A MOLÉCULA DIATÔMICA	
II.1 - Introdução	8
II.2 - A aproximação de Born-Oppenheimer	9
II.3 - Vibração e Rotação Molecular	15
II.4 - O Oscilador de Morse-Pekeris	17
III - DISTRIBUIÇÃO DE INTENSIDADE NO ESPECTRO DAS MOLÉCULAS DIATÔMICAS	
III.1 - Introdução	22
III.2 - Intensidade Espectral: Coeficiente A de Einstein	23
III.3 - O Cálculo Aproximado da Intensidade: Fatores de Franck Condon	33
III.4 - Sobre o Uso dos Potenciais de Morse e RKR no Cálculo de Fatores de Franck Condon	36
III.5 - O Cálculo Exato da Intensidade: Fatores de Intensidade de Banda	
a) A Centróide r	39
b) A Expansão Assintótica	41
IV - ARRANJO EXPERIMENTAL PARA MEDIDA DA DISTRIBUIÇÃO DA INTENSIDADE ESPECTRAL	
IV.1 - Introdução	47
IV.2 - Eletrônica da Descarga Elétrica	48
IV.3 - A Célula de Descarga Elétrica e o Sistema de Vácuo e Gás	52

IV.4 - Óptica e Eletrônica de Detecção	54
IV.5 - Calibração do Equipamento	57
V - RESULTADOS E INTERPRETAÇÃO	64
VI - CONCLUSÕES	93
APÊNDICE A - DETALHES MATEMÁTICOS	
1. A Integral	96
2. A Equação Transcendental	101
APÊNDICE B - DESCRIÇÃO DO PROGRAMA BSF	104
REFERÊNCIAS	122

I - INTRODUÇÃO

O estudo do espectro molecular é um dos meios mais eficientes de se obter informações sobre a estrutura molecular. Os vários níveis discretos de energia de uma molécula podem ser derivados diretamente do espectro. A partir destes níveis, podemos obter informação detalhada sobre o movimento dos elétrons e sobre a vibração e rotação dos núcleos na molécula. O estudo dos movimentos eletrônicos originou a compreensão da valência química enquanto que a obtenção das frequências de vibração e rotação permitiu calcular com grande precisão a geometria e as forças entre os átomos na molécula.

O espectro molecular, além de fornecer informações sobre a molécula em si, nos permite também conhecer várias propriedades físicas e químicas do meio em que elas se encontram e, em muitas circunstâncias, permite-nos predizer estas propriedades. De particular importância é o fato que o estudo do espectro molecular levou à descoberta de novas moléculas, desconhecidas da química tradicional, por serem instáveis quimicamente ou de vida muito curta.

As investigações do espectro das moléculas diatômicas têm também grande importância no estudo dos núcleos atômicos: certas propriedades nucleares influenciam este espectro de maneira característica e podem, portanto, ser determinadas a partir dele; isótopos raros podem ser também detectados deste modo.

As aplicações importantes da espectroscopia molecular acima mencionadas já são relativamente standard, isto é, bem co

nhecidas. Recentemente a espectroscopia molecular tem proporcionado notáveis progressos principalmente em dois campos: astrofísica e física de lasers. No caso da astrofísica, não somente a presença de várias moléculas em estrelas, planetas, cometas, atmosfera superior e no espaço interestelar pode ser detectada através do espectro como também, através de estudos mais detalhados, condições físicas destes meios podem ser obtidas. Em particular, o conhecimento das condições da atmosfera superior terrestre é de bastante interesse para a operação de veículos espaciais, por exemplo, nos casos de reentrada na atmosfera [AN72]. No caso do laser, o envolvimento é ainda mais interessante: por suas características especiais o laser está bastante próximo da fonte ideal de luz monocromática desejável para aplicação em espectroscopia. Este fato permite-nos utilizá-lo em experiências bastante limpas, tais como as de bombeamento óptico de um determinado nível energético para medida do tempo de vida de estados excitados, momento de transição eletrônica e probabilidade de transição. Estes dados por sua vez são muito úteis para o conhecimento de meios laser mais eficazes, com vistas à separação de isótopos e monitoração da poluição atmosférica. Como um exemplo particular, a pesquisa relacionada com o desenvolvimento e o uso de lasers moleculares motivou Suchard [Su75a,b] e Suchard e Melzer [SM76] a fazerem uma extensa pesquisa na literatura sobre a extensão e qualidade dos dados disponíveis sobre análises espectrais, vibracionais e rotacionais, probabilidades de transição, energias de dissociação e dados da cinética química, para 264 moléculas heteronucleares e 102 homonucleares.

Hoje em dia, a espectroscopia avança preponderantemente através de: (a) medidas de comprimento de onda, ou seja, dos níveis de energia, a partir dos quais geram-se as constantes moleculares e (b) estudos de intensidade das linhas espectrais, a partir de onde obtêm-se dados sobre as probabilidades de transição e as condições físico-químicas da fonte luminosa ou camada de absorção. A ênfase preponderante nas medidas de comprimento de onda é devida em grande parte ao fato de que elas dão com enorme precisão valores para as constantes estruturais dos átomos e moléculas, contra as quais modelos teóricos podem ser testados. Apesar dos constantes progressos técnicos, a precisão na medida das intensidades espectrais não pode ainda ser comparada nem de longe com a precisão possível nas medidas de comprimento de onda. Entretanto, o grande potencial para diagnósticos através dos resultados de estudos da intensidade espectral tem assegurado um contínuo interesse neste tipo de estudo.

Quando comparada ao caso atômico, a situação do espectro molecular mostra-se bastante complicada, tanto para medidas de comprimento de onda como para medidas de intensidade. Isto deve-se em parte ao fato que o grande número de linhas emitido e absorvido num sistema depende de um modo bastante sensível das condições da fonte (por exemplo, da temperatura), por causa da pequena separação entre os níveis de energia moleculares. Apesar de muito estudo ter sido feito sobre o rico espectro molecular, de maneira alguma todas as linhas das bandas moleculares já foram identificadas ou analisadas: como mostrado por Grinfeld [Gr62] das possíveis 5000 espécies de moléculas diatômicas, 400 já foram es

pectroscopicamente examinadas de algum modo. Destas, 15% já tiveram suas estruturas rotacionais analisadas com confiabilidade variável e 30% já, nas mesmas condições, foram vibracionalmente estudadas. Esta situação não evoluiu muito desde então [Ni77].

A pesquisa das intensidades no espectro molecular tem duas componentes principais: (a) medidas experimentais de intensidade em emissão ou absorção, e (b) estudos teóricos, incluindo cálculos "ab initio", dos potenciais moleculares, funções de onda e quantidades derivadas, tais como fatores de intensidade de banda, fatores de Hönl-London, momentos de transição eletrônicos e tempo de vida. Dados sobre as probabilidades de transição óptica em sistemas moleculares, tais como fatores de intensidade de banda e fatores de Franck Condon, têm tido recentemente grande importância em conexão com muitos problemas em ciência e tecnologia. Por exemplo, tais dados são essenciais para cálculos do poder de emissão e absorção de plasmas formados, por exemplo, durante descargas elétricas em gases (em lâmpadas) e em instalações de confinamento magnético de plasmas (Tokamaks, θ -pinches, etc) [KKKP74].

No presente trabalho dedicamo-nos ao estudo das intensidades espectrais em moléculas diatômicas. Primeiramente propomos um método analítico para o cálculo das probabilidades de transição como alternativa para o processo empírico aproximado usado atualmente. Este método está demonstrado no Capítulo III e em [GGC78] e apresentado no Apêndice B sob a forma de um programa em linguagem ALGOL para o computador B-6700. Em seguida descrevemos um experimento por nós realizado para obtenção das intensidades experimentais. Finalmente, apresentamos a comparação entre os resultados

experimentais e teóricos, cujo relacionamento nos fornece quantidades de interesse, tais como o momento de transição eletrônico, probabilidade de transição, tempo de vida dos estados excitados e outros.

As moléculas diatômicas estudadas por nós são o nitrogênio molecular N_2 e o íon molecular N_2^+ , cujos estados excitados são gerados através de descarga elétrica. Estas espécies foram escolhidas tendo em vista sua fácil e barata obtenção e por terem grande importância nos fenômenos atmosféricos, e ainda por serem um meio Laser muito eficiente. Os níveis de energia destas duas espécies moleculares são apresentados na Figura I.1. As duas transições eletrônicas estudadas foram $N_2(C\ ^3\pi_u \rightarrow B\ ^3\pi_g)$, que resulta nas bandas do segundo sistema positivo, $N_2(2^+)$, e a transição $N_2^+(B\ ^2\Sigma_u^+ \rightarrow X\ ^2\Sigma_g^+)$ que dá as bandas do primeiro sistema negativo, $N_2^+(1^-)$. Ambos os tempos de vida dos estados superiores envolvidos, $C\ ^3\pi_u$ e $B\ ^2\Sigma_u^+$, são menores que 10^{-7} segundos [OG76]. Isto significa que a baixas pressões é improvável que as moléculas colidam com outras antes de fazerem as transições radiativas, ou seja, elas se comportam como se estivessem livres no espaço. Em particular, no caso de descargas elétricas contínuas, existe um equilíbrio dinâmico no sistema, de modo que as taxas de decaimento podem ser comparadas com as taxas de excitação calculadas para os estados superiores a baixas pressões.

Os principais processos pelos quais os estados superiores são excitados envolvem a colisão de elétrons com moléculas de nitrogênio no estado fundamental $X\ ^1\Sigma_g^+$. Os outros processos envolvidos são minoritários e podem ser encontrados, junto com com

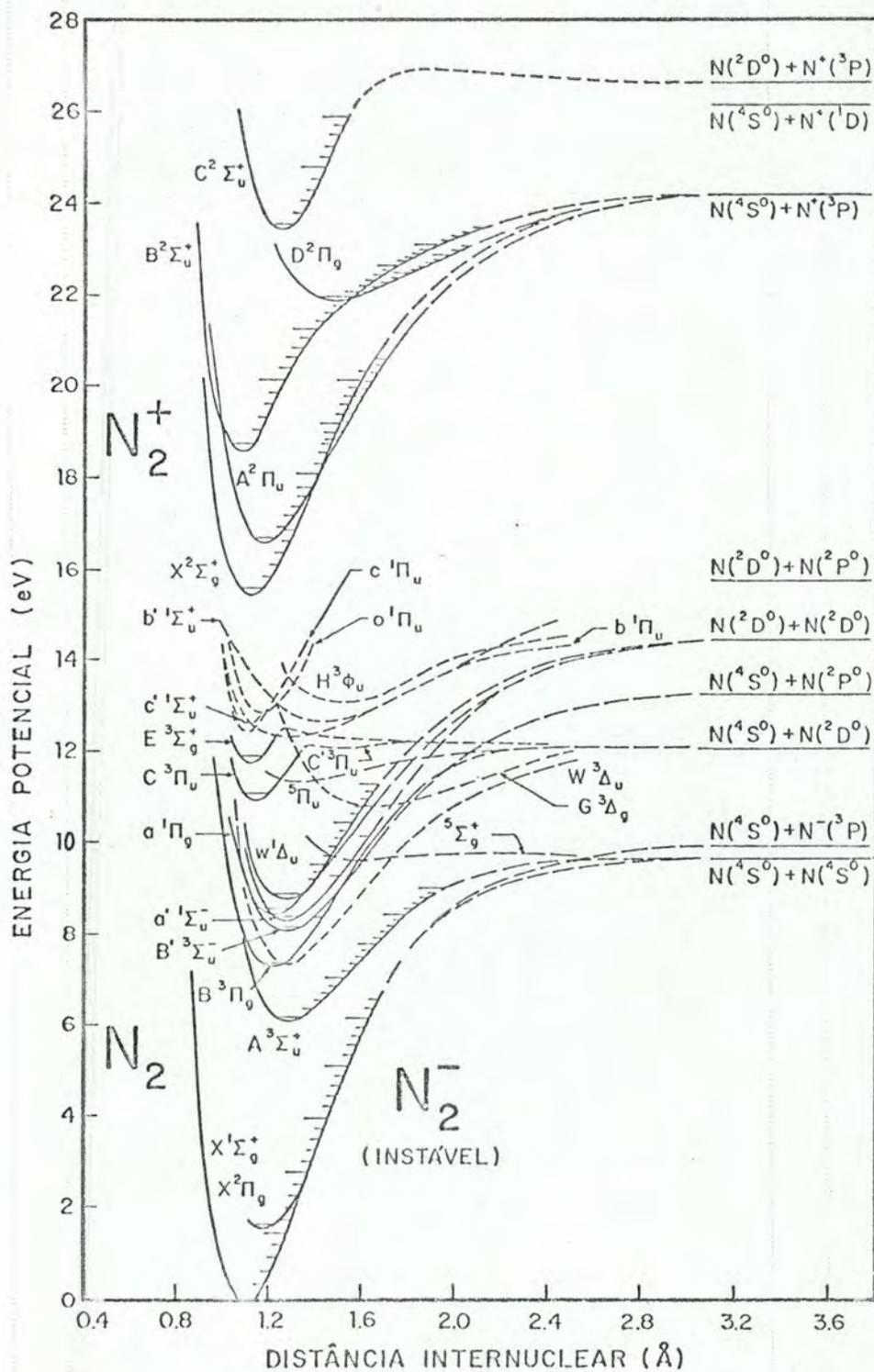


FIGURA I.1 - Estados eletrônicos do nitrogênio molecular e dos íons N_2^+ e N_2^- . [LP77], [Lo78].

parações convenientes, em [Ba49] e [Ge76].

O plano geral da apresentação do nosso trabalho é o seguinte: no Capítulo II apresentamos a molécula diatômica: descrevemos a aproximação básica que nos permite separar os movimentos eletrônicos e nucleares e calculamos as funções de onda que descrevem a rotação da molécula. No Capítulo III calculamos as funções de onda que descrevem os movimentos de vibração nuclear e com elas estabelecemos a formula teórica para a intensidade de linha espectral em emissão. Neste capítulo, comentamos ainda os vários processos aproximados para o cálculo teórico das intensidades de linha e apresentamos o método proposto por nós. O Capítulo IV seguinte é dedicado à descrição dos equipamentos que usamos para a medida das intensidades espectrais nos sistemas $N_2(2^+)$ e $N_2^+(1^-)$. Finalmente, no Capítulo V apresentamos os resultados, com parações e interpretações.

Antes de concluir esta introdução gostaríamos de mencionar que J. Costa Ribeiro, falando sobre a física no nosso país em "A História da Ciência no Brasil" [Az55], afirma que um grande impulso à física experimental foi dado por Henrique Morize com sua pioneira tese de concurso, apresentada na Escola Politécnica do Rio de Janeiro, em 1898, e que versava sobre "Descarga elétrica nos gases rarefeitos". Este era, segundo Costa Ribeiro, "um assunto atualíssimo na época de Morize". Oitenta anos depois o estudo dos fenômenos resultantes da passagem de corrente elétrica em gases rarefeitos continua atual, dando-nos informações importantes sobre os gases nestas condições, tais como temperatura vibracional efetiva e emissividade espectral.

II - A MOLÉCULA DIATÔMICA.

II.1 - Introdução

Das espécies moleculares a mais simples de todas é a molécula diatômica. Conseqüentemente, é a que de modo mais completo pode ser investigada teórica [Mi72] e experimentalmente [He50]. Ela foi a primeira molécula cujo espectro foi explicado pela mecânica quântica. Este espectro, bastante diferente do caso atômico, apresenta suas linhas agrupadas em bandas, isto é, uma seqüência de linhas separadas regularmente, cuja intensidade varia de forma regular a partir de um máximo. Também observa-se que as bandas aparecem em grupos que seguem um ao outro em intervalos aproximadamente iguais, sendo então chamadas de progressões. De acordo com a mecânica quântica as linhas originam-se de transições entre os diferentes níveis de energia da molécula. Portanto, o estudo detalhado do espectro de uma molécula diatômica permite conhecer com muita exatidão estes níveis de energia. Sabe-se que a cada nível de energia corresponde um estado particular de movimento dos elétrons e do núcleo. Por exemplo, uma banda resulta de transições nas quais somente o estado de rotação da molécula muda.

O estudo do espectro das moléculas diatômicas permitiu conhecer com grande exatidão a geometria e as forças que mantêm unidos os componentes da molécula. Além disso, o estudo do espectro permitiu conhecer novas moléculas que na química tradicional não eram conhecidas por serem quimicamente instáveis ou de vida muito curta: alguns exemplos são CH, C₂, OH e He₂.

De um ponto de vista teórico, a relativa simplicidade do espectro de uma molécula diatômica, quando comparado ao de uma poliatômica, foi usada para testar numerosos modelos aproximados de peculiaridades moleculares, tais como o rotor rígido, para explicar os estados rotacionais [Ko69], o potencial de Morse, para tratar os estados de movimento do núcleo [TS55], etc. Mais recentemente cálculos "ab initio" feitos em computadores de grande porte foram realizados [Co76] para investigar o Hélio. Encontrou-se uma boa concordância entre os dados experimentais e os cálculos. Novas técnicas experimentais permitem-nos conhecer o espectro com exatidão sem precedentes [HCKE75].

Neste capítulo faremos uma revisão dos resultados mais relevantes para explicar a intensidade das linhas entre diferentes bandas de uma progressão. Como introdução a este estudo revisaremos brevemente a aproximação básica utilizada no estudo de moléculas, ou seja, a aproximação de Born-Oppenheimer.

II.2 - A aproximação de Born-Oppenheimer

Basicamente, numa molécula diatômica a força de repulsão entre os dois núcleos pode ser balanceada pela força de atração com os elétrons. Isto se obtém quando a densidade de elétrons é grande entre os dois núcleos, sendo estes fortemente atraídos para os elétrons. O balanço entre esta atração e a repulsão nuclear estabelece uma posição de equilíbrio para os dois núcleos. Deste modo os níveis de energia rotacional da molécula resultam

nicos. Isto é, cada estado eletrônico apresenta um desdobramento de acordo com a magnitude do spin. O termo $V_{\text{spin-spin}}$ é a interação dos spins dos elétrons entre si. Esta contribuição ao Hamiltoniano (II.2) produz a separação entre estados singletes e tripletes, dupletes e quadrupletes, etc. Os últimos três termos representam interações entre o spin do núcleo e os elétrons. Estas interações produzem um desdobramento das linhas chamado de *estrutura hiperfina* [TS55]; constituem um termo muito pequeno no Hamiltoniano (II.2).

O próximo passo na obtenção dos níveis de energia da molécula diatômica é substituir-se as energias cinéticas T_e e T_N pelos seus respectivos operadores

$$T_e = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \quad (\text{II.3})$$

e

$$T_N = - \sum_j \frac{\hbar^2}{2M_j} \nabla_j^2 \quad (\text{II.4})$$

onde m e M_j são a massa do elétron e do núcleo j respectivamente. A equação de Schrödinger (II.1) se transforma então em

$$- \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \phi(r_i, R_j, \lambda) - \sum_j \frac{\hbar^2}{2M_j} \nabla_j^2 \phi(r_i, R_j, \lambda) + V(r_i, R_j, \lambda) \phi(r_i, R_j, \lambda) = E \phi(r_i, R_j, \lambda) \quad (\text{II.5})$$

As coordenadas dos elétrons e dos núcleos são chamadas coletiva-

mente r_i e R_j , respectivamente; a letra λ representa as variáveis do spin nuclear e eletrônico.

É possível obter-se uma grande simplificação da equação (II.5) notando que a energia cinética dos núcleos é menor que a dos elétrons em certas circunstâncias. Para ver isto, considere mos um elétron girando em torno de um núcleo de massa M numa órbita circular de raio r . Neste caso pode-se mostrar [Da65] que a energia cinética do núcleo é só m/M da energia cinética do elétron. Para uma molécula diatômica, além de um termo semelhante, temos ainda a contribuição da energia cinética de vibração dos núcleos. Geralmente, a equação (II.5) é resolvida considerando-se o termo T_N como uma perturbação pequena, sendo este passo conhecido como a aproximação de Born-Oppenheimer ou aproximação adiabática. É interessante notar entretanto que esta aproximação somente é válida para baixos níveis vibracionais, uma vez que para v grande T_N pode até ser maior que a contribuição eletrônica.

Como uma primeira aproximação desprezemos T_N completamente; então, a equação (II.5) se transforma em

$$-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \phi_k(r_i, R_j, \lambda) + V(r_i, R_j, \lambda) \phi_k(r_i, R_j, \lambda) = U_k(R_j) \phi_k(r_i, R_j, \lambda) \quad (\text{II.6})$$

Nesta equação, que representa o movimento dos elétrons em relação a dois núcleos fixos, as funções de onda ϕ_k só dependem parametricamente das coordenadas nucleares R_j . Portanto, para cada posição dos núcleos, $U_k(R_j)$ é obtido como um autovalor da equação (II.6). As funções de onda ϕ_k , obtidas resolvendo-se a equação (II.6), formam um conjunto completo de funções [Ba73] que podem ser usadas

para representar qualquer outra função, em particular a solução da equação (II.5)

$$\phi(r_i, R_j, \lambda) = \sum_k \phi_k(r_i, R_j, \lambda) \psi_k(R_j) \quad (II.7)$$

Nesta equação, k representa um dos estados eletrônicos da molécula. Podemos então encontrar o estado de movimento nuclear considerando $U_k(R_j)$ como um potencial molecular e usá-lo para achar a função de onda nuclear, isto é, os coeficientes $\psi_k(R_j)$. Portanto, o problema agora reduz-se a encontrar os coeficientes $\psi_k(R_j)$. Isto pode ser feito substituindo-se a equação (II.7) na equação (II.5)

$$-\sum_{k,i} \frac{\hbar^2}{2m} \psi_k(R_j) \nabla_i^2 \phi_k(r_i, R_j, \lambda) - \sum_{k,j} \frac{\hbar^2}{2M_j} \nabla_j^2 [\phi_k(r_i, R_j, \lambda) \psi_k(R_j)] + \sum_k V(r_i, R_j, \lambda) \phi_k(r_i, R_j, \lambda) \psi_k(R_j) = \sum_k E \phi_k(r_i, R_j, \lambda) \psi_k(R_j) \quad (II.8)$$

A equação (II.6) pode ser usada para simplificar a equação (II.8)

$$\sum_k U_k(R_j) \phi_k(r_i, R_j, \lambda) \psi_k(R_j) - \sum_{k,j} \frac{\hbar^2}{2M_j} \left\{ \left[\nabla_j^2 \phi_k(r_i, R_j, \lambda) \right] \psi_k(R_j) + \phi_k(r_i, R_j, \lambda) \nabla_j^2 \psi_k(R_j) + 2 \nabla_j \phi_k(r_i, R_j, \lambda) \cdot \nabla_j \psi_k(R_j) \right\} = \sum_k E \phi_k(r_i, R_j, \lambda) \psi_k(R_j) \quad (II.9)$$

Em seguida multiplicamos a equação (II.9) por $\phi_\ell(r_i, R_j, \lambda) d\tau_e$, onde $d\tau_e$ é o elemento de volume no espaço das coordenadas eletrônicas. Isto permite-nos usar a condição de ortogonalidade das fun-

ções de onda $\phi_\ell(r_i, R_j, \lambda)$. Assim obtemos

$$\begin{aligned}
 U_\ell(R_j) \Psi_\ell(R_j) - \sum_j \frac{\hbar^2}{2M_j} \nabla_j^2 \Psi_\ell(R_j) = E \Psi_\ell(R_j) + \\
 \sum_{k,j} \frac{\hbar^2}{2M_j} \Psi_k(R_j) \int \phi_\ell(r_i, R_j, \lambda) \nabla_j^2 \phi_k(r_i, R_j, \lambda) d\tau_e + \\
 \sum_{k,j} \frac{2\hbar^2}{2M_j} \nabla_j \Psi_k(R_j) \cdot \int \phi_\ell(r_i, R_j, \lambda) \nabla_j \phi_k(r_i, R_j, \lambda) d\tau_e \quad (\text{II.10})
 \end{aligned}$$

Pode-se mostrar [Ba73] que quando a energia cinética dos núcleos é pequena os dois últimos termos da equação (II.10) são desprezíveis. Então ela se reduz a

$$U_\ell(R_j) \Psi_\ell(R_j) - \sum_j \frac{\hbar^2}{2M_j} \nabla_j^2 \Psi_\ell(R_j) = E \Psi_\ell(R_j) \quad (\text{II.11})$$

onde

$$\nabla_j^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_j^2} \quad j = 1, 2$$

e x_j , y_j e z_j são as coordenadas Cartesianas do j -ésimo núcleo relativas a eixos fixos no espaço. Escrevendo explicitamente a soma na equação (II.11) e esquecendo os subíndices obtemos

$$\frac{\hbar^2}{2M_1} \nabla_1^2 \Psi + \frac{\hbar^2}{2M_2} \nabla_2^2 \Psi + [E - U(R)] \Psi = 0 \quad (\text{II.12})$$

Portanto, para se conhecer os níveis de energia e as autofunções de uma molécula diatômica precisamos basicamente resolver dois problemas: 1) resolver a equação (II.6) obtendo-se então

as funções de onda eletrônicas e o potencial molecular $U(R)$ e 2) resolver a equação (II.12) para conhecer o movimento nuclear sob a ação do potencial molecular $U(R)$.

II.3 - Vibração e Rotação Molecular

Para se tratar da vibração e da rotação molecular é bastante conveniente substituir o modelo de dois centros (núcleos) por um modelo de centro simples através de uma substituição de variável[†]. Os dois núcleos, de massa M_1 e M_2 , separados por uma distância r , oscilando em torno de uma posição de equilíbrio r_e e girando como um haltere em torno de um eixo que passa pelo seu centro de massa, são substituídos por uma massa reduzida $\mu = M_1 M_2 / (M_1 + M_2)$, separada do centro de força por uma distância r . O rotor de massa μ tem a mesma velocidade angular que o haltere e o oscilador de massa μ oscila com a mesma frequência que a molécula.

Para este modelo a equação (II.12) fica

$$\nabla^2 \psi_n + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - U(r)] \psi_n = 0 \quad (\text{II.13})$$

Esta equação pode ser resolvida para uma série de modelos moleculares de crescente complexidade e, conseqüentemente, de crescente

[†] Para forças centrais o problema de dois corpos, de massas M_1 e M_2 , pode ser substituído por um problema efetivo de um corpo de massa reduzida $\mu = M_1 M_2 / (M_1 + M_2)$ [Me70].

realismo, tais como: (a) o rotor rígido ($r = \text{constante}$), (b) o os cilador sem rotação, (c) o oscilador com rotação; finalmente o mo delo deve ser suplementado pelo "efeito volante" (flywheel effect) [He50] devido à rotação dos elétrons em torno do eixo molecular, o que dá origem ao (d) pião simétrico. Este último modelo, entretan to, é útil para se estudar as rotações moleculares e não vai ser tratado neste trabalho.

Como o potencial molecular $U(r)$ é somente função da distância internuclear r , a equação (II.13), que representa os mo vimentos nucleares, pode ser separada de modo usual como

$$\Psi_n = \frac{\Psi(r)}{r} \Psi(\theta, \phi) = \frac{\Psi(r)}{r} \Theta(\theta) \Phi(\phi) \quad (\text{II.14})$$

onde a dependência angular é conhecida. A equação em ϕ é

$$\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} + M^2\Phi = 0 \quad (\text{II.15})$$

cuja solução é

$$\Phi_M(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(iM\phi) \quad (\text{II.16})$$

M é chamado de número quântico magnético. A equação $\Theta(\theta)$ é a mesma do rotor rígido:

$$\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \frac{M^2}{\sin^2\theta} \Theta + J(J+1)\Theta = 0 \quad (\text{II.17})$$

onde

$$\Theta_{JM}(\theta) = \left[\frac{(2J+1)(J-|M|)!}{2(J+|M|)!} \right]^{1/2} P_J^{|M|}(\cos\theta) \quad (\text{II.18})$$

e onde J é um inteiro positivo e M é um inteiro tal que $|M| \leq J$. O número quântico J é o que descreve o estado de rotação dos núcleos ao redor de um eixo que passa pelo seu centro de massa. O momento angular de rotação no nível J é $\sqrt{J(J+1)}\hbar$ e sua componente numa dada direção é $M\hbar$. Na equação (II.18), $P_J^{|M|}(\cos\theta)$ é a função associada de Legendre [MOS66]. Como equação radial temos

$$\frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[E - U(r) - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{J(J+1)}{r^2} \right] \psi = 0 \quad (\text{II.19})$$

onde o termo $J(J+1)\hbar^2/(2\mu r^2)$ é a energia potencial associada com a força centrífuga devida ao momento angular de rotação $\sqrt{J(J+1)}\hbar$.

Portanto, em vez da equação (II.12), precisamos somente resolver a equação (II.19).

II.4 - O Oscilador de Morse-Pekeris

Vamos agora brevemente revisar os resultados da solução da equação (II.19) para um oscilador de Morse, isto é, para o potencial molecular

$$U(r) = T_e + D \{1 - \exp[-a(r-r_e)]\}^2 \quad (\text{II.20})$$

onde T_e é o valor da curva de potencial na distância internuclear de equilíbrio r_e , D é a energia de dissociação referida a este

equilíbrio e a é uma constante característica do estado eletrônico em questão. Morse [Mo29] e Pekeris [Pe34] resolveram esta equação para os casos sem rotação ($J = 0$) e com rotação, respectivamente. As funções de onda são bastante complicadas e vão ser tratadas mais adiante. Por ora, vamos somente revisar[†] os níveis de energia (isto é, os números de onda) que neste caso são dados aproximadamente por [TS55].

$$E_{vJ} \approx hc \left[w_e (v+1/2) - w_e x_e (v+1/2)^2 + B_v J(J+1) - D_e J^2 (J+1)^2 \right] \quad (\text{II.21})$$

Nesta equação o primeiro termo, $w_e (v+1/2)$, dá os níveis de energia igualmente espaçados de um oscilador harmônico simples (sem rotação). O segundo termo, $w_e x_e (v+1/2)^2$, é a correção anarmônica do primeiro termo. $B_v J(J+1)$ é a energia do rotor rígido (no nível de energia v) e o último termo, $D_e J^2 (J+1)^2$, é a distorção centrífuga do rotor rígido.

O relacionamento entre as constantes vibracionais e os parâmetros da função de Morse (II.20) é o seguinte:

$$D = \frac{w_e^2}{4w_e x_e} \quad (\text{II.22})$$

$$a = \left[\frac{4\pi c \mu}{h} w_e x_e \right]^{1/2} \quad (\text{II.23})$$

Para os termos rotacionais

[†] Maiores detalhes podem ser encontrados em [PW35] e [TS55].

$$B_v = B_e - \alpha_e (v+1/2) \quad (\text{II.24})$$

onde

$$B_e = \frac{h}{4\pi c \mu r_e^2} \quad (\text{II.25})$$

$$\alpha_e = \frac{6\sqrt{w_e x_e B_e^3}}{w_e} - \frac{6B_e^2}{w_e} \quad (\text{II.26})$$

Nas equações (II.24) e (II.25), B_e é na realidade uma medida do momento de inércia μr_e^2 da molécula em r_e , e B_v é uma medida do momento de inércia efetivo no nível vibracional v . O termo $\alpha_e (v+1/2)$ é o que leva em consideração a variação do momento de inércia da molécula, de nível vibracional para nível vibracional. Analogamente

$$D_e = \frac{h^3}{16\pi^3 \mu^3 c^3 w_e^2 r_e^6} \quad (\text{II.27})$$

Algumas vezes é necessário modificar-se D_e , de modo análogo a B_e , para levar-se em conta a vibração [Du32].

$$D_v = D_e - \beta_e (v+1/2) \quad (\text{II.28})$$

onde

$$\beta_e = D_e \left[\frac{8w_e x_e}{w_e} - \frac{5\alpha_e}{B_e} - \frac{\alpha_e^2 w_e}{24B_e^3} \right] \quad (\text{II.29})$$

Em unidades de número de onda (isto é, cm^{-1}), os níveis de energia para uma "molécula de Morse" que está girando são

$$E_{vJ} = G(v) + F(J) = \left[w_e(v+1/2) - w_e x_e(v+1/2)^2 \right] + \left[B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 \right] \quad (\text{II.30})$$

O número de onda de uma linha de uma banda de tal molécula é, portanto[†],

$$\begin{aligned} \nu_{v''J''}^{v'J'} &= E_{v'J'} - E_{v''J''} \\ &= G'(v') - G''(v'') + F'(J') - F''(J'') \\ &= \left[w_e'(v'+1/2) - w_e x_e'(v'+1/2)^2 \right] - \left[w_e''(v''+1/2) - w_e x_e''(v''+1/2)^2 \right] + \\ &\quad \left[B_{v',J'}(J'+1) - D_{v',J'}^2(J'+1)^2 \right] - \left[B_{v'',J''}(J''+1) - D_{v'',J''}^2(J''+1)^2 \right] \end{aligned} \quad (\text{II.31})$$

que concorda excelentemente com o que se observa experimentalmente. Muitos trabalhos espectroscópicos são feitos para medir as constantes w_e , $w_e x_e$, B_e , r_e , D , a , D_e , α_e e β_e . Relações empíricas aproximadas foram observadas entre algumas destas constantes [He50], sendo a mais comum a regra de Birge

[†] Em espectroscopia de moléculas diatômicas é usual referir-se ao estado de energia superior através de uma linha (') e ao inferior através de duas ("). Além disso, nos símbolos com dois números quânticos coloca-se em primeiro lugar o número quântico referente ao estado superior, ao contrário da notação usada em espectroscopia atômica. Por exemplo, $\lambda_{v',v''}$ é o comprimento de onda da transição entre o estado vibracional superior v' e o estado inferior v'' .

$$w_e/B_e \sim r_e^2 w_e \sim \text{constante}$$

para todos os estados eletrônicos de uma molécula.

III - DISTRIBUIÇÃO DE INTENSIDADE NO ESPECTRO DAS MOLÉCULAS DIATÔMICAS.

III.1 - Introdução

Basicamente, o cálculo da distribuição de intensidade espectral em emissão de um átomo ou molécula resume-se no cálculo da probabilidade de transição do estado excitado para os diversos estados possíveis de mais baixa energia. A solução deste problema origina-se de um estudo de Einstein [Ei17][†] sobre a interação da radiação eletromagnética com a matéria num corpo negro em equilíbrio térmico. Neste estudo, ele relacionou os processos de absorção, emissão estimulada e emissão espontânea de radiação com um coeficiente, A_{nm} , que representa a probabilidade por unidade de tempo de ocorrer a transição espontânea do estado n para o estado m , de mais baixa energia, e que mais tarde ficou conhecido como *coeficiente A de Einstein*. Na realidade, o valor deste coeficiente está ligado a uma série de parâmetros atômicos e moleculares de interesse como por exemplo τ_n , o tempo de vida do estado n , que é dado por

$$1/\tau_n = \sum_m A_{nm} \quad (\text{III.1})$$

Quanticamente, pode-se mostrar [CS35] que $A_{nm} \propto |R_{nm}|^2$ onde R_{nm} é o elemento de matriz multipolar da transição.

O objetivo do presente capítulo é primeiramente calcular a probabilidade de transição A_{nm} (isto é, R_{nm}), usando o poten

[†] Este artigo foi reimpresso em [Wa67].

cial de Morse-Pekeris com a aproximação de Born-Oppenheimer, e relacioná-la com a intensidade de banda vibracional $I_{v',v''}$. Usualmente o cálculo da intensidade de banda $I_{v',v''}$ é feito pela introdução de várias aproximações, entre outras que a intensidade é proporcional ao fator de Franck Condon (FCF) $q_{v',v''}$. Numerosas técnicas são usadas para calcular estes fatores $q_{v',v''}$, sendo mais comuns as que fazem uso dos potenciais de Rydberg-Klein-Rees (RKR) e de Morse-Pekeris. Entretanto, sendo o potencial de RKR construído diretamente das energias medidas experimentalmente, é de se esperar que suas predições sejam mais exatas que as obtidas pelo uso de um potencial molecular aproximado como o de Morse-Pekeris. Porém, veremos que os cálculos usando estes dois tipos de potencial produzem basicamente os mesmos resultados.

A seguir propomos um método analítico de cálculo, usando o potencial de Morse-Pekeris, que permite conhecer as intensidades $I_{v',v''}$ exatamente, sem o uso das aproximações anteriormente mencionadas. Além disso, por ser analítico, este método reduz drasticamente o tempo necessário para os cálculos, relativamente ao método de RKR. Nosso método é ilustrado praticamente por um programa em linguagem ALGOL, para o computador B-6700, que está descrito e listado no Apêndice B.

III.2 - Intensidade Espectral: Coeficiente A de Einstein

A intensidade em emissão I_{nm} de uma linha espectral entre os estados moleculares n e m é definida [He50] como a ener

gia emitida pela molécula nesta linha por segundo. Se existirem N_n moléculas no estado inicial n e se A_{nm} é a fração de moléculas no estado inicial que fazem a transição para o estado m por segundo, então I_{nm} é dada por

$$I_{nm} = N_n \frac{hc}{\lambda_{nm}} A_{nm} \quad (\text{III.2})$$

Nesta equação hc/λ_{nm} é a energia de cada *quantum* de luz de comprimento de onda λ_{nm} . A probabilidade de transição espontânea A_{nm} , de acordo com a mecânica quântica [CS35], para o caso de radiação dipolar[†], é dada por (MKS)

$$A_{nm} = \frac{16\pi^3}{3h\epsilon_0 \lambda_{nm}^3} \frac{1}{w_n} |R_{nm}|^2 \quad (\text{III.3})$$

onde R_{nm} é o elemento de matriz da transição e w_n é a degenerescência do estado superior. Portanto, para a intensidade de uma linha em emissão temos

$$I_{nm} = N_n \frac{hc}{\lambda_{nm}} \frac{16\pi^3}{3h\epsilon_0 \lambda_{nm}^3} \frac{1}{w_n} |R_{nm}|^2 \quad (\text{III.4})$$

O elemento da matriz de transição entre dois estados n e m caracterizados pelas funções de onda ψ_n e ψ_m , respectivamente, é dado por

$$\vec{R}_{nm} = \int \psi_n^* \vec{M} \psi_m d\tau \quad (\text{III.5})$$

[†] Os momentos multipolares de ordem superior são considerados como transições proibidas [He50].

Nesta equação \vec{M} é o vetor momento de dipolo num sistema de referência fixo no laboratório, $d\tau$ é um elemento de volume e n e m são índices que denotam em geral o conjunto de números quânticos que caracterizam o estado superior e inferior, respectivamente. Como já vimos, no caso de uma molécula diatômica a aproximação de Born-Oppenheimer nos permite separar a função de onda no produto de uma parte eletrônica e outra nuclear. Além disso, como o potencial molecular somente depende de r , podemos separar ainda a função de onda nuclear no produto de uma parte vibracional e outra rotacional:

$$\Psi_n = \Psi_e \frac{\Psi_v(r)}{r} \Psi_{rot} \quad (\text{III.6})$$

Esta separação é válida mesmo em casos que se considera o spin eletrônico e interações magnéticas dos momenta angulares [He50].

O momento de dipolo \vec{M} pode ser escrito [He50] como

$$\vec{M} = \vec{M}_e + \vec{M}_n \quad (\text{III.7})$$

onde \vec{M}_e e \vec{M}_n representam as contribuições eletrônicas e nucleares. Em particular, num sistema de coordenadas fixo na molécula, $\vec{M}_e = \sum (-e\vec{r}_i)$ onde \vec{r}_i é o vetor posição do i -ésimo elétron. Na equação (III.5)

$$d\tau = d\tau_e d\tau_n = d\tau_e r^2 dr d\Omega \quad (\text{III.8})$$

onde $d\tau_e$ é o elemento de volume do espaço de configuração dos elé

trons, $d\tau_n$ dos núcleos, $d\Omega$ um elemento de ângulo sólido e r a separação internuclear.

As equações (III.6) - (III.8) permitem escrever o elemento de matriz, entre dois níveis n e m dos estados moleculares Ψ_n' e Ψ_m'' respectivamente, como[†]

$$\begin{aligned}
 R_{nm} = & \int \Psi_{e'}^* \frac{\Psi_{v'}^*}{r} \Psi_{rot}'^* (\vec{M}_e + \vec{M}_n) \Psi_{e''} \frac{\Psi_{v''}''}{r} \Psi_{rot}'' d\tau_e r^2 dr d\Omega = \\
 & \int \Psi_{e'}^* \Psi_{v'}^* \Psi_{rot}'^* \vec{M}_e \Psi_{e''} \Psi_{v''}'' \Psi_{rot}'' d\tau_e dr d\Omega + \\
 & \int \Psi_{e'}^* \Psi_{e''} d\tau_e \int \Psi_{v'}^* \Psi_{rot}'^* \vec{M}_n \Psi_{v''}'' \Psi_{rot}'' dr d\Omega \quad (III.9)
 \end{aligned}$$

O segundo termo na expressão acima é nulo devido a somente estarmos considerando estados eletrônicos diferentes para os quais as funções de onda eletrônicas são ortogonais. Se usarmos a expressão explícita da função de onda rotacional derivada em (II.14) obtemos para o quadrado do elemento de matriz

$$\begin{aligned}
 \left| R_{\substack{v'J'M' \\ v''J''M''}} \right|^2 = & \left| \int \Psi_{v'}^* \int \Psi_{e'}^* \int \Psi_{J'M'}^*(\theta, \phi) \left| \sum_i -e\vec{r}_i \right| \right. \\
 & \left. \Psi_{J''M''}(\theta, \phi) \text{sen}\theta d\theta d\phi \Psi_{e''} d\tau_e \Psi_{v''}'' dr \right|^2 \quad (III.10)
 \end{aligned}$$

Esta transição corresponde à emissão de luz entre dois níveis caracterizados pelos números quânticos $v'J'M' \rightarrow v''J''M''$. No presente trabalho porém, estamos interessados em obter o elemento de tran

[†] Uma linha indica o estado superior e duas linhas o inferior, conforme nota de rodapé na página 20.

sição correspondente a bandas vibracionais, ou seja, devemos somar $\left| R_{V''J''M''}^{V'J'M'} \right|^2$ sobre os números quânticos J e M. A soma sobre os números quânticos M dá

$$\begin{aligned} \sum_{M'M''} \left| R_{V''J''M''}^{V'J'M'} \right|^2 &= \left| R_{V''J''}^{V'J'} \right|^2 \\ &= \left| \int \psi_{V'}^* \left[\int \psi_{e'} | \Sigma - e \vec{r}_i | \psi_{e''} d\tau_e \right] \psi_{V''} dr \right|^2 S_{J',J''} \end{aligned} \quad (\text{III.11})$$

Nesta equação $S_{J',J''}$ é um fator que determina a distribuição de intensidade entre as diferentes linhas rotacionais de uma banda. O modelo até aqui considerado para a molécula diatômica leva em conta exatamente os efeitos de rotação e vibração na distribuição de intensidade. Porém, para muitas moléculas é preciso incluir ainda o efeito do momento angular eletrônico. Este efeito, que produz uma alteração fundamental na distribuição das intensidades, somente é importante no estudo das linhas rotacionais de uma banda vibracional. Para incluir este efeito a molécula é representada por um pião simétrico, isto é, um rotor no qual os elétrons produzem um pequeno momento de inércia em relação ao eixo internuclear. A função de onda rotacional usada na equação (III.10) é substituída pela função de onda do pião simétrico $\Psi_{J\Lambda M}$ onde Λ é a projeção do momento angular dos elétrons no eixo internuclear. Esta função de onda pode ser encontrada, por exemplo, em [PW35] na página 280. O termo $S_{J',J''}$ é então substituído pelo fator de Hönl-London $S_{J''\Lambda''}^{J'\Lambda'}$ que está amplamente tabulado para as transições de interesse [Ta67][†].

[†] Para transições entre estados singletes, seus valores podem ser encontrados na página 208 de [He50].

Entretanto, é interessante notar-se que o momento angular total J do pião simétrico inclui o momento angular eletrônico através de Λ . Isto é, o J do pião simétrico não representa mais o momento angular do oscilador de Morse-Pekeris descrito pela equação (II.19), com $U(r)$ dado pela equação (II.20). Apesar disto, é usual utilizar-se no oscilador de Morse-Pekeris o mesmo J do pião simétrico, porque a energia rotacional é apenas uma pequena perturbação na vibração.

Na equação (III.11) é usual introduzir o momento de transição eletrônico definido por

$$R_e(r) = \int \psi_e^* | \Sigma - e\vec{r}_i | \psi_e'' d\tau_e \quad (\text{III.12})$$

A complexidade das funções de onda eletrônicas das moléculas torna muito difícil o cálculo exato de $R_e(r)$. Portanto este momento é usualmente aproximado por expressões polinomiais ou exponenciais.

Usando o momento de transição eletrônico, o quadrado da integral na coordenada internuclear pode ser escrito como

$$S_{v'v''} = \left| \int_0^\infty \psi_{v'}^* R_e(r) \psi_{v''} dr \right|^2 \quad (\text{III.13})$$

que é muito conhecido com o nome de *fator de intensidade de banda*. Com esta notação o elemento de matriz (III.11) se transforma em

$$\left| R_{v''J''}^{v'J'} \right|^2 = S_{v'v''} S_{J'J''} \quad (\text{III.14})$$

Tendo em vista a equação (III.4) e que os fatores $S_{J',J''}$ já estão tabulados, o cálculo da intensidade de uma linha de uma banda vibracional $v'J' \rightarrow v''J''$ fica reduzido ao cálculo dos fatores de intensidade de banda $S_{v',v''}$ dados pela equação (III.13). Esta integral é extremamente difícil de se computar, tendo várias aproximações sido introduzidas para este fim. A aproximação mais comum é supor que $R_e(r)$ é constante ou varia lentamente na região em que a contribuição da função de onda vibracional é grande. Com isto a equação (III.13) se reduz a

$$S_{v',v''} = R_e^2 q_{v',v''} \quad (III.15)$$

onde

$$q_{v',v''} = \left| \int_0^\infty \Psi_{v',J'}^* \Psi_{v'',J''} dr \right|^2 \quad (III.16)$$

é o chamado fator de Franck Condon. Existem vários métodos para calcular a integral da equação (III.16), que também é chamada de *integral de overlap*. Estes métodos são tratados na seqüência do presente capítulo.

Com estas definições temos, das equações (III.4) e (III.14), para a intensidade de uma linha de uma banda vibracional

$$I_{v''J''}^{v'J'} = N_{v'J'} \frac{16\pi^3 c}{3\epsilon_0 (2J'+1)w} \frac{S_{v',v''} S_{J',J''}}{\left(\lambda_{v''J''}^{v'J'}\right)^4} \quad (III.17)$$

Nesta equação w é o peso do estado eletrônico superior. A população no estado $v'J'$ do nível eletrônico superior é dada por $N_{v'J'}$.

Para a maioria dos casos de interesse é um fator de Boltzmann no qual a energia é a soma da energia rotacional e vibracional. Os fatores $S_{J',J''}$ na equação (III.17) obedecem uma regra de soma dada por

$$\sum_{J''} S_{J',J''} = 2J'+1 \quad (\text{III.18})$$

Com tudo isto, a soma das intensidades de todas as linhas rotacionais entre dois estados vibracionais v' e v'' é

$$I_{v',v''} = \sum_{J',J''} I_{v''J''}^{v'J'} = \left(\sum_{J'} N_{v'J'} \right) \frac{16\pi^3 c}{3\epsilon_0} \frac{S_{v',v''} \sum_{J''} S_{J',J''}}{(2J'+1)\omega} \frac{1}{\left(\lambda_{v''J''}^{v'J'} \right)^4} \quad (\text{III.19})$$

Como estamos interessados em aplicar estas relações para transições na parte ultravioleta e visível do espectro, onde a energia rotacional é uma pequena perturbação da energia total da transição, o termo $\lambda_{v''J''}^{v'J'}$ pode ser corretamente aproximado por uma energia média $\lambda_{v',v''}$. Resumindo, a intensidade total da banda $v'-v''$ é dada por

$$I_{v',v''} = N_{v'} \frac{16\pi^3 c}{3\epsilon_0 \omega} \frac{S_{v',v''}}{\lambda_{v',v''}^4} \quad (\text{III.20})$$

Usualmente os fatores de intensidade de banda $S_{v',v''}$ (ou os fatores de Franck Condon, no caso de $R_e(r)$ ser constante) são calculados desprezando a interação entre os movimentos de rotação e vibração. Entretanto existem casos (por exemplo, [JS66],

[AL67], [VSI69] e [BBR73]) em que esta interação é bastante importante e não pode ser desprezada. Quando o potencial centrífugo na equação (II.19) é levado em conta, o fator de intensidade de banda (ou o fator de Franck Condon) depende do estado de rotação da molécula, sendo então dado por [Za64]

$$S_{v''J''}^{v'J'} = \left| \int_0^\infty \psi_{v'J'}^* R_e(r) \psi_{v''J''} dr \right| \quad (\text{III.21})$$

Finalmente, para obter a intensidade de uma banda molecular em emissão como dado pela equação (III.20) só nos falta obter a população do nível superior. Portanto, vamos considerar agora com um pouco mais de detalhe a população dos níveis vibracionais e introduzir o conceito de temperatura vibracional efetiva.

Se as funções de onda estiverem convenientemente normalizadas pode-se mostrar que [He50]

$$\sum_{v''} q_{v'v''} = 1 \quad (\text{III.22})$$

Fisicamente esta expressão é de se esperar, uma vez que a molécula está excitada e somente pode fazer a transição por radiação dipolar; portanto, a soma das probabilidades de transição para os diversos níveis mais baixos deve ser igual a 1. Das equações (III.22) e (III.20), que pode ser escrita como

$$I_{v'v''} \lambda_{v'v''}^4 = \frac{16\pi^3 c}{3\epsilon_0 \omega} R_e^2 N_{v'} q_{v'v''} \quad (\text{III.23})$$

segue que

$$\sum_{v''} I_{v',v''} \lambda_{v',v''}^4 \propto N_{v'} \quad (\text{III.24})$$

isto é, existe uma *regra de soma vibracional* para as intensidades das bandas numa progressão de bandas. Desta derivação nota-se que a regra de soma somente é válida se o momento de transição eletrônico $R_e(r)$ é constante para todas transições vibracionais que contribuem significativamente para a soma. Se esta condição é satisfeita, a regra de soma pode ser usada para a determinação de temperatura do gás que está emitindo o sistema de bandas. Se este gás está em equilíbrio térmico, a população do estado inicial é proporcional a

$$\exp[-G(v)hc/kT] \quad (\text{III.25})$$

onde $G(v)hc$ é a energia vibracional. Portanto, da equação (III.24)

$$\ln\left(\sum_{v''} I_{v',v''} \lambda_{v',v''}^4\right) = C_0 - \frac{G'(v')hc}{kT} \quad (\text{III.26})$$

onde C_0 é uma constante. Logo, plotando-se o logaritmo de $\sum_{v''} I_{v',v''} \lambda_{v',v''}^4$, medido para várias progressões v' , contra os termos vibracionais $G(v)$, obtêm-se uma reta cuja inclinação é hc/kT . É claro que as intensidades de banda usadas neste procedimento somente precisam ser intensidades relativas. No caso de bandas de emissão, este método somente dá bons resultados quando a excitação do sistema de bandas é puramente térmica. Entretanto, para casos de excitação em que não existe equilíbrio termodinâmico (descarga elétrica, por exemplo), pode-se seguidamente obter uma reta no gráfico acima mencionado e determinar uma *temperatura vibracional*

nal efetiva. Esta temperatura efetiva, em geral, é diferente da temperatura cinética do gás e da temperatura que determina a distribuição entre os diferentes níveis rotacionais, ou seja, da temperatura rotacional.

III.3 - O Cálculo Aproximado da Intensidade: Fatores de Franck Condon

Como vimos acima, para o cálculo teórico da distribuição da intensidade das bandas vibracionais entre diferentes estados eletrônicos de uma molécula diatômica, na aproximação em que $R_e(r)$ varia suavemente com r , é importante conhecer-se o fator de Franck Condon (FCF)

$$q_{v',v''} = \left| \int_0^{\infty} \psi_{v'}^* \psi_{v''} dr \right|^2 \quad (\text{III.16})$$

Este fator, que dá a probabilidade de transição vibracional, é calculado colocando-se o potencial molecular $U(r)$ na equação de Schrödinger

$$\frac{d^2 \psi_v}{dr^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E_v - U(r)] \psi_v = 0 \quad (\text{III.27})$$

cuja solução dá as funções de onda vibracionais ψ_v . O passo seguinte é substituí-las na equação (III.16) acima e computar a integral de overlap.

É claro que a precisão com que os FCF são calculados

aumenta com o aumento de precisão na determinação das funções de onda vibracionais. Por outro lado, a precisão destas funções de onda é determinada pela exatidão com que o potencial usado na equação de Schrödinger representa verdadeiramente o potencial da molécula, e também pelas aproximações usadas na solução da equação de Schrödinger.

Os vários tipos de potencial utilizados para o cálculo das Ψ_v estão descritos em [Va57] e comparados em [Ja70]; portanto, vamos simplesmente listar alguns dos vários tipos usados: oscilador harmônico e suas modificações, o potencial de Lippincott, o de Hulburt-Hirschfelder, o de Morse e vários outros potenciais *verdadeiros*, ou *realísticos*, deduzidos a partir de dados espectroscópicos. Os diversos métodos para o cálculo dos FCF são revisados em [OA67] e [CP73]. Atualmente o cálculo dos FCF está baseado, quase que exclusivamente, no uso das autofunções de Morse ou das autofunções obtidas pelo uso dos potenciais *realísticos* através do método de Rydberg-Klein-Rees (RKR)[†] modificado por Vanderslice [VMM60] e Jarman [Ja60].

A equação de Schrödinger com o potencial de Morse tem soluções que, no caso de moléculas diatômicas, são exatas [Ru65]. As funções de onda Ψ_v são expressas em termos de polinômios de Laguerre com sinal alternante: com isto, a integração na equação (III.16) fica extremamente difícil. Com o advento dos computadores, esta dificuldade foi teoricamente eliminada: vários programas foram desenvolvidos para fazer a integração numericamente, usando

[†] Detalhes sobre este método podem ser encontrados em [Ja71]

autofunções de Morse. Entretanto, estes processos numéricos tendem a apresentar erros, devido às oscilações rápidas das autofunções [Ni61]. Relacionados à dificuldade na integração numérica da equação (III.16) estão alguns métodos aproximados para o cálculo da integral de overlap. O mais usado destes métodos é o método do a-médio [FJ53]. Neste método, os parâmetros a dos potenciais de Morse

$$U(r) = T_e + D \{1 - \exp[-a(r-r_e)]\}^2 \quad (\text{II.20})$$

que representam os estados superior e inferior na transição, são substituídos por $a_m = (a' + a'')/2$. Esta substituição permite solução analítica para os FCF. Quando

$$\left| \frac{da}{a} \right| = \left| \frac{a' - a''}{a' + a''} \right| < 5\% \quad (\text{III.28})$$

o erro introduzido nas funções de onda é pequeno e a aproximação é razoável. Quando a condição (III.28) não é satisfeita, pode-se usar uma aproximação adicional, conhecida como *deslocamento do r_e* (r_e shift) [JF53], que deu bons resultados para alguns sistemas de bandas. O método do a-médio envolve a distorção do potencial e o erro cresce à medida que $(a' - a'')$ e $(v' + v'')$ crescem [CP73].

Recentemente entretanto, Chang e Karplus [CK70] propuseram um novo método para o cálculo de FCF baseando-se numa expansão assintótica para a integral que no método do a-médio é aproximada empiricamente. Este método foi empregado com sucesso no cálculo de FCF para o primeiro sistema positivo do N_2 , o segundo sis

tema positivo do N_2 e o sistema violeta do CN [CP70]. Adiante apresentamos uma extensão deste método para o cálculo de fatores de intensidade de banda (III.21) que, para $R_e(r) = 1$ e $J = 0$, reproduzem os FCF de [CK70].

III.4 - Sobre o Uso dos Potenciais de Morse e RKR no Cálculo de Fatores de Franck Condon

Os métodos mais usados atualmente para o cálculo de fatores de Franck Condon são os baseados no emprego dos potenciais de Rydberg-Klein-Rees (RKR) e de Morse. Nesta seção, descrevemos ambos os métodos e comentamos suas aplicações.

O método de RKR [CP73] parte dos níveis de energia determinados experimentalmente E_{vJ} para construir a curva do potencial molecular usando um método da mecânica clássica. Os pontos de retorno clássico do movimento vibracional correspondente a uma energia potencial U são dados por

$$r_{\pm}(U) = (f/g + f^2)^{1/2} \pm f \quad (\text{III.29})$$

onde f e g são definidas por

$$f = \frac{\partial S}{\partial U} \quad \text{e} \quad g = - \frac{\partial S}{\partial k} \quad (\text{III.30})$$

S é a integral de Klein definida por

$$S(U, k) = \frac{h}{\sqrt{2\pi^2\mu}} \int_0^{I'} \sqrt{U - E_{vJ}} dI \quad (\text{III.31})$$

Nesta equação μ é a massa reduzida da molécula, $I = v + 1/2$ e $k = \hbar^2 J(J+1)/2\mu$ são as variáveis correspondentes à vibração e rotação da molécula respectivamente. Os valores destas variáveis não estão restritos a números discretos e a integração deve ser feita para todos valores de I até I' , onde $E_{vJ} = U$. O potencial U assim calculado é usado para obter-se as funções de onda moleculares pela integração numérica da equação de Schrödinger. Isto feito, nova integração numérica é necessária para obter os fatores de Franck Condon através da equação (III.16). A vantagem do método de RKR é que a curva de potencial é derivada diretamente dos níveis de energia. Em consequência, não depende de suposições sobre a forma da curva de potencial. Porém, para baixos números vibracionais existem poucos pontos para fazer a integral da equação (III.31). Além disto, os vários processos numéricos envolvidos na obtenção dos fatores de Franck Condon devem ser criteriosamente escolhidos para assegurar a exatidão das várias quantidades envolvidas. Em particular, para números vibracionais altos, as funções de onda têm muitas oscilações, o que dificulta as integrações numéricas.

Em contraste, o cálculo dos fatores de Franck Condon com o potencial de Morse usa somente algumas constantes espectroscópicas da molécula para construir um potencial que permite encontrar soluções analíticas para as funções de onda. Então a integral da equação (III.16) pode ser feita ou numericamente ou, em vista de existirem expressões analíticas para as funções de onda,

usando aproximações convenientes, tais como a do a-médio anteriormente descrita. Existe ainda um método exato para a solução da equação (III.16) para autofunções de Morse [CK70]. A vantagem do uso do potencial de Morse é permitir o cálculo dos números $q_{v'v''}$ e outros, mesmo quando se tem poucos dados da molécula e com um mínimo de trabalho numérico. Porém, a energia de dissociação predita pelo método de Morse é, em geral, um pouco alta em relação aos valores experimentalmente determinados. Como consequência disto, quantidades calculadas para altos números vibracionais podem desviar-se dos valores obtidos experimentalmente. Além disso, a energia potencial para $r = 0$ é um valor grande mas finito. Porém este fato não tem consequências na prática.

Uma detalhada comparação entre as quantidades derivadas através do emprego dos dois métodos, tais como FCF e o momento de transição eletrônico, é apresentada por Kuznetsova, Kuz'menko, Kuziakov e Plastinin [KKKP74]. Neste artigo de revisão se conclui que ambos os métodos produzem resultados basicamente equivalentes. Como, por exemplo, cálculos RKR feitos por diferentes autores apresentam diferenças entre si semelhantes às diferenças entre Morse e RKR. Em vista disto, achamos o método que utiliza o potencial de Morse conveniente, por requerer um mínimo de dados espectroscópicos na construção do potencial e por apresentar soluções analíticas facilitando enormemente os cálculos.

III.5 - O Cálculo Exato da Intensidade: Fatores de Intensidade de Banda

a) A Centróide r

Quanticamente, para conhecer-se exatamente a intensidade das transições vibracionais, como mostrado na equação (III.20), devemos calcular o fator de intensidade de banda (BSF)

$$S_{v',v''} = \left| \int_0^{\infty} \Psi_{v'}^* R_e(r) \Psi_{v''} dr \right|^2 \quad (\text{III.13})$$

onde $R_e(r)$ é o momento de transição eletrônico (III.12) e $\Psi_{v'}$, $\Psi_{v''}$ são as funções de onda do estado superior e inferior respectivamente.

Esta integral é bastante difícil de se calcular. O processo de cálculo para a obtenção dos números $S_{v',v''}$ usado hoje em dia, é o que vamos descrever a seguir [Ni77].

A expansão empírica finita para o momento de transição eletrônico

$$R_e(r) = \sum a_n r^n, \quad (\text{III.32})$$

para o intervalo de distância internuclear r encontrado num sistema de bandas, é frequentemente encontrada na literatura. Portanto, a equação (III.13) nos mostra que é preciso calcular integrais do tipo

$$H_{v',v''}^{(n)} = \int_0^{\infty} \Psi_{v'}^* \Psi_{v''} r^n dr \quad (\text{III.33})$$

Através desta expressão define-se a centróide r de grau n :

$$r_{v'v''}^{(n)} = H_{v'v''}^{(n)} / H_{v'v''}^{(0)} \quad (\text{III.34})$$

Esta é interpretada como a distância internuclear no momento que se efetua a transição. Em particular, para a centróide r do primeiro grau temos

$$r_{v'v''} = H_{v'v''}^{(1)} / H_{v'v''}^{(0)} \quad (\text{III.35})$$

Entretanto, para o cálculo da centróide r de grau n , em vez de usar a definição (III.34), usa-se a *aproximação da centróide r segundo a qual*

$$r_{v'v''}^{(n)} \sim (r_{v'v''})^n \quad (\text{III.36})$$

Esta aproximação é feita tendo-se em consideração a dificuldade das integrais na equação (III.33). Temos então para o fator de intensidade de banda teórico, usando (III.13), (III.32) e (III.33),

$$S_{v'v''} = R_e^2 (r_{v'v''}) q_{v'v''} \quad (\text{III.37})$$

ou seja, no lugar da equação (III.13), usa-se a equação (III.37), utilizando-se os números $r_{v'v''}$, calculados através das equações (III.35) e (III.36), o fator de Franck Condon $q_{v'v''}$ e a expressão (III.32) para o momento de transição eletrônico. É comum encontrar-se arranjos dos números $q_{v'v''}$ e $r_{v'v''}$ na literatura. É interessante ler-se os artigos onde a aproximação da centróide r foi

originalmente apresentada [Fr54a], [Fr54b] para ver sob quais condições ela é aplicável e as justificativas.

As expressões para o momento de transição eletrônico $R_e(r)$ usualmente encontradas na literatura são calculadas pelo processo descrito em [Fr54a], isto é: mede-se $I_{v',v''}$, calcula-se $(I\lambda^4/q)_{v',v''}^{1/2}$ e coloca-se esta quantidade num gráfico contra a centróide $r, r_{v',v''}$, renormalizando convenientemente para levar em conta os efeitos da população $N_{v'}$, na equação

$$\left[\frac{I_{v',v''}\lambda_{v',v''}^4}{Q_{v',v''}} \right]^{1/2} = \text{cte } N_{v'}^{1/2} R_e(r_{v',v''}) \quad (\text{III.38})$$

Este método empírico de cálculo, que praticamente força a concordância entre dados experimentais e cálculos teóricos, vem sendo bastante criticado [Ja66], [JS67], [KB68], [JS68], [K171], [Ja72]. Yeager e McKoy [YM77] observam ainda que uma comparação detalhada entre os momentos de transição teórico e experimental é algo difícil, já que o momento de transição eletrônico extraído da análise da intensidade das bandas é usualmente expresso em termos da centróide r .

b) A Expansão Assintótica

Recentemente, Chakraborty [CPC71], [Ch72] estendeu o método da expansão assintótica, usado originalmente por Chang e Karplus [CK70] no cálculo de FCF, para calcular os fatores de intensidade de banda dados pela equação (III.13) nos casos

em que[†]

$$R_e(r) = A e^{-Br} \quad (\text{III.39})$$

e introduziu a dependência rotacional tanto para FCF (A=1, B=0) como para BSF, através do modelo de Morse-Pekeris [Mo29], [Pe34].

Como parte do presente trabalho, apresentamos a solução de

$$S_{v''J''}^{v'J'} = \left| \int_0^\infty \Psi_{v'J'} R_e(r) \Psi_{v''J''} dr \right|^2 \quad (\text{III.40})$$

com $R_e(r)$ dado pela equação (III.32), onde $\Psi_{v'J'}$ e $\Psi_{v''J''}$ são autofunções de Morse-Pekeris (incluindo a interação entre vibração e rotação da molécula) para os níveis superior e inferior respectivamente. A presente solução é exata no sentido de que o polinômio $R_e(r)$ é levado em conta sem nenhuma aproximação do tipo centróide r , anteriormente descrita.

Para uma molécula diatômica de massa reduzida μ a autofunção de Morse-Pekeris é dada por [Ru65]

$$\Psi_{vJ}(r) = N_{vJ} e^{-z/2} z^{b/2} L_{v+b}^b(z) \quad (\text{III.41})$$

onde v e J são os números quânticos vibracional e rotacional e

[†] As duas formas usuais para $R_e(r)$ são dadas pelas equações (III.32) e (III.39) sendo que a (III.39) representa aproximadamente 20% dos casos, como pode ser visto na Tabela II de [KKKP74].

$$z = K_1 \exp[-a(r-r_0)] \quad (\text{adimensional})$$

$$r_0 = r_e (1+\alpha) \quad (\text{\AA})$$

$$\alpha = 4 A B_e / w_e^2 \quad (\text{adimensional})$$

$$A = B_e J (J+1) \quad (\text{cm}^{-1})$$

$$a = 0.243559 (\mu w_e x_e)^{1/2} \quad (\text{\AA}^{-1})$$

$$r_e = 1 / [0.243559 (\mu B_e)^{1/2}] \quad (\text{\AA})$$

$$K_1 = 2 [(D_2 - C_2) / w_e x_e]^{1/2} \quad (\text{adimensional})$$

$$K_2 = 2 (2D_1 - C_1) / (w_e x_e K_1) \quad (\text{adimensional})$$

$$D_1 = \frac{D_2}{E_0} = w_e^2 E_0 / (4w_e x_e) \quad (\text{cm}^{-1})$$

$$E_0 = \exp(-a r_e \alpha)$$

$$C_1 = [A / ar_0 (1+\alpha)^2] [4-6/ar_0] \quad (\text{cm}^{-1})$$

$$C_2 = [A / ar_0 (1+\alpha)^2] [1-3/ar_0] \quad (\text{cm}^{-1})$$

$$b = K_2 - 2v - 1 \quad (\text{adimensional})$$

$$N_{vJ}^2 = \frac{ab}{v! \Gamma(K_2 - v)} \quad (\text{\AA}^{-1})$$

$$L_{v+b}^b(z) = L_{K_2-v-1}^{K_2-2v-1}(z) = (-1)^v \Gamma(K_2 - v) \sum_{n=0}^v (-1)^n \binom{v}{n} \frac{z^{v-n}}{\Gamma(K_2 - v - n)}$$

onde w_e , $w_e x_e$ e B_e são as constantes espectroscópicas usuais [He50].

Substituindo a equação (III.41) na (III.40) temos[†]

[†] Uma linha refere-se ao estado superior e duas linhas ao estado inferior.

$$\left| J_{v''J''}^{v'J'} \right| = \frac{N_{v'J'} N_{v''J''}}{a'} \xi^{(K_2''-1)/2}$$

$$\sum_{\lambda=0}^{v'} \sum_{\mu=0}^{v''} (-1)^{\lambda+\mu} \xi^{-\mu} B(b', v', \lambda) B(b'', v'', \mu) I_{\mu}^{\lambda}(\xi, \gamma, p) \quad (\text{III.42})$$

onde

$$\gamma = a''/a' \quad \xi = \left[K_1'' / (K_1')^{\gamma} \right] \exp(a''r_0'' - \gamma a' r_0')$$

$$B(b, v, \sigma) = \frac{v!(b+v)_{\sigma}}{\sigma!(v-\sigma)!} = \binom{v}{\sigma} \frac{\Gamma(b+v+1)}{\Gamma(b+v+1-\sigma)}$$

$$(b+v)_{\sigma} = (b+v)(b+v-1) \dots (b+v-\sigma+1)$$

$$(b+v)_0 = 1$$

e

$$I_{\mu}^{\lambda}(\xi, \gamma, p) = \int_0^{\infty} z^p \exp\left[-\frac{1}{2}(z+\xi z^{\gamma})\right] R_e(z) dz \quad (\text{III.43})$$

com

$$p = \frac{1}{2}(K_2' + \gamma K_2'') - \frac{1}{2}(1+\gamma) - 1 - \lambda - \gamma\mu$$

onde z' ($\equiv z$, para simplificar a notação) foi escolhida como variável de integração; é fácil ver que

$$dr = - \frac{dz}{a'z}$$

$$z'' = \xi z^{\gamma}$$

Mudando-se de variável de acordo com $z = pt$ a integral (III.43) pode ser escrita como

$$I_{\mu}^{\gamma}(\xi, \gamma, p) = p^{p+1} \int_0^{\infty} \exp[pg(t)] R_e(t) dt \quad (\text{III.44})$$

onde

$$g(t) = -\frac{1}{2}(t+\xi p^{\gamma-1}t^{\gamma}) + \ln t \quad (\text{III.45})$$

Como, na integral da equação (III.44), $p(=p_{\lambda\mu})$ é um parâmetro grande[†], podemos resolvê-la através do método de Laplace de expansão assintótica [Ol74]. Esta integral é tratada com detalhe no Apêndice A.

Supondo então para o momento de transição a forma

$$R_e(r) = a_0 + a_1 r + a_2 r^2 + a_3 r^3 + \dots$$

temos, até o termo em r^2 na expansão,

$$I_{\mu}^{\lambda}(\xi, \gamma, p) = p^{p+1/2} \left(\frac{\pi}{-b_2} \right)^{1/2} \exp(pg_0) R_e(\rho_0) [1 + (E+E_1)/p] \quad (\text{III.46})$$

onde

$$E = \frac{3b_4}{4b_2^2} - \frac{15b_3^2}{16b_2^3}$$

[†]Por exemplo, $p_{00} = 112.76$ ($\gamma = 0.92$) para o $N_2(2^+)$
 $p_{00} = 107.30$ ($\gamma = 0.83$) para o $N_2^+(1^-)$
 $p_{00} = 243.08$ ($\gamma = 0.92$) para o $I_2(B-X)$

$$E_1 = - \left[a_1 \left(\frac{3b_3}{4b_2} + \frac{1}{4t_0} \right) + a_2 \left(\frac{3b_3 \rho_0}{2b_2} + \frac{\rho_0}{2t_0} + \frac{1}{2a't_0} \right) \right] / \left[a't_0 b_2 R_e(\rho_0) \right]$$

$$g_0 = g(t_0)$$

$$b_2 = g''(t_0)/2!$$

$$b_3 = g'''(t_0)/3!$$

$$b_4 = g''''(t_0)/4!$$

$$\rho_0 = r'_0 + \ln[K'_1/(pt_0)]/a'$$

com t_0 sendo dado pela condição

$$g'(t_0) = 0 \tag{III.47}$$

É interessante notar que para o caso $R_e(r) = 1$ a equação (III.46) se reduz a

$$I_{\mu}^{\lambda}(\xi, \gamma, p) = p^{p+1/2} \left(\frac{\pi}{-b_2} \right)^{1/2} \exp(pg_0) [1+E/p] \tag{III.48}$$

que é idêntica à obtida por Chakraborty [Ch72] para o FCF, como era de se esperar.

Gostaríamos ainda de mencionar o fato de que as expressões aqui derivadas podem também ser utilizadas para calcular fatores de Franck Condon, centróides r e integrais afins, simplesmente trocando os coeficientes da equação (III.32). Em particular, nossos cálculos podem ser usados para testar a validade da equação (III.36).

IV - ARRANJO EXPERIMENTAL PARA MEDIDA DA DISTRIBUIÇÃO DA INTENSIDADE ESPECTRAL.

IV.1 - Introdução

Os primeiros estados eletrônicos excitados do nitrogênio molecular estão a mais de 6 eV acima do seu estado fundamental, como pode ser visto na Figura I.1. Esta é uma energia consideravelmente maior do que a de uma molécula de nitrogênio à temperatura ambiente. Estes estados do N_2 são excitados, geralmente, por transferência de energia de partículas com a energia apropriada. No laboratório, a técnica mais simples de produzir moléculas de nitrogênio excitadas é por meio de uma descarga elétrica em meio gasoso. Nestas descargas a corrente elétrica é conduzida por elétrons de alta energia, os quais podem transferir esta energia às moléculas de nitrogênio através de colisões. As moléculas assim excitadas decaem para seus níveis de mais baixa energia através de vários processos, tais como radiação, colisão com as próprias espécies existentes na descarga, colisão com as paredes do canal, dissociação, etc. Quando a vida média do estado excitado é curta (da ordem de 30-60 nseg) e a pressão no canal não muito elevada (0.1 - 0.5 torr), o modo de decaimento predominante é a emissão de luz. Esta emissão luminosa apresenta uma distribuição espectral caracterizada por numerosas progressões de bandas. Para uma descarga em nitrogênio, na parte do espectro entre 3000 e 5000 Å, estas progressões são numerosas e bem resolvidas. Este último fato torna simples a análise do espectro e permite comparar

as intensidades das bandas medidas com os cálculos apresentados no Capítulo V.

O presente capítulo começa com uma descrição do sistema de descarga elétrica e da óptica e eletrônica de detecção. A seguir vêm alguns detalhes da técnica de medição das intensidades relativas. Finalmente, os dados experimentais obtidos e a maneira de reduzi-los.

IV.2 - Eletrônica da Descarga Elétrica

Neste trabalho, usamos um circuito elétrico padrão para gerar uma descarga elétrica numa célula apropriada. Esta célula é de vidro "pyrex" e tem dois eletrodos, entre os quais se aplica a voltagem necessária para gerar a corrente da descarga elétrica, que pode ser contínua ou pulsada. Esta característica do circuito elétrico permite que a corrente na célula seja variada desde 1 mA até 100 A, com uma fonte de alta tensão variável entre 0-20 KV e cujo limite de corrente é de 20 mA. No caso de regime contínuo de corrente, a tensão da fonte é aplicada diretamente entre os eletrodos. Para se obter pulsos de corrente, a tensão da fonte é usada para carregar um capacitor de $0.03\mu\text{F}$, o qual é descarregado por meio do circuito mostrado na Figura IV.1. Nesta figura o resistor de carga R pode ser variado de modo a obter-se diferentes intensidades de corrente no canal. O indutor L é de 10 mH e foi construído especialmente, usando-se indutores comerciais de

radiofrequência[†]. A corrente e tensão na célula foram medidas com o medidor de corrente Tektronix P6042 e a ponteira de alta tensão Tektronix P6015, respectivamente. O elemento T na Figura IV.1 representa o sistema de chaveamento eletrônico. Quando esta chave é fechada o capacitor C e o indutor L formam um circuito LC standard, enquanto não rompe a descarga no canal. A alta tensão que aparece periodicamente nos extremos do indutor L é capaz de romper uma descarga elétrica no canal, descarregando deste modo a energia armazenada no circuito LC. Na Figura IV.2 mostramos os pulsos de corrente e tensão aplicados no canal de descarga.

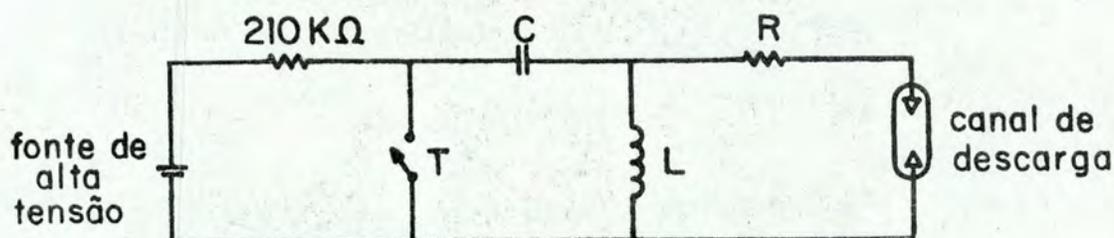


FIGURA IV.1 - Esquema do circuito elétrico usado para obtenção de corrente elétrica pulsada.

[†] A isolação foi consideravelmente melhorada aquecendo-se o indutor até 70°C e em seguida envernizando-o com verniz comum de madeira.

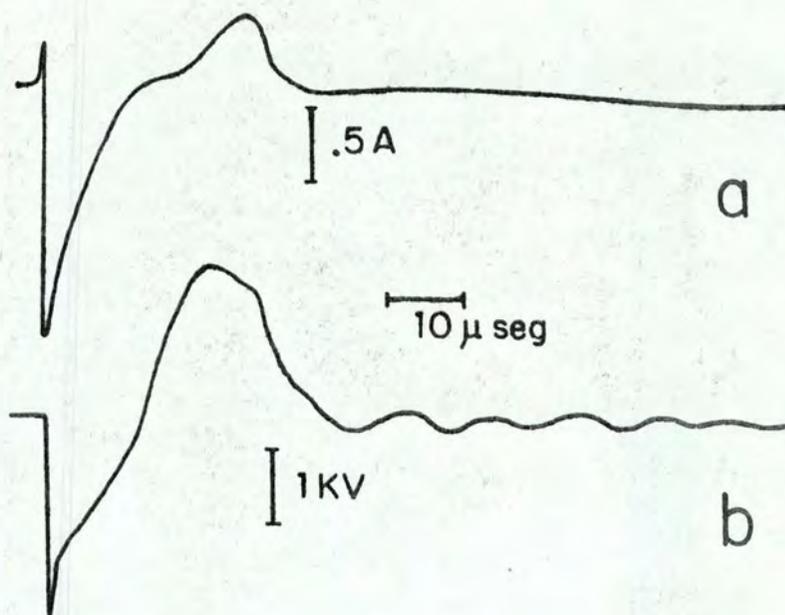


Figura IV.2 (a) corrente e (b) tensão no canal de descarga usadas para gerar o íon N_2^+ .

O chaveamento eletrônico T é o mesmo usado por Francke [Fr76] e constitui-se basicamente num Thyatron de hidrogênio 5C22 controlado por um gerador de pulsos. Este gerador fornece pulsos de 900 Volts de pico, o que é suficiente para disparar o 5C22. Seu esquema é dado pelas Figuras IV.3 e IV.4 e tem como componentes essenciais um Thyatron 3C45 e um circuito integrado TDB-555. O circuito integrado é usado para gerar pulsos cuja repetição pode ser variada até 100 Hz. O Thyatron 3C45, além da função de chavear o pulso de tensão intermediária, tem por finalidade desacoplar a alta tensão no Thyatron 5C22 do circuito integrado. Nas medidas com corrente contínua passando pelo canal, a resistência R da Figura IV.4 foi ajustada convenientemente de modo a obter-se a intensidade de corrente desejada. Para as medi

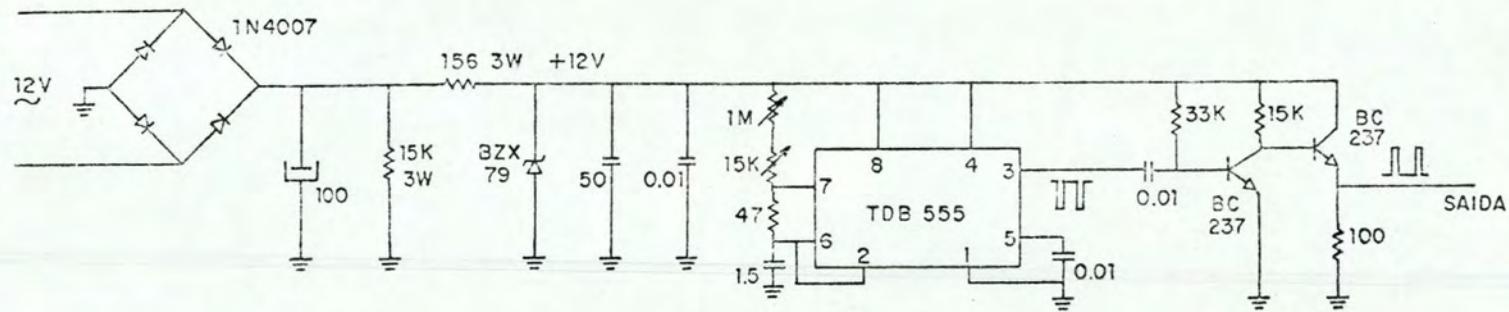


FIGURA IV.3 - Diagrama do gerador de pulsos com controle de frequência.
Resistências em Ω e capacitâncias em μF .

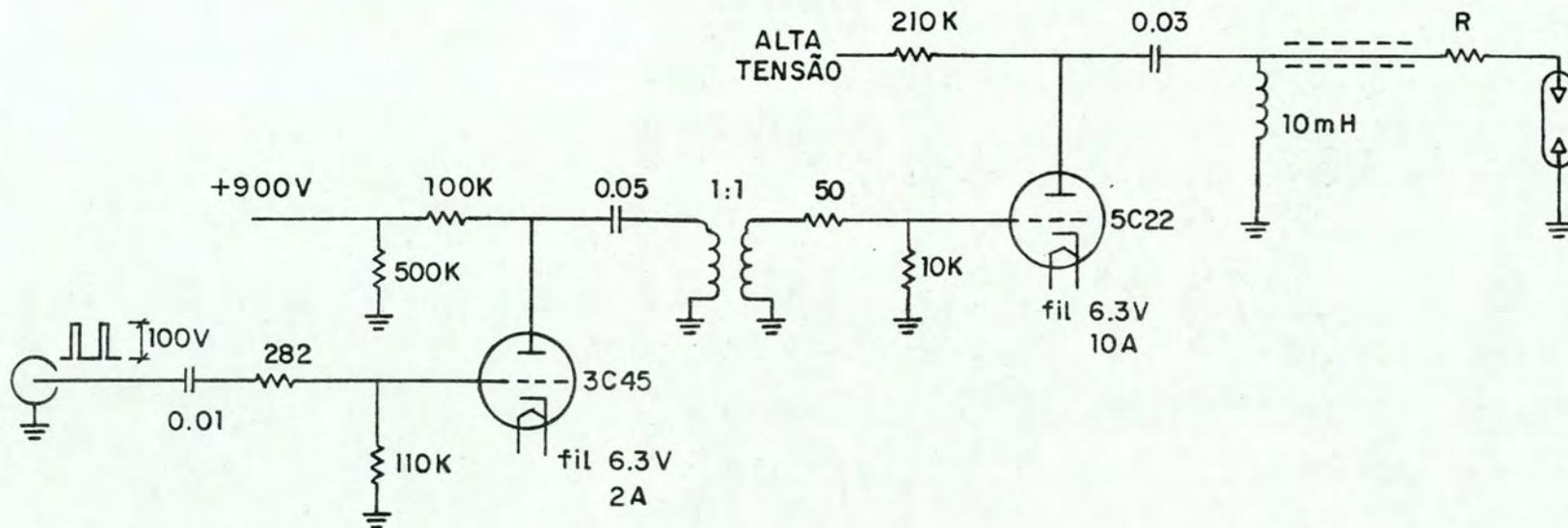


FIGURA IV.4 - Esquema do chaveamento eletrônico da descarga elétrica.
Resistências em Ω e capacitâncias em μF .

das na descarga pulsada seu valor foi mantido constante. Neste caso, apesar de ter valor bastante pequeno (1Ω), sua presença era importante para limitar o ruído eletromagnético gerado.

IV.3 - A Célula de Descarga Elétrica e o Sistema de Vácuo e Gás

O diagrama esquemático da experiência, com o sistema de vácuo e gás, o canal de descarga elétrica e a óptica empregada na coleta do sinal luminoso, é mostrado na Figura IV.5.

O canal de descarga foi feito de um tubo de "pyrex" de 7.8 mm de diâmetro interno, no qual foram soldados dois eletrodos de aço-inox através de junções metal-vidro de tungstênio. O canal foi conectado à linha de vácuo, entre os pontos T1 e A (veja Figura 6), através de uma tubulação de vidro comum. No restante da linha utilizou-se cobre: 1/4" de diâmetro, no trecho entre R e T1, e 1/4" à partir do ponto A em direção à bomba de vácuo. O volume deste sistema, entre as duas torneiras, é de 110 cm^3 e da torneira T2 até a bomba de vácuo, 150 cm^3 . Para determinar a pressão no canal de descarga utilizou-se um medidor tipo Pirani gauge, modelo Combitron CM30, da Leybold-Heraeus.

O gás puro de nitrogênio usado nesta experiência foi obtido pela evaporação de nitrogênio líquido. Este método tem uma grande vantagem: devido à baixa temperatura do nitrogênio líquido (-196°C), o gás evaporado não apresenta impurezas condensáveis a temperaturas mais altas, como é o caso do vapor de água e oxigê

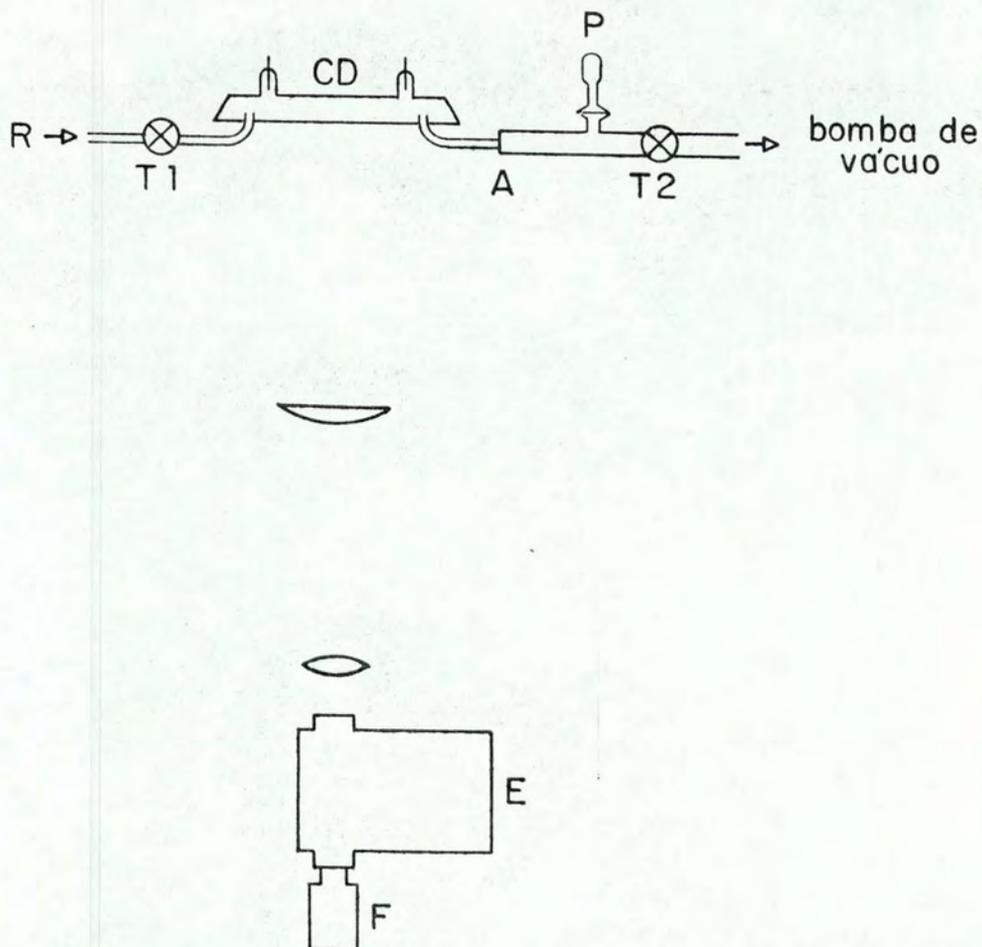


FIGURA IV.5 - Diagrama do arranjo experimental
(fora de escala).

- R - Reservatório de N_2 líquido.
- CD - Canal de descarga.
- P - Medidor de Pressão (Pirani gauge).
- E - Espectrômetro.
- F - Fotomultiplicadora.
- T1, T2 - Torneiras.

nio; estas impurezas ficam retidas no líquido. Tentativas iniciais de se usar nitrogênio comercial foram infrutíferas devido à grande quantidade de impurezas nele detectadas.

IV.4 - Óptica e Eletrônica de Detecção

A luz emitida pela descarga elétrica foi recolhida com o auxílio de duas lentes e analisada com um espectrômetro de 0.25 m da Jarrell-Ash, modelo JA-82410 (veja Figura IV.5), com resoluções finais entre 3 e 5 Å. Portanto, no presente experimento a estrutura rotacional não é resolvida. A intensidade luminosa na saída deste espectrômetro foi medida com uma fotomultiplicadora RCA 8575 (com fotocátodo 116). O sinal elétrico assim obtido, no caso de descarga contínua, foi amplificado (10x) num osciloscópio Tektronix modelo 556 e registrado em papel na forma usual. Para as medidas pulsadas, o sinal proveniente do fotomultiplicadora foi integrado com um BOX-CAR da PAR modelo 162. Nas Figuras IV.6, IV.7 e IV.8 são mostrados exemplos de espectros obtidos.

As Figuras IV.6 e IV.7 mostram espectros da descarga contínua e a Figura IV.9 da descarga pulsada. Neste trabalho, medimos os diversos conjuntos de bandas com $\Delta v = v' - v'' = \text{cte}$ sob ganho crescente, para acentuar as diferenças entre os picos de uma mesma seqüência $\Delta v = \text{cte}$ e permitir maior precisão na medida das intensidades relativas. Tendo em vista a boa luminosidade da fonte, este procedimento, junto com o teste da linearidade do sistema (filtros ND da Oriel Optics), nos permitiu estender as medidas

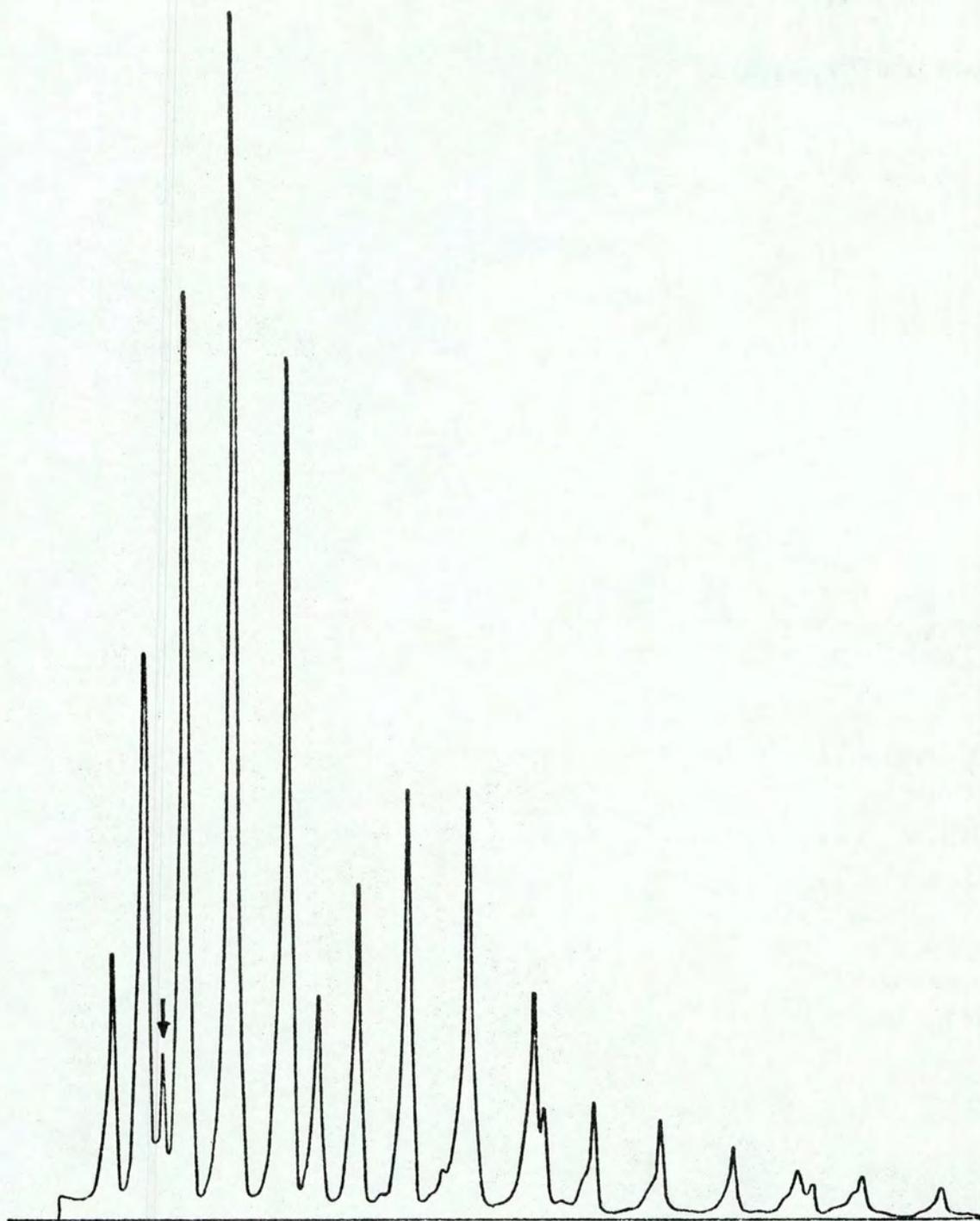


FIGURA IV.6 - Sequências $\Delta v = 4, 5$ e 6 do segundo sistema positivo do nitrogênio molecular. O pico assinalado corresponde à transição $(0-0)$, em 3914 \AA , do primeiro sistema negativo do íon N_2^+ .

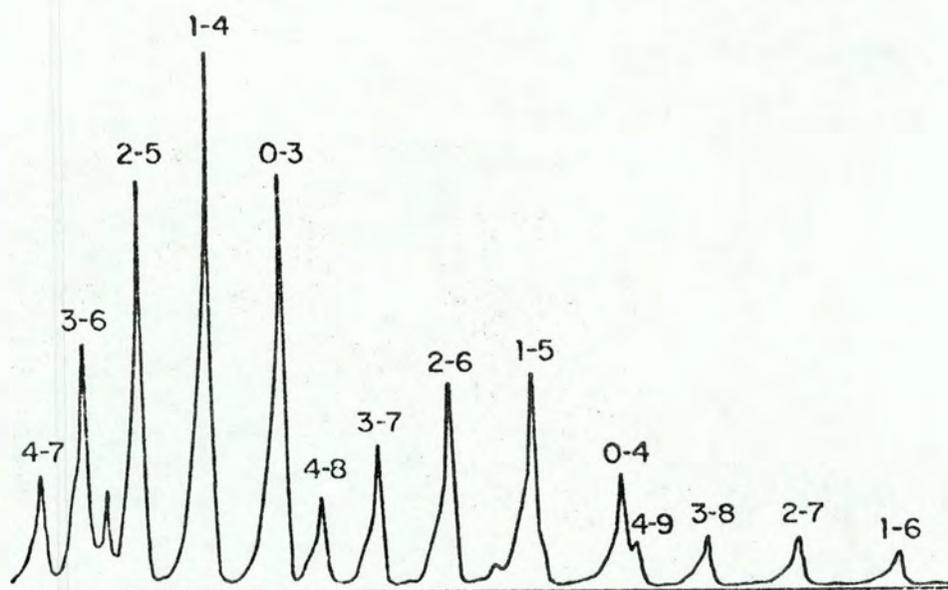


FIGURA IV.7 Parte do espectro do $N_2(2^+)$, obtida numa descarga elétrica contínua, mostrando algumas bandas $v'-v''$.

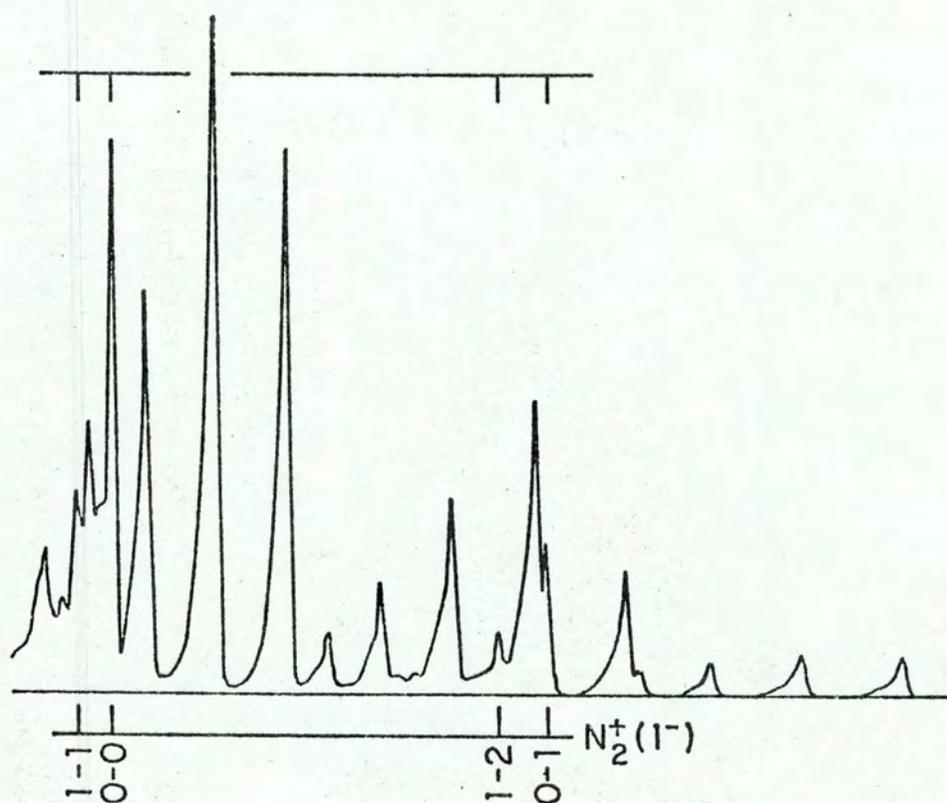


FIGURA IV.8 Descarga elétrica pulsada em nitrogênio, mostrando o aparecimento das bandas do primeiro sistema negativo do N_2^+ . Notar a alteração na intensidade relativa das bandas 2-5 e 0-3 do $N_2(2^+)$.

até a banda 0-6 (5032Å) do nitrogênio.

No caso da descarga pulsada, em virtude da maior densidade dos elétrons, observou-se o aparecimento com maior intensidade das bandas do primeiro sistema negativo ($B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$) do íon N_2^+ . Isto é claramente visto comparando-se as Figuras IV.7 e IV.8. Na descarga pulsada observa-se ainda uma alteração das intensidades em relação ao caso contínuo. Isto também pode ser visto pela comparação das intensidades relativas das bandas vibracionais 2-5 e 0-3 do segundo sistema positivo do N_2 , nas Figuras IV.7 e IV.8.

A Figura IV.2a mostra o pulso de corrente no canal de descarga. Este pulso apresenta dois máximos que são devidos a oscilações próprias do circuito LC. Como o intervalo de tempo entre eles é relativamente pequeno e portanto a densidade de espécimes excitadas é ainda razoável no canal, o segundo pulso de corrente, apesar de bem menor consegue "reacender" a descarga. Pode-se ver isto na Figura IV.9, que mostra a evolução temporal da luz emitida por duas espécies existentes no plasma: N_2 no estado $C^3\Pi_u$ e N_2^+ no estado $B^2\Sigma_u^+$. É interessante notar-se a relação diferente entre os dois máximos destas curvas, mostrando que a densidade de N_2^+ no estado $B^2\Sigma_u^+$ é bem menor no segundo máximo, quando comparada com a correspondente densidade de N_2 no estado $C^3\Pi_u$, no mesmo instante de tempo.

IV.5 - Calibração do Equipamento

A sensibilidade da fotomultiplicadora e a eficiência

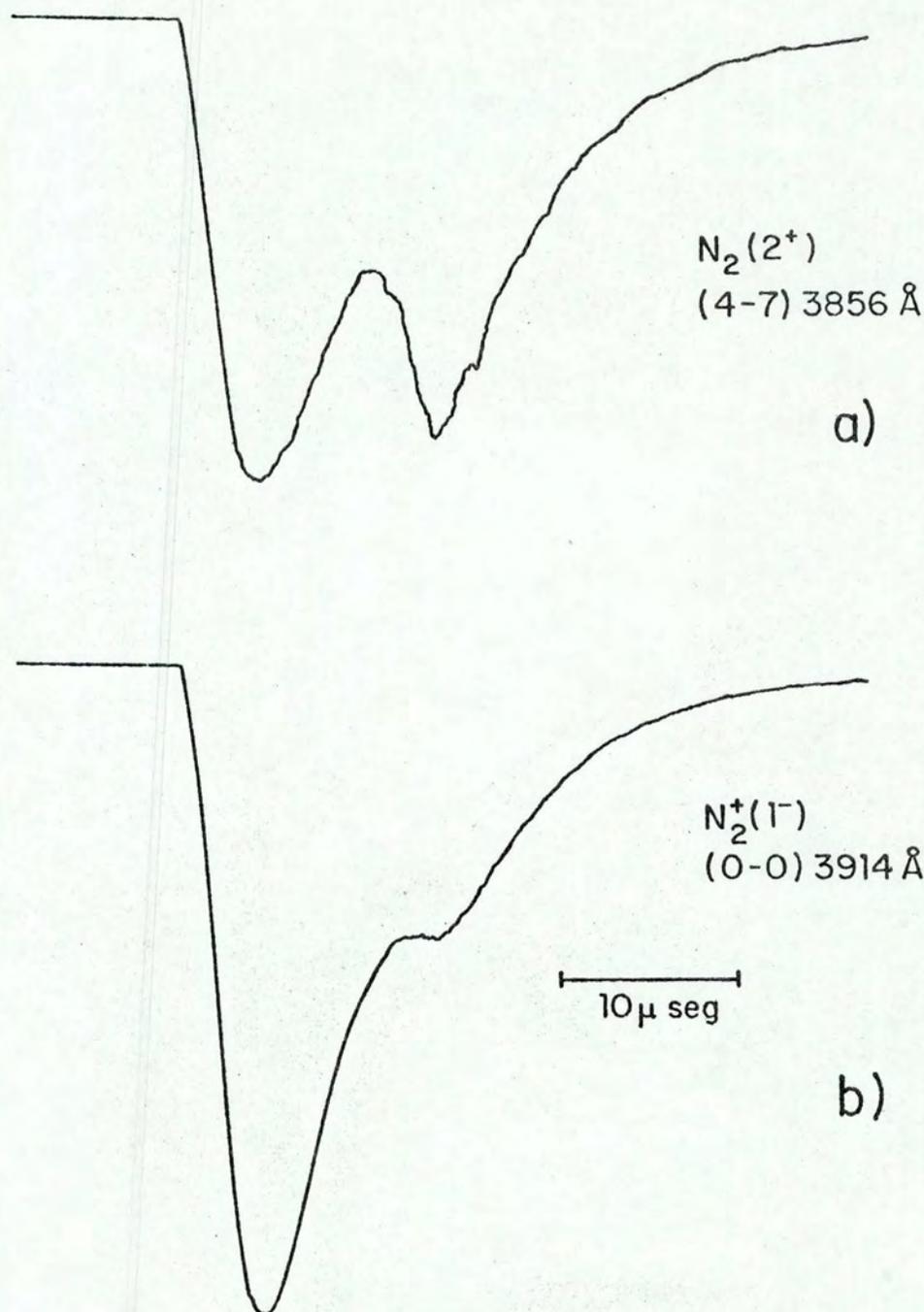


FIGURA IV.9 - Evolução temporal da luz emitida por duas das espécies existentes numa descarga elétrica pulsada em nitrogênio molecular.

das lentes e do espectrômetro usados neste experimento são funções do comprimento de onda. Portanto, as intensidades medidas devem ser convenientemente corrigidas para assim obtermos as intensidades "verdadeiras" emitidas pelo gás. A eficiência da óptica usada para recolher a luz é determinada pela absorção da luz no vidro das lentes e do canal e pela eficiência do espectrômetro. A eficiência do espectrômetro é constante entre 3500 e 4200 Å e vai lentamente diminuindo na direção de comprimentos de onda maiores. Esta variação, junto com a menor intensidade das bandas nesta região, pode introduzir um erro nas intensidades medidas compreendido entre 10 e 15%.

A absorção pelos vidros no ultravioleta foi determinada do seguinte modo: como as bandas mais intensas do segundo sistema positivo do N_2 estão nesta região do espectro, suas intensidades são bem estudadas. Assim sendo, medimos a intensidade das bandas nesta região do espectro e calculamos a absorção comparando nossas medidas com as observadas por Tyte [Ty62a]. Este procedimento nos permitiu determinar a curva de resposta do sistema para a luz do $N_2(2^+)$ no ultravioleta. O ponto desta curva em 3370 Å (banda 0-0) foi ainda testado adicionalmente, de modo absoluto, utilizando-se a emissão superradiante de um Laser de nitrogênio, detectada por um calorímetro Thermopile, da TRG, modelo 110. Uma medida relativa adicional foi feita com o fotodiodo F4000 da ITT. A curva assim obtida está em bom acordo com a fornecida pelo manual da Esco Optics. Determinou-se também que acima de 3700 Å os vidros são completamente transparentes. A comparação da relação de intensidade da banda 0-0, medida de modo absoluto com o Thermopile,

com as bandas acima de 3700 Å que não são afetadas pelo vidro, concorda muito bem com as medidas de vários autores, como pode ser visto na Tabela V.5 do capítulo V. Este tipo de medida revelou-se um auxiliar valioso no laboratório quando se precisa determinar a resposta de um tipo de vidro desconhecido, no ultravioleta.

Quanto à fotomultiplicadora, sabemos que sua sensibilidade é medida pela eficiência quântica $Q(\lambda)$ do fotocátodo. Esta eficiência quântica é a probabilidade de emitir um elétron por fóton de luz incidente. Se o número de fótons emitidos por unidade de tempo por uma fonte luminosa com potência radiante de P watts no comprimento de onda λ (quando cada fóton tem energia hc/λ) é $P\lambda/hc$, temos que a corrente obtida no fotocátodo será

$$I = \frac{P\lambda}{hc} e Q(\lambda) \quad \text{ampères}$$

onde "e" é a carga de um elétron. Portanto, a sensibilidade $E(\lambda)$ do fotocátodo será dada por

$$E(\lambda) = \frac{I}{P} = \frac{e\lambda}{hc} Q(\lambda)$$

Usando dados fornecidos pelo fabricante da fotomultiplicadora [RCA70], obtivemos, através de um ajuste pelo método dos mínimos quadrados, as seguintes expressões para a sensibilidade do fotocátodo, em mA/W,

$$E(\lambda) = -585.90 + 0.3483\lambda - 0.4448 \cdot 10^{-4} \lambda^2$$

para $3000 < \lambda < 4600 \text{ Å}$

e $E(\lambda) = 262.00 - 0.04\lambda$

para $4600 < \lambda < 5050 \text{ \AA}$

O fator fornecido por estas expressões foi utilizado para corrigir as intensidades medidas.

Nas Tabelas IV.1 e IV.2 apresentamos o resultados das medidas de intensidade das diversas bandas compreendidas entre 3266 e 5032 \AA . Na Tabela IV.1 a intensidade 100 foi escolhida para marcar as bandas, na direção de v'' crescente, a partir de onde o vidro é transparente. Como já foi notado anteriormente na seção IV.4, os dados da Tabela IV.1 são de medidas em descarga contínua e as da Tabela IV.2 em descarga pulsada.

TABELA IV.1 - Intensidades observadas do segundo sistema positivo do N_2 , pressão de 0.2 torr^(a).

$v' \backslash v''$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	570.8 559.5	320.3 293.6	100.0 100.0	28.3 33.2	6.7 9.2	1.4 2.3	0.4 0.5				
1		26.7 25.2	141.6 135.7	100.0 100.0	45.4 53.6	15.1 21.1	2.5 2.9	0.6 0.9			
2			11.1 14.8	60.7 56.1	100.0 100.0	72.4 82.8	31.8 42.8	6.3 8.9	1.8 3.2		
3				99.4 123.0		79.9 116.0	100.0 100.0	51.1 50.0	18.8 34.3	6.2 14.8	
4					229.2 165.9		50.0 55.3	100.0 100.0	74.0 87.7	34.4 42.1	12.0 12.6

(a) Na primeira linha: medidas com 20 mA de corrente no canal;
Na segunda linha: medidas com 30 mA de corrente no canal.

TABELA IV.2 Intensidades observadas do primeiro sistema negativo do N_2^+ , pressão 1.5 torr e corrente no canal 1.7 A de pico (veja Figura IV.2)

v' v''	0	1	2	3	4	5
0	91.1	23.0	2.7			
1	19.1	17.2	9.6	4.4		
		16.3			2.4	
			19.8		3.3	2.4

Finalmente, a Tabela IV.3 apresenta uma série de números derivados das medidas no sistema $N_2(2^+)$, para 20 mA de corrente no canal de descarga, as quais serão utilizados no capítulo seguinte. Nesta tabela $(R_e)_i$ refere-se aos valores $I\lambda^4/q_i$ corrigidos com a população 1, 0.59, 0.30, 0.15 e 0.10 dada na Tabela V.6a. Estes números foram ajustados, pelo método dos mínimos quadrados, com as respectivas centróides r da Tabela V.7, para gerar as funções $R_e(r)$ relativas apresentadas na Tabela V.11.

TABELA IV.3 - Resultados das medidas no sistema $N_2(2^+)$ (veja texto)

	$I_{v'v''}$	$I\lambda^4$	$I\lambda^4/q_1$	$I\lambda^4/q_2$	$I\lambda^4/q_3$	$(R_e)_1$	$(R_e)_2$	$(R_e)_3$
	20mA		RKR	Morse	Morse	RKR	Morse	Morse
(a)			BVTW65	He50	BVTW65			
C.Esp								
0-0	1198.1	1545.3	3413.52	3439.35	3307.58	58.43	58.65	57.51
0-1	672.4	1099.6	3341.23	3345.30	3410.67	57.80	57.84	58.40
0-2	209.9	439.5	3006.16	2991.83	3146.03	54.83	54.70	56.09
0-3	59.4	161.1	3116.05	3080.31	3356.25	55.82	55.50	57.93
0-4	14.0	49.8	3132.08	3055.21	3531.91	55.96	55.27	59.43
0-5	3.0	14.2	3155.56	3021.28	3837.84	56.17	54.97	61.95
0-6	0.8	5.1	4250.00	3923.08	5666.67	65.19	62.63	75.28
1-1	49.5	61.5	2847.22	3271.28	1747.16	69.47	74.47	54.42
1-2	262.3	410.1	2017.22	2013.25	1890.73	58.47	58.42	56.61
1-3	185.3	368.0	1850.18	1840.00	1925.69	55.99	55.85	57.13
1-4	84.2	214.9	1958.98	1917.04	2159.80	57.62	57.00	60.50
1-5	28.0	92.9	1993.56	1927.39	2357.87	58.13	57.15	63.22
1-6	4.6	20.1	1189.35	1129.21	1546.15	44.90	43.74	51.19
1-7	1.1	6.4	1122.81	1066.67	1684.21	43.63	42.52	53.43
2-2	10.1	12.1	508.40	368.90	1315.22	41.17	35.07	66.22
2-3	55.1	82.6	1302.84	1383.58	904.71	65.89	67.92	54.92
2-4	90.8	171.8	1070.40	1065.10	1012.37	59.74	59.59	58.10
2-5	65.7	158.6	1138.55	1112.98	1234.24	61.60	60.91	64.14
2-6	28.9	89.9	1136.54	1085.75	1364.19	61.55	60.16	67.42
2-7	5.7	23.1	638.12	600.00	865.17	46.12	44.71	53.70
2-8	1.6	8.6	589.04	551.28	945.05	44.13	42.87	56.12
3-3	40.1	46.6	528.34	394.58	763.93	59.36	51.28	71.37
3-5	32.2	58.5	621.02	658.04	2554.59	64.34	66.23	130.49
3-6	40.3	92.7	718.05	689.22	699.62	69.20	67.78	68.29
3-7	20.6	60.5	613.59	569.68	704.31	63.96	61.63	68.53
3-8	7.6	28.9	523.55	469.16	693.05	59.08	55.93	67.98
3-9	2.5	12.4	482.49	416.11	746.99	56.73	52.67	70.57
4-4	44.0	50.1	466.05	319.11	494.08	68.27	56.48	70.30
4-6	9.6	16.9	398.58	572.88	225.94	63.12	75.62	47.53
4-7	19.2	42.4	423.58	426.13	354.81	65.08	65.27	59.58
4-8	14.2	39.9	401.41	361.41	413.90	63.37	60.11	64.32
4-9	6.6	23.7	360.18	296.25	430.91	60.02	54.42	65.65
4-10	2.3	10.7	301.41	232.61	426.29	54.90	48.22	65.30

(a) C.Esp. dá a referência de onde tiramos as constantes espectroscópicas para calcular os q_i que, após a renormalização para compensar as diferentes populações, originam os números $(R_e)_i$, $i = 1, 2, 3$.

V - RESULTADOS E INTERPRETAÇÃO[†].

No presente capítulo vamos apresentar a comparação entre as intensidades medidas neste trabalho e as intensidades calculadas por nós e por vários autores. Nesta comparação utilizamos as intensidades medidas do segundo sistema positivo (2^+) do nitrogênio molecular, com 20 mA de corrente contínua no canal, apresentadas na Tabela IV.3. As condições de excitação do primeiro sistema negativo (1^-) do íon N_2^+ foram apresentadas no capítulo anterior. Estas intensidades serão também utilizadas para estudar propriedades moleculares, tais como a população nos níveis vibracionais, o momento de transição eletrônico e a temperatura vibracional efetiva.

A comparação entre as intensidades medidas e calculadas é feita em duas etapas: na primeira etapa comparamos $(I\lambda^4)_{v',v''}$ com os fatores de Franck Condon (FCF) $q_{v',v''}$ para progressões v'' , isto é, para transições com $v' = \text{cte}$. Isto é feito da maneira usual, supondo-se que o momento de transição eletrônico R_e é constante, através da relação

$$I_{v',v''} \lambda_{v',v''}^4 = \text{cte } N_{v'} R_e^2 q_{v',v''} \quad (\text{V.1})$$

obtida no capítulo III. Para progressões v'' , quando $N_{v'}$ é constan

[†] Neste trabalho, para simplificar as tabelas, usamos, às vezes, as referências [BVTW65] e [Ty62] para indicar dados coletados das referências [BVTW65a] e [BVTW65b] e [Ty62a] e [Ty62b]. O mesmo se aplica para [Fr54] e [Fr54a] e [Fr54b].

te, podemos escrever

$$I_{v',v''} \lambda_{v',v''}^4 = \text{cte } q_{v',v''} \quad (\text{V.2})$$

Na etapa seguinte, levamos em conta a variação do momento de transição eletrônico em função da separação internuclear, calculando as intensidades exatamente, através de

$$I_{v',v''} \lambda_{v',v''}^4 = \text{cte } N_{v'} S_{v',v''} \quad (\text{V.3})$$

onde $S_{v',v''}$ são os fatores de intensidade de banda (BSF) dados pela equação (III.13) e calculados pelo programa BSF. Utilizando procedimento padrão [Fr54a,b] e as nossas medidas de intensidade, calculamos várias funções momento de transição eletrônico para estudar o efeito dos fatores de Franck Condon nesta função.

As constantes espectroscópicas necessárias para efetuar os cálculos com o programa BSF estão resumidas na Tabela V.1. As unidades nesta tabela são as usuais em espectroscopia de moléculas diatômicas e estão definidas no Apêndice B. Apesar de na Tabela V.1 existirem valores de r_e , sempre utilizamos nos cálculos r_e gerado a partir de B_e segundo a equação (B.1). Os valores $w_e y_e$ nesta tabela somente são necessários para o cálculo de $G(v)$, quando da determinação da temperatura vibracional efetiva. Como sugerido por Herzberg [He50], um bom indicador da confiabilidade do potencial de Morse na representação do potencial molecular é a comparação da constante α_e experimental com a calculada teoricamente através da relação obtida por Pekeris [Pe34]

TABELA V.1 - Constantes espectroscópicas das moléculas estudadas[†].

Estado	N ₂ [He50]		N ₂ [BVTW65b]		N ₂ ⁺ [He50]		N ₂ ⁺ [KP72]
	C 3π _u	B 3π _g	C 3π _u	B 3π _g	B 2Σ _u ⁺	X 2Σ _g ⁺	X 2Σ _g ⁺
w _e	2035.1	1734.11	2047.178	1733.391	2419.84	2207.19	2207.00
w _e x _e	17.08	14.47	28.4450	14.1221	23.190	16.136	16.10
w _e y _e	-2.15		2.08833	-0.05688	-0.5375	-0.040	-0.040
B _e	1.8259	1.6380	1.82473	1.6374	2.083	1.9322	1.9319
r _e (Å)	1.1482	1.2123	1.1487	1.2126	1.075	1.1162	
α _e	0.0197	0.0184	0.018683	0.01791	0.0202	0.0195	0.0190
α _e ^{calc}	0.020233	0.018308	0.028771	0.017974	0.025138	0.019180	0.019145
μ _A	7.00377				7.00363		

[†] Constantes espectroscópicas dadas em cm⁻¹.

TABELA V.2 - λ_{v',v''} (Å) para os sistemas de bandas N₂(2⁺) e N₂⁺(1⁻).

v', v''	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	3370 3914	3576 4278	3804 4709	4058 5228	4343	4665	5032	5452			
1	3158 3582	3338 3884	3536 4236	3754 4652	3997 5149	4268	4573	4917	5309		
2		3135 3564	3309 3858	3499 4199	3709 4600	3942 5076	4200	4489	4813	5180	
3			3115 3549	3284 3835	3468 4167	3671 4554	3894 5012	4140	4415	4722	5067
4				3102 3538	3266 3818	3445 4141	3641 4516	3856 4958	4093	4355	4647

Primeira linha: N₂(2⁺) [BVTW66].

Segunda linha: N₂⁺(1⁻) [Ba49].

$$\alpha_e = \frac{6 \sqrt{B_e^3 w_e x_e}}{w_e} - \frac{6 B_e^2}{w_e} \quad (V.4)$$

Esta comparação pode ser feita utilizando-se os dados da Tabela V.1. O índice superior CALC indica os α_e calculados através da equação (V.4). A concordância é muito boa, com exceção da constante α_e proposta por [BVTW65a]. Entretanto, a constante α_e não foi obtida experimentalmente por estes autores, mas sim tomada de outros autores (Dieke e Heath [DH59] [BVTW65b]). As energias, ou seja os valores $\lambda_{v',v''}$ necessários para os cálculos, são apresentados na Tabela V.2. Na Tabela V.3 apresentamos os FCF calculados por vários autores e por nós. Estes valores serão necessários mais adiante para o tratamento dos dados experimentais. Nesta e nas tabelas similares adiante, "Pot." refere-se ao tipo de potencial usado para calcular-se as funções de onda e "C.Esp." dá a referência de onde foram tiradas as constantes espectroscópicas, necessárias para construir-se o potencial molecular. Na Tabela V.3 é interessante notar-se a boa concordância entre os valores RKR obtidos por [BVTW66], utilizando suas constantes espectroscópicas obtidas de uma revisão experimental do nitrogênio [BVTW65a,b], e os valores Morse publicados por [JN54], [Ni61], [CP70] e os nossos, utilizando-se as constantes espectroscópicas de Herzberg [He50]. Entretanto, os valores Morse obtidos com as constantes [BVTW65b] apresentam maiores diferenças quando comparadas com os RKR de [BVTW66] chegando a variar de um fator ~ 2.5 na banda (2-2). É notável a concordância entre os valores obtidos por [Ni61] e [CP70], tendo-se em conta que diferentes processos de cálculo foram empregados por estes autores. A comparação entre os dois con

TABELA V.3 - Comparação entre os FCF calculados por vários autores para o sistema $N_2(2^+)$.

Ref.	Ba49	JN54	Pi54	Ni61	ZLB65	BVTW66	CP70	BSF	BSF
Pot.	M	M	Osc.H.	M	RKR	RKR	M	M	M
C.Esp.	He ³⁹ Sp ³⁵	He50	He50	He50	DH59	BVTW65	He50	He50	BVTW65
0-0	0.48	0.448	0.470	0.4493	0.455	0.4527	0.4493	0.4488	0.4672
0-1	0.32	0.328	0.350	0.3287	0.331	0.3291	0.3287	0.3281	0.3224
0-2	0.14	0.146	0.153	0.1469	0.145	0.1462	0.1469	0.1466	0.1397
0-3	0.045	0.053	0.061	0.0523	0.0494	0.0517	0.0523	0.0521	0.0480
0-4		0.016	0.027	0.0163	0.0145	0.0159	0.0163	0.0163	0.0141
0-5		0.005	0.003	0.0047	0.0039	0.0045	0.0047	0.0047	0.0037
0-6		0.001		0.0013	0.0010	0.0012	0.0013	0.0013	0.0009
1-1	0.038	0.019	0.027	0.0187	0.0229	0.0216	0.0187	0.0188	0.0352
1-2	0.22	0.203	0.198	0.2038	0.212	0.2033	0.2038	0.2037	0.2169
1-3	0.19	0.195	0.205	0.2003	0.202	0.1989	0.2003	0.2000	0.1911
1-4		0.115	0.136	0.1124	0.109	0.1097	0.1124	0.1121	0.0995
1-5		0.047	0.054	0.0484	0.0443	0.0466	0.0484	0.0482	0.0394
1-6		0.020	0.021	0.0179	0.0152	0.0169	0.0179	0.0178	0.0130
1-7		0.006	0.007	0.0060	0.0047	0.0057	0.0060	0.0060	0.0038
2-2	0.009	0.032	0.011	0.0330	0.0230	0.0238	0.0330	0.0328	0.0092
2-3	0.094	0.062	0.074	0.0596	0.0691	0.0634	0.0596	0.0597	0.0913
2-4		0.158	0.193	0.1614	0.169	0.1605	0.1614	0.1613	0.1697
2-5		0.142	0.165	0.1427	0.141	0.1393	0.1427	0.1425	0.1285
2-6		0.082	0.089	0.0830	0.0772	0.0791	0.0830	0.0828	0.0659
2-7		0.039	0.039	0.0386	0.0332	0.0362	0.0386	0.0385	0.0267
2-8		0.016	0.009	0.0156	0.0123	0.0146	0.0156	0.0156	0.0091
3-3		0.116	0.088	0.1181	0.0881	0.0882	0.1181	0.1178	0.0610
3-5		0.092	0.130	0.0889	0.102	0.0942	0.0889	0.0890	0.0229
3-6		0.141	0.181	0.1345	0.137	0.1291	0.1345	0.1344	0.1325
3-7		0.107	0.132	0.1062	0.0993	0.0986	0.1062	0.1060	0.0859
3-8		0.057	0.077	0.0616	0.0526	0.0552	0.0616	0.0614	0.0417
3-9		0.024	0.035	0.0298	0.0231	0.0257	0.0298	0.0297	0.0166
4-4		0.156	0.134	0.1570	0.116	0.1075	0.1570	0.1566	0.1014
4-6		0.032	0.061	0.0294	0.0470	0.0424	0.0294	0.0295	0.0748
4-7		0.098	0.150	0.0996	0.109	0.1001	0.0995	0.0995	0.1195
4-8		0.118	0.153	0.1105	0.104	0.0994	0.1105	0.1104	0.0964
4-9		0.077	0.104	0.0802	0.0667	0.0658	0.0802	0.0800	0.0550
4-10		0.040	0.040	0.0461	0.0340	0.0355	0.0461	0.0460	0.0251

juntos de valores RKR com valores Morse ([Ni61] por exemplo) mostra que, tomando-se [BVTW66] como referência, a concordância entre os valores RKR e Morse é melhor que a existente entre os valores RKR. Os valores desta tabela foram utilizados para gerar as intensidades teóricas apresentadas na Tabela V.4. Nesta tabela, as progressões v'' foram normalizadas para 100 para poderem ser comparadas mais facilmente.

Os valores $(I\lambda^4)_{v',v''}$ obtidos experimentalmente por vários autores são apresentados na Tabela V.5[†], junto com os nossos. Os valores de corrente nela indicados referem-se à corrente DC no canal de descarga. Comentários sobre as Tabelas V.4 e V.5 serão feitos mais adiante, quando apresentarmos os resultados teóricos calculados levando-se em conta a variação do momento de transição eletrônico.

Pelo fato de conhecermos as intensidades medidas, podemos, através da comparação com os resultados teóricos, estimar as populações relativas dos estados excitados. O procedimento para esta estimativa, que vamos agora brevemente descrever, é originário de Petrie e Small [Pi54]. Se $I_{v',v''}$ é a intensidade medida de uma banda vibracional, o valor de $\log(I\lambda^4/q)$ pode ser representado num gráfico em função do comprimento de onda λ . Idealmente o gráfico deveria consistir de um conjunto de linhas retas, todas paralelas ao eixo λ , e separadas por quantidades determinadas pe

[†] Sabemos, através de [Ty62a] e [Ho72], que estas intensidades foram também medidas, por Steers em 1957 e por Howorth em 1968, na Inglaterra. Entretanto, não conseguimos obter os valores publicados nestas teses.

TABELA V.4 - Intensidades teóricas para o sistema $N_2(2^+)$ obtidos por vários autores, na aproximação em que ${}^2R_e(r)$ é constante.

Ref.	Ba49	JN54	Pi54	Ni61	ZLB65	BVTW66	CP70	BSF	BSF
Pot.	M	M	Osc.H.	M	RKR	RKR	M	M	M
C.Esp.	He39 Sp35	He50	He50	He50	DH59	BVTW65	He50	He50	BVTW65
0-0	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
0-1	66.67	73.21	74.47	73.16	72.75	72.70	73.16	73.11	69.01
0-2	29.17	32.59	32.55	32.70	31.87	32.30	32.70	32.66	29.90
0-3	9.37	11.83	12.89	11.64	10.86	11.42	11.64	11.61	10.27
0-4		3.57	5.74	3.63	3.19	3.51	3.63	3.63	3.02
0-5		1.12	0.64	1.05	0.86	0.99	1.05	1.05	0.79
0-6		0.22		0.29	0.22	0.27	0.29	0.29	0.19
1-1	17.27	9.36	13.64	9.18	10.80	10.62	9.18	9.23	16.23
1-2	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
1-3	86.36	96.06	103.54	98.28	95.28	97.84	98.28	98.18	88.11
1-4		56.65	68.69	55.15	51.42	53.96	55.15	55.03	45.87
1-5		23.15	27.27	23.75	20.90	22.92	23.75	23.66	18.17
1-6		9.85	10.61	8.78	7.17	8.31	8.78	8.74	5.99
1-7		2.96	3.54	2.94	2.22	2.80	2.94	2.95	1.75
2-2		20.25	5.70	20.45	13.61	14.83	20.45	20.33	5.42
2-3		39.24	38.34	36.93	40.89	39.50	36.93	37.01	53.80
2-4		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
2-5		89.87	85.49	88.41	83.43	86.79	88.41	88.34	75.72
2-6		51.90	46.11	51.43	45.68	49.28	51.43	51.33	38.83
2-7		24.68	20.21	23.92	19.64	22.55	23.92	23.87	15.73
2-8		10.13	4.66	9.67	7.28	9.10	9.67	9.67	5.36
3-3		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
3-5		79.31	147.73	75.28	115.78	106.80	75.28	75.55	37.54
3-6		121.55	205.68	113.89	155.51	146.37	113.89	114.09	217.21
3-7		92.24	150.00	89.92	112.71	111.79	89.92	89.98	140.82
3-8		49.14	87.50	52.16	59.70	62.59	52.16	52.12	68.36
3-9		20.69	39.77	25.23	26.22	29.14	25.23	25.21	27.21
4-4		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
4-6		20.51	45.52	18.73	40.52	39.44	18.73	18.84	73.77
4-7		62.82	111.94	63.44	93.97	93.12	63.38	63.54	117.85
4-8		75.64	114.18	70.38	89.66	92.47	70.38	70.50	95.07
4-9		49.36	77.61	51.08	57.50	61.21	51.08	51.09	54.24
4-10		25.64	29.85	29.36	29.31	33.02	29.36	29.37	24.75

TABELA V.5 - Intensidades experimentais ($I\lambda^4$) segundo vários autores

Ref.	Ta34 Ba49	PS53	WN55	Ty62	Ty62	Ty62	Este trabalho	Este trabalho
				5mA	20mA	35mA	20mA	30mA
0-0	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
0-1	90.00	74.89	75.56	75.97	76.07	87.56	71.14	66.53
0-2	42.50	34.04	35.56	26.50	38.41	38.52	28.44	29.02
0-3	14.50	16.81	11.11	11.92	15.64	15.35	10.42	12.48
0-4	2.00			3.50	5.38	5.46	3.24	4.54
0-5	0.75						0.90	1.51
0-6							0.35	0.45
1-1	16.25	15.66	7.41	10.26	10.48	12.16	14.97	14.75
1-2	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
1-3	125.00	88.89	92.59	101.34	100.92	128.18	89.71	93.61
1-4	62.50	65.15	55.56	57.79	55.94	76.48	52.35	64.49
1-5	16.88		22.22				22.63	33.00
1-6	3.75	41.92	11.11	7.86	7.10	8.41	4.94	5.97
1-7	0.63						1.58	2.49
2-2	21.43		15.00	15.84	13.58	15.84	7.03	9.25
2-3	42.14		30.00	47.22	50.92	46.20	48.08	44.43
2-4	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
2-5	71.43	100.00	80.00	88.34	117.18	101.01	92.38	105.65
2-6	27.14		60.00	66.40	72.15	75.36	52.29	70.37
2-7	7.86		25.00	22.69	26.27	26.82	13.52	19.10
2-8	2.86		10.00				5.10	9.07
3-3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
3-5	86.49		90.00	84.58	119.64	108.10	125.42	147.31
3-6	104.05		150.00				198.80	160.76
3-7	51.35		110.00	94.72	144.33	152.19	129.84	102.70
3-8	21.62		60.00	44.23	63.64	50.26	61.92	91.22
3-9	9.46		30.00				26.78	51.62
4-4	100.00		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
4-6	43.33		34.62	37.51	33.73	47.37	33.70	51.49
4-7	49.17		102.56	144.34	78.17		84.78	117.12
4-8	44.17		102.56	116.29	73.72	98.66	79.64	130.40
4-9	19.17			45.16	43.61	46.36	47.45	80.22
4-10							21.46	31.13

las taxas de população dos níveis excitados. Um deslocamento conveniente $f(v')$ pode ser então usado para fazer todas as linhas coincidirem, sendo então a população do nível v' proporcional a $-f(v')$ potência de 10. A importância de se conhecer as populações relativas dos vários estados excitados está em que, se admitirmos uma possível variação para R_e em função da distância internuclear, a equação (V.1) fica

$$\frac{I_{v'v''} \lambda_{v'v''}^4}{q_{v'v''}} = \text{cte } N_{v'} R_e^2(r_{v'v''}) \quad (\text{V.5})$$

e a comparação entre gráficos $(I\lambda^4/Nq)_{v'v''}^{1/2}$ contra $r_{v'v''}$ para várias progressões v'' nos dá a variação de R_e em função da centróide r , $r_{v'v''}$. Existe um outro procedimento, descrito em [TN54], em que o comportamento de $R_e(r)$ é obtido diretamente de gráficos $(I\lambda^4/q)_{v'v''}^{1/2}$ contra $r_{v'v''}$. O efeito das diferentes populações é compensado através de uma renormalização, utilizando-se a razão das áreas sob as diversas curvas $(I\lambda^4/q)$ para cada progressão. As Figuras V.1 e V.2 mostram os gráficos obtidos através dos dois procedimentos. Na Figura V.1, é claro que as curvas não são retas paralelas ao eixo λ e, na Figura V.2, a variação de $(I\lambda^4/q)^{1/2}$ (ou seja, de $R_e(r)$) com $r_{v'v''}$ não é a mesma para cada $v' = \text{cte}$ e, portanto, é difícil obter-se uma expressão única para $R_e(r)$ que presente o comportamento em cada progressão v'' . Os autores [ZLB65], a partir de gráficos semelhantes aos da Figura V.2, inferem que os fatores de Franck Condon calculados usando potencial de Morse são os responsáveis por este comportamento. Entretanto gráficos feitos com $q_{v'v''}$ calculados pelo método de RKR dão basicamente

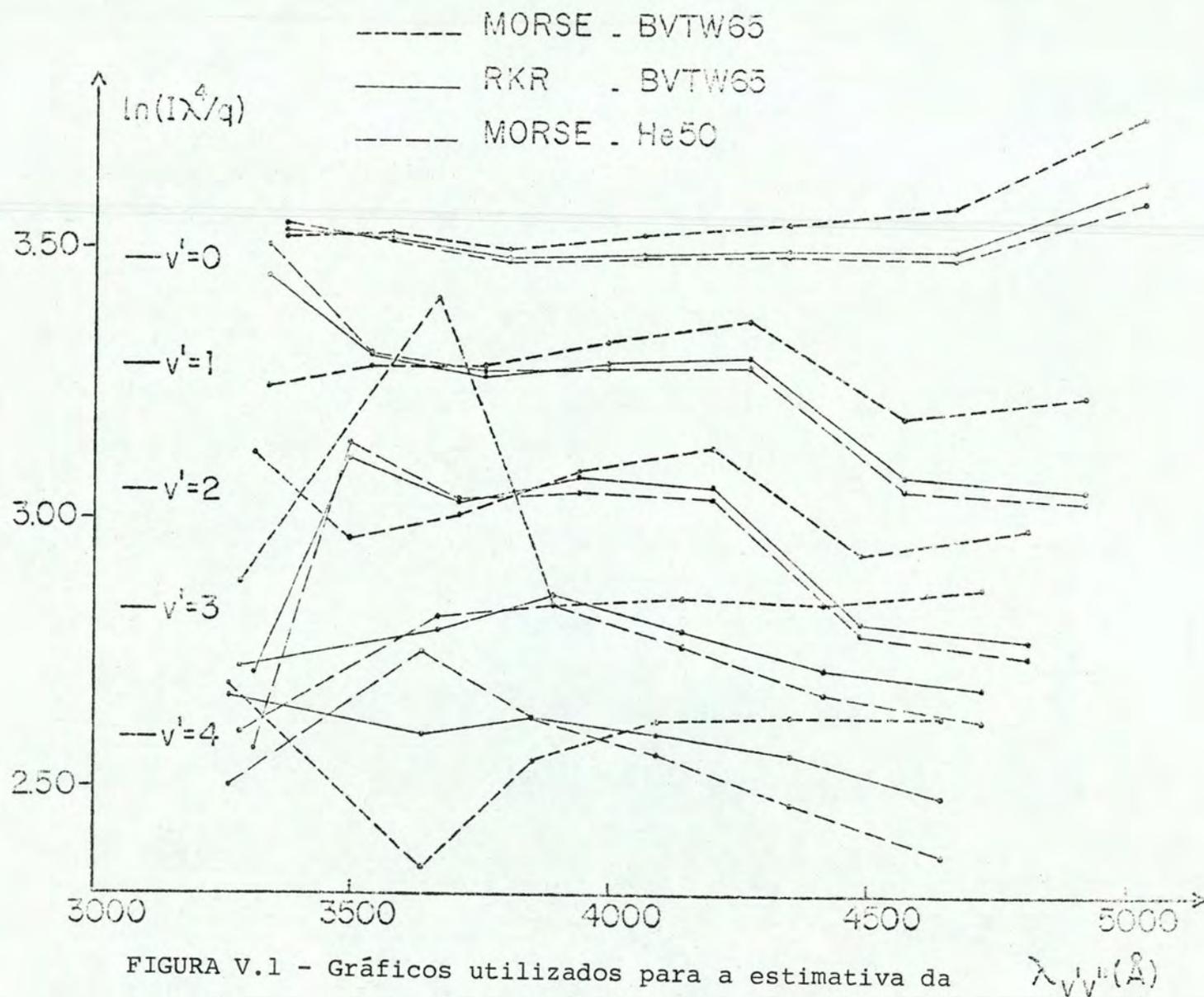


FIGURA V.1 - Gráficos utilizados para a estimativa da população dos níveis vibracionais do estado $C^3\Pi_u$ do nitrogênio (Veja texto).

$\lambda_{v^1 v^0}(\text{\AA})$

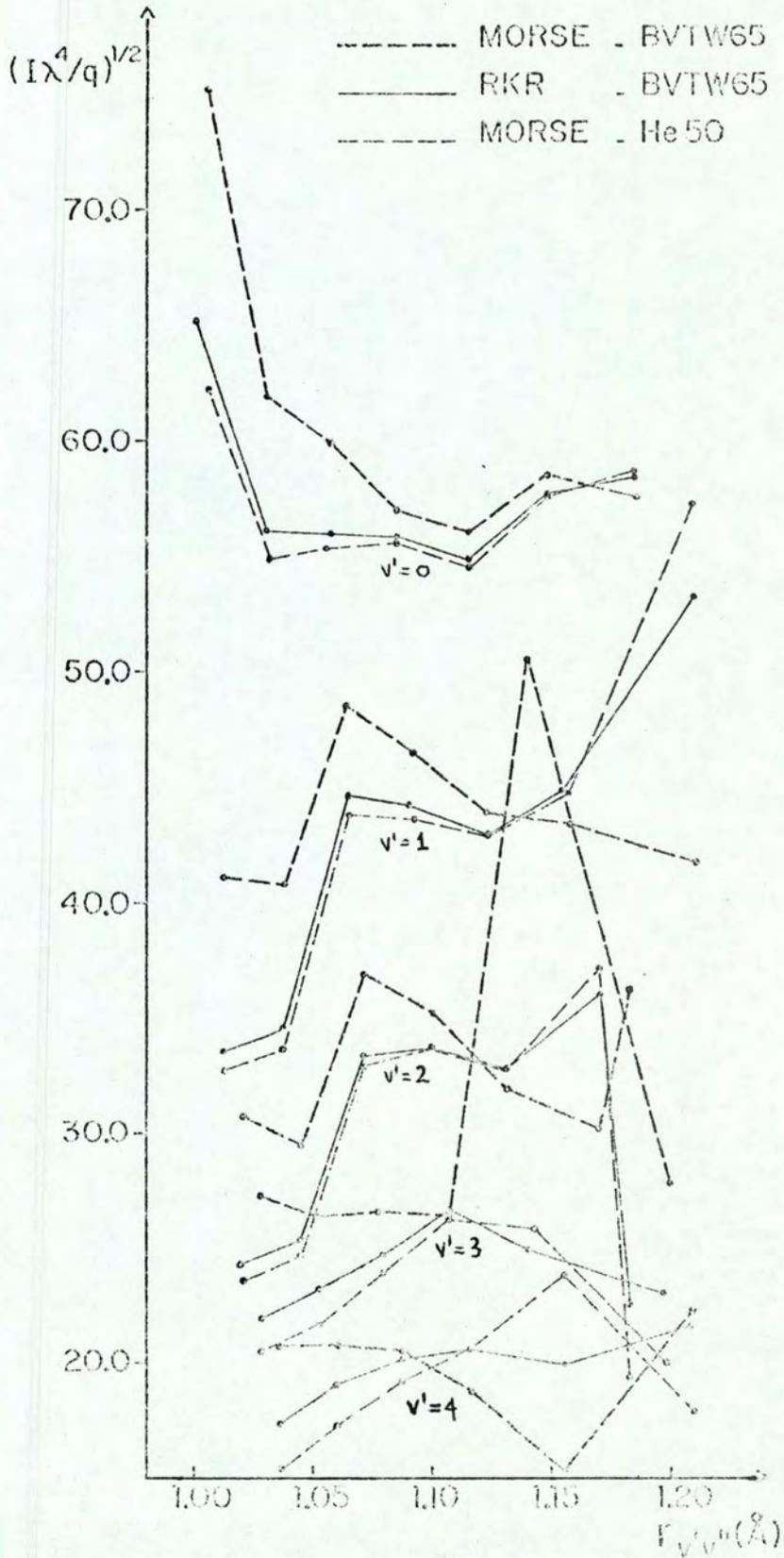


FIGURA V.2 - Variação do momento de transição eletrônico com a centróide $r_{v'v''}$.

o mesmo resultado, como mostrado nas Figuras V.1 e V.2, para os dois procedimentos. Como no gráfico $\log(I\lambda^4/q) \times \lambda$ não obtivemos retas, medimos a área sob as curvas e tomamos a média aritmética dos três conjuntos de curvas. Estes resultados, da população relativa do estado excitado $C^3\pi_u$, são apresentados na Tabela V.6 junto com valores medidos e calculados por vários autores. Uma comparação entre estes dados mostra que a concordância é bastante boa.

Como os dois conjuntos de populações são semelhantes, escolhemos arbitrariamente o primeiro, obtido dos gráficos $\log(I\lambda^4/q) \times \lambda$, para normalizar as intensidades.

Tendo os números $(I\lambda^4/q)_{v',v''}^{1/2}$ já normalizados, para se conhecer o momento de transição eletrônico necessitamos das centróides r . Estas centróides r podem ser obtidas através do programa BSF do seguinte modo: (a) colocar $R_e(r) = r$ ($a_1 = 1, a_0 = a_2 = 0$) e (b) $R_e(r) = 1$ ($a_0 = 1, a_1 = a_2 = 0$). O quadrado da centróide r é obtido pela razão dos números obtidos no passo (a) pelos obtidos no passo (b), ou seja[†]

$$r_{v',v''}^2 = \frac{\left| \int_0^\infty \Psi_{v'} r \Psi_{v''} dr \right|^2}{\left| \int_0^\infty \Psi_{v'} \Psi_{v''} dr \right|^2} \quad (V.6)$$

As centróides r assim calculadas, usando-se as constantes espectroscópicas da Tabela V.1, são apresentadas nas Tabelas V.7 e V.9 para o segundo sistema positivo do nitrogênio e o primeiro siste-

[†] Notar que o programa BSF sempre calcula o módulo ao quadrado das integrais necessárias, isto é, $\left| \int_0^\infty \Psi_{v'} r^n \Psi_{v''} dr \right|^2$, $n = 0, 1, 2$.

TABELA V.6

(a) Resultados experimentais da população do estado $C^3_{\pi_u}$

Referência	N_0/N_0	N_1/N_0	N_2/N_0	N_3/N_0	N_4/N_0
TP43	1	0.54	0.28	0.13	
TP47	1	0.60	0.32	0.16	0.09
Pi54	1	0.56	0.32	0.18	
Ty62	1	0.60	0.25	0.13	0.09
Ho72	1	0.60	0.30	0.20	0.10
Este trabalho(a)	1	0.59	0.30	0.15	0.10
Este trabalho(b)	1	0.61	0.32	0.15	0.07

(a) Usando processo de redução descrito em [Pi54].

(b) Usando processo de redução descrito em [TN54].

(b) Valores preditos

Referência	N_0/N_0	N_1/N_0	N_2/N_0	N_3/N_0	N_4/N_0
Ba49	1	0.56	0.28		
Pi54	1	0.68	0.33	0.12	0.06
Ni62	1	0.56	0.19	0.05	0.01
Ho72	1	0.57	0.32	0.14	0.08

TABELA V.7 - Centróides r para o sistema $N_2(2^+)$, calculados pelo programa BSF

v', v''	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	1.1876	1.1483	1.1149	1.0841	1.0544	1.0243	0.9924	0.9563	0.9116	0.8481	0.7325
	1.1857	1.1483	1.1149	1.0846	1.0565	1.0301	1.0051	0.9812	0.9579	0.9353	0.9128
1	1.2336	1.2136	1.1567	1.1215	1.0903	1.0607	1.0312	1.0002	0.9657	0.9243	0.8679
	1.2295	1.2097	1.1576	1.1228	1.0920	1.0638	1.0375	1.0126	0.9889	0.9660	0.9437
2	1.2878	1.2461	1.1452	1.1667	1.1279	1.0961	1.0666	1.0374	1.0073	0.9742	0.9354
	1.2785	1.2393	1.1822	1.1705	1.1313	1.0997	1.0712	1.0449	1.0201	0.9966	0.9740
3	1.3637	1.2999	1.2613	1.1826	1.1824	1.1342	1.1015	1.0719	1.0432	1.0137	0.9819
	1.3351	1.2872	1.2514	1.1982	1.2303	1.1411	1.1077	1.0788	1.0524	1.0277	1.0043
4	1.5240	1.3798	1.3127	1.2807	1.1931	1.2609	1.1405	1.1065	1.0768	1.0484	1.0196
	1.4042	1.3438	1.2964	1.2703	1.2089	1.1519	1.1550	1.1163	1.0866	1.0599	1.0353

Primeira linha: cálculos usando constantes de [BVTW65]

Segunda linha: cálculos usando constantes de [He50]

TABELA V.8 - Centróides r para o sistema $N_2(2^+)$.

v', v''	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	1.184	1.147	1.114	1.083	1.055	1.028	1.003	0.9783	0.9562	0.9336	0.9091
	1.182	1.148	1.116	1.086	1.058	1.032					
1	1.228	1.211	1.155	1.121	1.090	1.062	1.035	1.011	0.9864	0.9639	0.9430
	1.228	1.189	1.154	1.122	1.002	1.056	1.039	1.014			
2	1.278	1.239	1.168	1.165	1.129	1.098	1.069	1.042	1.018	0.9944	0.9698
	1.280	1.234	1.195	1.160	1.129	1.099	1.072	1.046	1.021		
3	1.342	1.289	1.255	1.183	1.185	1.137	1.104	1.076	1.049	1.024	1.001
	1.344	1.287	1.241	1.202	1.166	1.135	1.106	1.079	1.064	1.029	
4	1.469	1.357	1.303	1.283	1.180	1.168	1.148	1.110	1.082	1.054	1.029
	1.426	1.351	1.294	1.247	1.298	1.173	1.141	1.113	1.086	1.061	

Primeira linha: cálculos de [BVT70].

Segunda linha: cálculos de [WN55].

TABELA V.9 - Centróides r para o sistema $N_2^+(1^-)$, calculados pelo programa BSF.

$v' \backslash v''$	0	1	2	3	4	5	6	7
0	1.1015	1.0515	1.0111	0.9750	0.9409	0.9071	0.8721	0.8336
	1.1015	1.0513	1.0109	0.9748	0.9406	0.9068	0.8717	0.8333
1	1.1562	1.1136	1.0573	1.0160	0.9797	0.9458	0.9124	0.8782
	1.1563	1.1135	1.0572	1.0158	0.9795	0.9455	0.9121	0.8778
2	1.2254	1.1650	1.1343	1.0634	1.0207	0.9842	0.9504	0.9175
	1.2256	1.1651	1.1341	1.0633	1.0206	0.9840	0.9502	0.9172
3	1.3372	1.2348	1.1745	1.2003	1.0699	1.0255	0.9886	0.9550
	1.3378	1.2350	1.1746	1.1986	1.0698	1.0253	0.9884	0.9547
4	1.7700	1.3526	1.2445	1.1848	0.7759	1.0771	1.0301	0.9929
	1.7741	1.3532	1.2447	1.1849	0.7494	1.0770	1.0299	0.9927

Primeira linha: cálculos usando constantes de [KP72]

Segunda linha: cálculos usando constantes de [He50]

TABELA V.10 - Centróides r para o sistema $N_2^+(1^-)$

$v' \backslash v''$	0	1	2	3	4	5	6	7
0	1.115	1.058	1.006	0.976	0.987			
	1.097	1.053	1.013	0.974				
1	1.155	1.102	1.062	0.998	0.983	0.947	0.913	
	1.159	1.102	1.057	1.017	0.98			
2	1.246	1.161	1.124	1.053	1.006	0.984	0.971	
	1.265	1.162	1.106	1.061	1.022			
3	1.263	1.230	1.174	1.187	1.061	1.005	0.992	0.926
		1.261	1.247	1.183	1.537	1.058	1.036	1.007

Primeira linha: cálculos de [BVG70]

Segunda linha: cálculos de [WN55]

ma negativo do N_2^+ respectivamente. Em vista de estarmos usando um novo método de cálculo para estes números (expansão assintótica) apresentamos valores disponíveis na literatura, nas Tabelas V.8 e V.10, para comparação.

Com os números $I_{v',v''}$, $\lambda_{v',v''}$, $r_{v',v''}$ e com os fatores de Franck Condon apresentados na Tabela V.3 é possível estimar-se a dependência do momento de transição eletrônico em função da distância internuclear. Utilizando os dados acima mencionados (os valores utilizados estão na Tabela IV.3) calculamos o momento de transição eletrônico, usando FCF calculados pelos métodos de RKR e Morse, disponíveis na literatura e calculados pelo programa BSF, respectivamente, para detectar possíveis alterações nesta função em razão dos FCF usados. Além disso, como nos trabalhos anteriores foram usados as constantes espectroscópicas de [He50], apresentamos uma função onde estas constantes deram origem aos FCF. A expressão do momento de transição eletrônico é obtida do ajuste dos números $(I\lambda^4/q)_{v',v''}^{1/2}$, já convenientemente normalizados, com $r_{v',v''}$. No ajuste por nós efetuado, usando-se o método dos mínimos quadrados[†], alguns pontos apresentaram maior desvio que a média^{††}. Estes pontos com maior desvio são também os de menor intensidade e onde as medidas estão mais sujeitas a erro. Portanto, calculamos $R_e(r)$ ora considerando estes pontos no ajuste e ora simplesmente

[†] Os pontos usados neste ajuste estão na Tabela IV.3 nas colunas numeradas por $(R_e)_1$, $(R_e)_2$ e $(R_e)_3$ cujo significado é lá explicado.

^{††} No pior caso, 5 pontos em 33 apresentaram este desvio.

TABELA V.11 - Sumário das expressões $R_e(r)$ relativas.

	$R_e(r)$	Referência	Método
(a)	$-1 + 2.325r - 1.102r^2$	WN55, Ni63	descarga elétrica
(b)	$1 - 0.53r$	Ty62	descarga elétrica
(c)	$-1 + 1.9669r - 0.8636r^2$	JS67	†
(d)	$-1 + 2.1047r - 0.9357r^2$	Ja72	†
(e)	$1 - 0.51r$	BET77	tempo de vida
TDA	$1 + 6.0874r - 2.6399r^2$	YM77	TDA
HRPA	$1 + 6.6879r - 2.8402r^2$	YM77	HRPA
RB	$-1 + 1.9118r - 0.7992r^2$	Este trabalho	Descarga elétrica
RBD	$-1 + 2.3374r - 0.8445r^2$		
MB	$-1 + 2.2331r - 1.0893r^2$		
MBD	$-1 + 2.1149r - 0.9465r^2$		
MH	$-1 + 1.9265r - 0.8414r^2$		
MHD	$-1 + 1.8678r - 0.8127r^2$		

- RB - $q_{v,v''}$ e $r_{v,v''}$ RKR com const. espect. de [BVTW65b].
RBD - $q_{v,v''}$ e $r_{v,v''}$ RKR com const. espect. de [BVTW65b] + desvios.
MB - $q_{v,v''}$ e $r_{v,v''}$ Morse com const. espect. de [BVTW65b].
MBD - $q_{v,v''}$ e $r_{v,v''}$ Morse com const. espect. de [BVTW65b] + desvios.
MH - $q_{v,v''}$ e $r_{v,v''}$ Morse com const. espect. de [He50].
MHD - $q_{v,v''}$ e $r_{v,v''}$ Morse com const. espect. de [He50] + desvios.

† Obtidos através de nova análise dos dados experimentais de [WN55].

ignorando-os. As expressões por nós calculadas são apresentadas na Tabela V.11 junto com as de outros autores. Os valores calculados com todos os pontos são indicados pela terminação D na primeira coluna desta tabela. Nesta tabela apresentamos também expressões para $R_e(r)$ obtidas, através de ajuste pelo método dos mínimos quadrados, dos dados publicados por Yeager e McKoy [YM77]. Estes autores calcularam teoricamente o valor do momento de transição eletrônica para alguns valores da distância internuclear: os nomes TDA (Tamm-Dancoff approximation) e HRP (higher random phase approximation) referem-se às aproximações usadas nestes cálculos. Em geral, estes autores acreditam ser a aproximação HRP mais confiável. Estes cálculos teóricos são importantes porque pela primeira vez se tem uma expressão para $R_e(r)$ obtida sem envolver a centróide r . Como salientam Yeager e McKoy, esta expressão pode ser usada para testar a aproximação da centróide r . Na realidade, as intensidades calculadas com estas expressões teóricas pelo método da expansão assintótica, apresentadas na Tabela V.12, são as primeiras intensidades preditas teoricamente sem se supor o momento de transição eletrônico constante. Além disso, é digno de nota o fato de que estas intensidades foram obtidas sem recorrer-se à usual aproximação empírica da centróide r . Na Tabela V.12 são ainda apresentados os fatores de intensidade de banda, obtidas com as expressões da Tabela V.11 para $R_e(r)$, calculados pelo programa BSF. Com exceção das colunas MH e MHD, todos os fatores de intensidade de banda, apresentados na Tabela V.12, foram calculados usando as constantes espectroscópicas de [BVTW65]. A comparação destes dados com os resultados experimentais na Tabela V.5 mos-

TABELA V.12 - Fatores de intensidade de banda teóricos, para $N_2(2^+)$, calculados com $R_e(r)$ dados na Tabela V.11

	a	b	c	d	e	TDA	HRPA
Ref.	WN55 Ni63	Ty62	JS67	Ja72	BET77	YM77	YM77
0-0	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
0-1	73.13	77.07	70.69	70.92	76.31	67.48	68.09
0-2	32.84	36.51	31.03	30.50	35.81	29.24	29.47
0-3	11.44	13.57	10.32	10.62	13.22	10.05	10.11
0-4	3.48	4.37	3.45	2.84	4.13	2.97	2.98
0-5	1.00	1.25	0.70	0.71	1.10	0.78	0.78
0-6	0.21	0.31	0.15	0.17	0.28	0.18	0.18
1-1	14.43	13.85	14.81	15.15	13.97	18.09	17.25
1-2	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
1-3	92.78	96.62	88.89	89.39	95.89	88.09	87.92
1-4	49.48	54.46	44.44	45.45	53.70	45.86	45.74
1-5	19.59	23.38	18.52	18.18	22.74	18.21	18.11
1-6	6.19	8.31	3.70	6.06	7.95	6.04	5.99
1-7	2.06	2.46	1.41	1.52	2.47	1.75	1.72
2-2	6.41	5.09	4.76	5.77	5.23	3.89	4.58
2-3	50.00	48.36	52.38	51.92	49.02	53.47	53.89
2-4	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
2-5	78.21	82.18	76.19	75.00	81.70	75.48	75.61
2-6	41.03	45.45	38.10	38.46	44.77	38.84	38.78
2-7	16.67	19.64	14.29	15.38	19.28	15.76	15.69
2-8	5.13	7.07	4.76	5.77	7.19	5.38	5.34
3-3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
3-5	203.70	227.06	187.50	194.74	225.00	240.72	216.36
3-6	233.33	270.59	200.00	210.53	264.58	258.94	235.16
3-7	151.85	188.24	125.00	136.84	184.38	169.03	152.55
3-8	74.07	97.65	62.50	63.16	94.79	81.92	73.92
3-9	30.04	41.82	21.50	23.19	39.80	32.67	29.38
4-4	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
4-6	75.00	85.40	69.23	70.97	84.52	96.79	81.60
4-7	127.27	148.91	107.69	116.13	146.45	146.98	129.05
4-8	104.55	129.93	84.62	93.55	126.45	121.08	104.27
4-9	60.44	79.34	48.81	52.30	71.36	68.51	59.49
4-10	27.57	38.69	20.78	30.15	35.24	31.48	27.11

TABELA V.12 - Continuação (a)

	RB	RBD	MB	MBD	MH	MHD
	RKR	RKR	Morse	Morse	Morse	Morse
	BVTW65	BVTW65 +Desv.	BVTW65	BVTW65 +Desv.	He50	He50 +Desv.
0-0	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
0-1	67.49	66.22	72.05	70.96	70.46	70.74
0-2	28.04	27.47	32.28	30.99	30.18	30.00
0-3	9.07	9.00	11.02	10.56	9.99	9.73
0-4	2.48	2.52	3.30	3.05	2.77	2.62
0-5	0.59	0.62	0.86	0.77	0.67	0.60
0-6	0.12	0.14	0.20	0.17	0.14	0.12
1-1	15.65	16.86	14.82	14.86	14.36	13.67
1-2	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
1-3	85.33	84.49	91.19	89.66	88.49	88.20
1-4	42.13	42.04	48.33	46.57	44.80	43.92
1-5	15.55	15.85	19.27	18.15	16.84	16.05
1-6	4.69	4.96	6.35	5.83	5.15	4.71
1-7	1.20	1.34	1.80	1.60	1.32	1.14
2-2	6.93	5.97	5.84	6.28	7.24	8.17
2-3	54.42	55.90	51.14	51.82	51.85	51.33
2-4	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
2-5	72.36	72.51	77.47	76.03	74.44	73.54
2-6	34.77	35.46	40.11	38.52	36.49	35.17
2-7	12.93	13.62	16.23	15.20	13.77	12.78
2-8	3.95	4.37	5.48	4.97	4.24	3.72
3-3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
3-5	170.81	181.33	199.54	189.07	173.81	162.83
3-6	179.88	189.89	224.26	208.95	189.16	176.14
3-7	109.94	117.60	147.26	134.41	118.18	107.75
3-8	49.26	54.20	71.55	63.75	53.79	47.41
3-9	17.65	20.31	28.19	24.41	19.48	16.32
4-4	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
4-6	63.67	67.12	74.64	70.73	65.22	61.29
4-7	99.67	103.29	124.11	115.98	106.27	100.19
4-8	76.31	79.74	101.80	93.30	83.35	77.28
4-9	40.50	43.36	58.39	52.30	45.00	40.46
4-10	16.75	18.68	26.44	23.05	18.84	16.17

(a) Os símbolos desta parte da tabela estão definidos na Tabela V.11

uma boa concordância nas duas primeiras progressões v'' ($v' = 0, 1$). Nas outras progressões, as intensidades calculadas parecem "oscilar": em geral, são menores nas progressões com $v' = 2$ e 4 e maiores na progressão com $v' = 3$. É interessante observar a boa concordância entre as nossas medidas e os valores calculados usando as aproximações TDA e HRP. As intensidades de [Ty62] também concordam, porém para um valor mais baixo de corrente no canal. Uma possível causa para que as nossas medidas em 20-30 mA estejam em geral de acordo com as de [Ty62] para 5 mA é a diferente geometria do canal de descarga (ou seja, da distribuição de corrente no canal). Este fator geométrico, que usualmente não é considerado nos resultados experimentais, pode ser também o responsável por uma não melhor concordância entre as intensidades medidas.

Para uma descarga elétrica não em equilíbrio térmico é seguidamente possível definir-se uma temperatura vibracional efetiva pela inclinação de um gráfico de $\ln \left[\sum_{v''} (I\lambda^4)_{v',v''} \right]$ contra $G'(v')$, como vimos no capítulo III. Este gráfico é apresentado na Figura V.3 onde foram utilizadas as intensidades medidas com 20 mA de corrente no canal. Nele as cruces indicam que $G(v)$ foi calculado com 2 termos (até $w_e x_e$) e os pontos indicam $G(v)$ calculado até $w_e y_e$. Tanto as constantes de Herzberg como as de Benesch e outros [BVTW65b] dão praticamente os mesmos resultados. Uma análise pelo método dos mínimos quadrados destes dados dá como temperatura vibracional efetiva 3900 ± 250 K. Este resultado está plenamente de acordo com as medidas de Tyte [Ty62a]. Para a reta apresentada na Figura V.3, obtida desprezando-se os pontos extremos, a temperatura vibracional efetiva é de 3590 K.

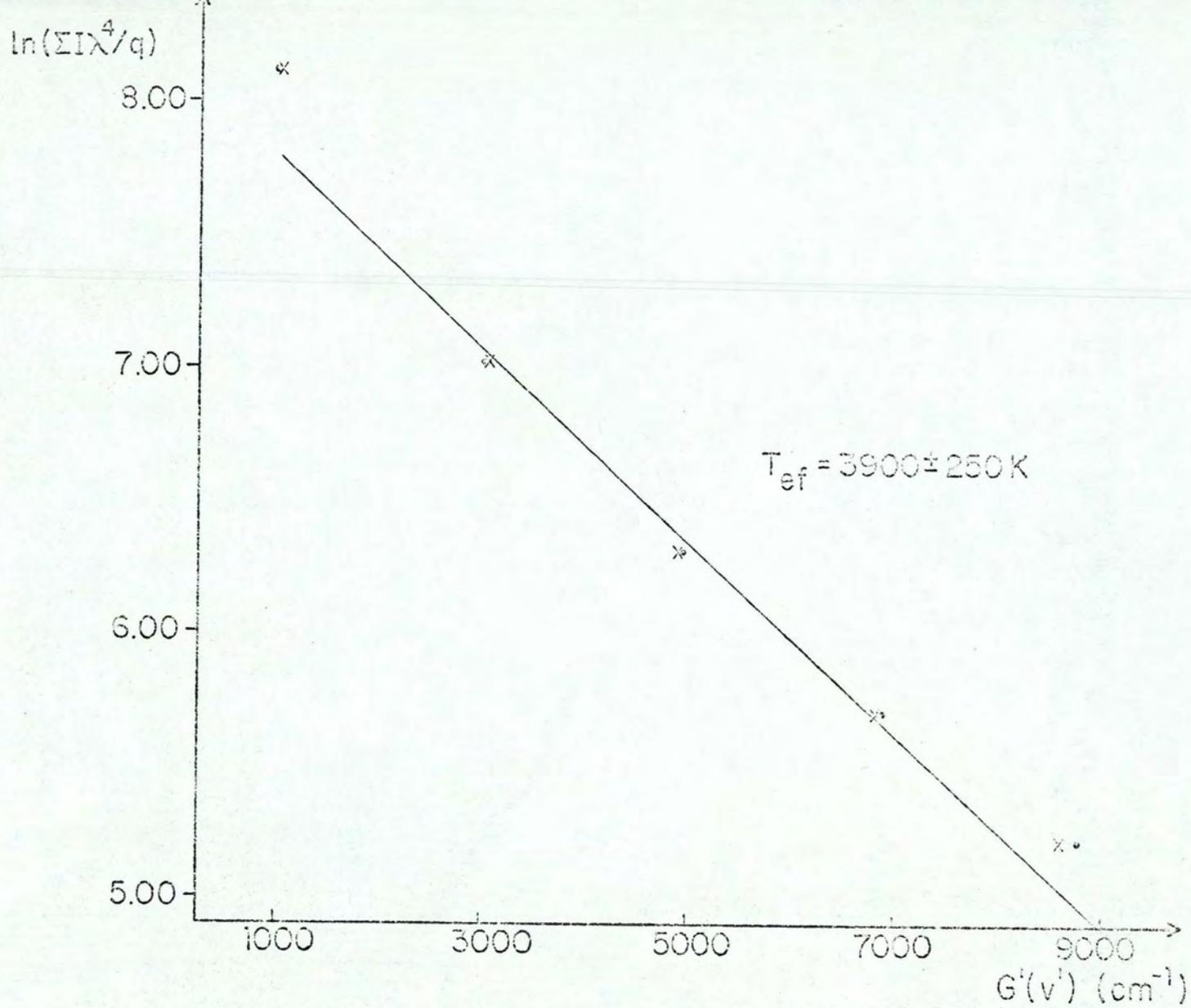


FIGURA V.3 - Temperatura vibracional efetiva do nitrogênio utilizado na descarga elétrica contínua.

A derivação da temperatura vibracional efetiva acima, como vimos no capítulo III, está baseada no fato de que $\sum_{v''} q_{v',v''} = 1$. Entretanto isto somente é verdade nas duas progressões com $v' = 0$ e 1. Portanto achamos que a temperatura vibracional efetiva é melhor representada por

$$\ln \left[\frac{\sum_{v''} (I\lambda^4)_{v',v''}}{\sum_{v''} q_{v',v''}} \right] = D - \frac{hc}{kT} G'(v') \quad (V.7)$$

onde D é uma constante. A temperatura vibracional efetiva calculada através desta relação é 4890 K.

É bem sabido que o primeiro sistema negativo do íon N_2^+ é fortemente excitado numa descarga em hélio contendo traços de nitrogênio. Este efeito tem sido utilizado por várias pessoas, cujo interesse principal é a determinação dos comprimentos de onda e a análise detalhada das bandas, para obtenção deste sistema de bandas, livre de bandas próximas de outros sistemas e resolvidas até níveis vibracionais altamente excitados [MP25]; [He28a], [He28b], [Do52]. Também foi usado com sucesso para popular o estado $B^2\Sigma_u^+$ e obter-se então emissão estimulada [CCCJS74]. No presente trabalho efetuamos medidas da distribuição de intensidade nas bandas do primeiro sistema negativo do N_2^+ excitado, não em uma mistura He- N_2 , mas sim através de uma descarga pulsada. Na Tabela V.13 apresentamos uma comparação entre as intensidades observadas por vários autores. Nesta tabela as intensidades das bandas (0-0), (1-2), (2-4) e (3-2) foram igualadas a valores arbitrários para facilitar a comparação. Uma comparação com estes números é pos

TABELA V.13 - Intensidades observadas do sistema $N_2^+(1^-)$.

Banda	SA30 ^a	SA30 ^b	SA30 ^c	DRR34 ^d	DRR34 ^c	WN55 ^e	Ty62b ^e	Este f Trabalho
0-0	100	100	100	100	100	100	100	100
0-1	80	62.5	75	75	45	32	25.3	25.3
0-2	53	12.5	35	45	22.5		5.0	3.0
1-0	8.6	11.4	12.5	10	10		21.0	19.9
1-2	10	10	10	10	10	10	10	10
1-3			5.8	6.7	4	4.3	6.0	5.1
2-1			6.7	7.1	5	26.4	30.8	34.0
2-4			5	5	5	5	5	5
3-2			5	5	5		5	5
3-4			2.9	3.0	5		0.7	0.8
3-5			2.5	2.5	5		0.5	0.6

^aDescarga elétrica contínua em N_2 .

^bExcitação com elétrons em N_2 .

^cExcitação com íons positivos em N_2 .

^dExcitação com íons positivos em mistura He- N_2 .

^eDescarga elétrica contínua em mistura He- N_2 .

^fDescarga elétrica pulsada em N_2 .

TABELA V.14 - Intensidades teóricas para sistema $N_2^+(1^-)$, obtidas por vários autores, na aproximação em que $R_e(r)$ é constante.

Banda	Ba49	WN55	Ni61	BVG70	PH71	Nossas ^a	Nossas ^b
0-0	100	100	100	100	100	100	100
0-1	40.0	36.3	39.8	43.3	40.9	36.6	36.7
0-2	10.9	9.2	10.8	12.1	11.2	9.2	9.3
1-0	10.3	9.8	10.5	10.6	10.5	9.9	9.9
1-2	10	10	10	10	10	10	10
1-3		4.2	4.6	4.7	4.8	4.2	4.2
2-1		12.0	12.3	13.5	11.8	12.6	12.6
2-4		5	5	5	5	5	5
3-2			5	5	5	5	5
3-4			1.9	2.4	1.8	2.1	2.1
3-5			2.1	2.0	2.1	2.0	2.0

^aUsando constantes espectroscópicas de [He50].

^bUsando constantes espectroscópicas de [KP72].

sível, na aproximação $R_e(r) = \text{cte}$, usando-se os fatores de Franck Condon. As intensidades teóricas derivadas destes fatores, calculadas por vários autores, são apresentadas na Tabela V.14. Os fatores de Franck Condon para o primeiro sistema negativo do N_2^+ calculados por nós encontram-se na Tabela V.15 junto com os disponíveis na literatura. A comparação dos fatores desta tabela mostra uma muito boa concordância entre os valores de [BVG70] e os calculados por nós. A comparação das intensidades teóricas da Tabela V.14 com as observadas, na Tabela V.13, mostra fatos interessantes: praticamente todas as experiências ali arroladas concordam na relação das intensidades entre as bandas (3-2), (3-4) e (3-5) (a exceção é [DRR34^C] onde a relação é 1:1:1), sendo que os FCF de [BVG70] e os nossos reproduzem este comportamento. Além disso, à exceção de [SA30^a], as medidas indicam que a banda (1-0) é mais intensa que a (1-2): este comportamento é predito por [Ba49], [Ni61], [BVG70] e [PH71]. Portanto, somente os FCF de [BVG70] conseguem reproduzir na totalidade a tendência da distribuição da intensidade apresentada pela maioria das experiências listadas na Tabela XIII. Os autores deste cálculo, entretanto, no artigo citado, não dão as constantes espectroscópicas utilizadas e, sobre o processo de cálculo, referem-se a suas teses de Doutorado na Universidade de Lyon.

Por último, como o método por nós apresentado permite o cálculo exato dos fatores de intensidade de banda, vamos calcular os tempos de vida dos níveis vibracionais do estado $C^3\pi_u$ do nitrogênio molecular N_2 .

Como vimos no Capítulo III, o tempo de vida τ_v , do es

TABELA V.15 - Comparação entre os FCF calculados por vários autores para o sistema $N_2^+(1^-)$.

Ref.	Ba49	WN55	Ni61	BVG70	PH71	Nossas	Nossas
Pot.	M	M	M	a	RKR	M	M
C.Esp.		He50	He50	a	a	He50	KP72
0-0	0.65	0.677	0.6509	0.672	0.645	0.6734	0.6724
0-1	0.26	0.246	0.2588	0.291	0.264	0.2465	0.2471
0-2	0.071	0.062	0.0702	0.081	0.072	0.0618	0.0622
0-3		0.013	0.0160	0.014	0.016	0.0131	0.0132
0-4		0.002	0.0033	0.006	0.003	0.0025	0.0025
0-5			0.0006		0.001	0.0004	0.0004
1-0	0.30	0.283	0.3014	0.307	0.303	0.2839	0.2847
1-1	0.22	0.283	0.2226	0.257	0.210	0.2590	0.2574
1-2	0.29	0.289	0.2860	0.289	0.289	0.2868	0.2868
1-3		0.120	0.1324	0.135	0.138	0.1210	0.1214
1-4		0.035	0.0427	0.041	0.044	0.0359	0.0361
1-5			0.0114	0.009	0.012	0.0088	0.0089
2-0	0.047	0.038	0.0454	0.040	0.050	0.0386	0.0389
2-1	0.41	0.397	0.4060	0.398	0.405	0.3958	0.3961
2-2	0.043	0.076	0.0506	0.088	0.043	0.0755	0.0744
2-3		0.251	0.2290	0.250	0.223	0.2443	0.2438
2-4		0.165	0.1654	0.147	0.171	0.1570	0.1574
2-5			0.0711	0.071	0.075	0.0616	0.0619
3-0	0.003		0.0022	0.007	0.003	0.0017	0.0017
3-1	0.11		0.1056	0.094	0.114	0.0911	0.0917
3-2	0.41		0.4137	0.400	0.411	0.4183	0.4181
3-3			0.0021	0.026	0.001	0.0102	0.0097
3-4			0.1557	0.194	0.144	0.1795	0.1787
3-5			0.1706	0.160	0.172	0.1689	0.1691
4-1			0.0069	0.007	0.008	0.0051	0.0052
4-2			0.1660	0.120	0.174	0.1451	0.1459
4-3			0.3792	0.390	0.385	0.3985	0.3978
4-4			0.0067	0.002	0.006	0.0007	0.0008
4-5			0.0929	0.094	0.082	0.1188	0.1179
4-6			0.1569	0.159		0.1628	0.1627

^aVeja o texto.

tado vibracional v' é dado por

$$1/\tau_{v'} = \sum_{v''} A_{v',v''} \quad (V.8)$$

onde, no sistema MKS,

$$A_{v',v''} = \frac{16\pi^3}{3h\epsilon_0 \lambda_{v',v''}^3} \frac{1}{w_{v'}} |R_{v',v''}|^2 \quad (V.9)$$

Escrevendo a probabilidade absoluta de transição $A_{v',v''}$ de um modo mais conveniente temos, notando que $w_{v'} = 6$ [Ta67],

$$A_{v',v''} = \frac{2.02734 \cdot 10^{18}}{6} \frac{S_{v',v''}}{\lambda_{v',v''}^3} \quad (V.10)$$

onde $S_{v',v''}$ é medido em unidades atômicas (1 a.u. = 2.542 Debye), λ em Ångstroms e $A_{v',v''}$ em segundos⁻¹.

No caso em que são usadas medidas relativas de intensidade para obter-se a função $R_e(r_{v',v''})$, esta função fica determinada a menos de um fator constante. Isto impede sua utilização para o cálculo do tempo de vida.

Recentemente, entretanto, foram publicados três expressões para o momento de transição eletrônico absoluto. Yeager e McKoy [YM77], usando as aproximações TDA e HRP, sugerem[†]

[†] As duas funções $R_e(r)$ a seguir foram obtidas através de um ajuste pelo método dos mínimos quadrados dos dados de [YM77]. Nestas expressões usamos unidades atômicas para $R_e(r)$ e Ångstroms para r .

$$R_e(r) = 0.3535 + 2.1519r - 0.9332r^2 \quad [\text{TDA}] \quad (\text{V.11})$$

e

$$R_e(r) = 0.3291 + 2.2010r - 0.9347r^2 \quad [\text{HRPA}] \quad (\text{V.12})$$

Becker, Engels e Tatarczyk [BET77], através de medidas de tempo de vida do estado $C^3\pi_u$, obtiveram para o momento de transição eletrônico absoluto (r em Ångstroms)

$$\begin{aligned} R_e(r) &= 4.79 \cdot 10^{-18} (1 - 0.51r) \quad \text{cm esu} \\ &= 1.884865 (1 - 0.51r) \quad \text{unidades atômicas} \end{aligned} \quad (\text{V.13})$$

Com estas expressões calculamos os fatores de intensidade de banda $S_{v',v''}$ e obtivemos os tempos de vida, através das equações (V.10) e (V.8). Os resultados teóricos do tempo de vida, calculados com os $R_e(r)$ de [YM77], junto com os valores calculados utilizando-se $R_e(r)$ dado pela equação (V.13), são apresentados na Tabela V.16. Nestes cálculos somamos os $A_{v',v''}$ até $v'' = 7$. Os valores nas colunas (b) e (c) concordam bem com os valores obtidos por Stephenson e Fraser [IR71], usando combinações lineares de funções de onda atômicas para descrever as autofunções do sistema em questão. Entretanto, os cálculos teóricos ainda não estão de acordo com os valores experimentais. Os valores apresentados na coluna (d) são uma ordem de magnitude maiores. Entretanto, na derivação da função momento de transição eletrônico, em que seu cálculo esta baseado, foi utilizada a aproximação da centróide r que,

como é bem sabido, nem sempre produz bons resultados.

TABELA V.16 - Tempo de vida dos níveis vibracionais do estado $C^3\pi_u$ do N_2 em nseg.

Nível	ANT ^a	TDA ^b	HRPA ^c	BET77 ^d	EXP ^e
$v' = 0$	52 ^f 58 ^g	51.2	49.2	219.0	36.5
$v' = 1$		48.0	46.2	216.7	36.8
$v' = 2$		45.5	43.7	216.4	37.0
$v' = 3$		44.0	42.2	222.5	34.5

^aCálculos teóricos anteriores:

^fStephenson 1951 [St51].

^gFraser 1954 [IR71].

^bValores calculados com $R_e(r)$ da equação (V.11).

^cValores calculados com $R_e(r)$ da equação (V.12).

^dValores calculados com $R_e(r)$ da equação (V.13).

^eValores experimentais de [OG76] para $v' = 0, 1, 2$ e [PDP73] para $v' = 3$.

VI - CONCLUSÕES

A extensa comparação apresentada neste trabalho sobre quantidades de interesse na física de moléculas diatômicas, derivadas pela suposição de dois tipos de potencial molecular, RKR e Morse, permite que se conclua que ambos os potenciais apresentam resultados equivalentes. Esta constatação é bastante importante, pois garante a confiabilidade dos dados obtidos a partir do potencial de Morse. Este potencial, por possuir soluções analíticas da equação de Schrödinger, permite que as quantidades moleculares de interesse sejam determinadas rapidamente, utilizando-se até computadores pequenos. Isto significa que dispendo-se de um computador de pequeno porte[†] e das constantes espectroscópicas w_e , $w_e x_e$ e B_e (ou r_e) para ambos os estados eletrônicos envolvidos, podemos gerar com precisão quantidades tais como fatores de Franck Condon, centróides r , etc. Se, além das constantes espectroscópicas w_e , $w_e x_e$ e B_e (ou r_e), conhecermos o momento de transição eletrônico, o uso do potencial de Morse permite facilmente o conhecimento dos tempos de vida dos estados vibracionais excitados e suas intensidades espectrais. Em particular, o método de cálculo por nós proposto permite que estas quantidades sejam conhecidas sem o uso da aproximação empírica da centróide r que, por inexistência de alternativa, vem sendo empregada nos últimos 25 anos. Além disso, notamos que, para um melhor entendimento do que se passa com as transições eletrônicas em moléculas diatômicas, é de extremo in-

[†] O programa BSF foi amplamente testado no computador HP-2100 com ótimos resultados.

teresse o conhecimento experimental dos tempos de vida radiativos dos estados excitados: estes dados nos permitem obter o momento de transição eletrônico absoluto do sistema, quer através do procedimento da centróide r , de ajuste pelo método dos mínimos quadrados ou de outro método qualquer. O momento de transição eletrônico, por sua vez, nos permite calcular exatamente o valor do coeficiente A de Einstein, ou seja, da probabilidade de transição, o que finalmente nos conduz às intensidades de linhas espectrais. Portanto, a partir de dados experimentais sobre os tempos de vida radiativa, que podem ser acuradamente determinados, por exemplo, pela técnica da fluorescência induzida por laser, chegamos ao conhecimento dos valores esperados para as intensidades de linhas espectrais: Com isto eliminamos o "grau de liberdade" usualmente existente no ajuste dos coeficientes a_1 do momento de transição eletrônico, $R_e(r) = a_0 + a_1 r + a_2 r^2$, que faz com que existam momentos de transição eletrônicos bons para o cálculo de tempos de vida e outros bons para o cálculo das intensidades espectrais, mas com pouca concordância entre si. É também encorajador o fato de que cálculos "ab initio" do momento de transição eletrônico, como os de [YM77], conduzam a valores tão próximos dos experimentalmente observados (veja Tabela V.16).

Finalmente, gostaríamos de mencionar que uma situação experimental bastante promissora é o estudo de moléculas e íons moleculares gerados através de uma descarga elétrica pulsada em meio gasoso, utilizando bombeamento óptico, com laser de corante. Esta técnica extremamente limpa permite o acompanhamento da evolução temporal dos estados excitados existentes no plasma (veja Fi

gura IV.9) e seu estudo em função da pressão pode levar ao conhecimento dos canais de reação, isto é da cinética química, que envolvem a criação e destruição de íons moleculares e moléculas neutras em estados excitados. Presentemente estudamos experimentalmente os tempos de vida radiativa do estado $B \ ^2\Sigma_u^+$ do íon N_2^+ , utilizando a técnica de fluorescência induzida com laser (LIF) pela absorção de um fóton, e a excitação da molécula de nitrogênio pela absorção de dois fótons.

APÊNDICE A.

DETALHES MATEMÁTICOS

1. A Integral

Na presente seção apresentamos detalhes do cálculo que leva à solução da integral (III.44), isto é, da integral

$$I_{\mu}^{\lambda}(\xi, \gamma, p) = p^{p+1} \int_0^{\infty} \exp[pg(t)] R_e(t) dt \quad (\text{A.1})$$

onde

$$p = \frac{1}{2}(K_2' + \gamma K_2'') - \frac{1}{2}(1 + \gamma) - 1 - \lambda - \gamma\mu \quad (\text{A.2})$$

e

$$g(t) = -\frac{1}{2}(t + \xi p^{\gamma-1} t^{\gamma}) + \ln t \quad (\text{A.3})$$

As variáveis e parâmetros que constam nestas expressões estão de finidos na seção III.5b.

O cálculo da integral (A.1) está baseado no fato de que o parâmetro p é grande[†], o que possibilita o emprego do método de Laplace [0174] na sua solução. Este método usa o comportamento particular do integrando de (A.1) nos casos em que p é gran

[†] Valores típicos deste parâmetro são apresentados na página 45. Notar que os valores de p dependem do conjunto de constantes espectroscópicas usadas para representar os estados eletrônicos e vibracionais envolvidos na transição molecular.

de. O valor de pico do fator $e^{pg(t)}$ ocorre para um certo valor $t = t_0$, para o qual $g(t)$ é máximo. Quando p é grande este pico é muito estreito e um gráfico do integrando nos sugere que a contribuição principal para a integral vem da vizinhança de t_0 . Baseado neste comportamento, substituímos então $g(t)$ e $R_e(t)$ pelos termos mais representativos de suas respectivas expansões em série de potências na variável $t - t_0$, e, convenientemente, extendemos os limites de integração de $-\infty$ até ∞ . A integral resultante é então facilmente calculada, dando-nos a solução desejada.

Vamos portanto expandir $g(t)$ e $R_e(t)$ em série, isto é,

$$g(t) = g(t_0) + \frac{g''(t_0)}{2!} \tau^2 + \frac{g'''(t_0)}{3!} \tau^3 + \dots \quad (A.4)$$

$$R_e(t) = R_e(t_0) + \frac{R'_e(t_0)}{1!} \tau + \frac{R''_e(t_0)}{2!} \tau^2 + \frac{R'''_e(t_0)}{3!} \tau^3 + \dots \quad (A.5)$$

onde $\tau = t - t_0$, t_0 sendo o ponto em que $g(t)$ atinge seu valor máximo. Note que $g'(t_0) = 0$. Para simplificar vamos reescrever a expansão (A.4) como

$$g(t) = g_0 + b_2 \tau^2 + b_3 \tau^3 + \dots \quad (A.6)$$

onde as correspondências são óbvias. Substituindo-se as expansões na integral (A.1) temos

$$I_{\mu}^{\lambda}(\xi, \gamma, p) = p^{p+1} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[pg_0 + pb_2 \tau^2 + pb_3 \tau^3 + \dots \right] \left[R_e(t_0) + \frac{R'_e(t_0)}{1!} \tau + \frac{R''_e(t_0)}{2!} \tau^2 + \frac{R'''_e(t_0)}{3!} \tau^3 + \dots \right] d\tau \quad (A.7)$$

$$I_{\mu}^{\lambda}(\xi, \gamma, p) = p^{p+1} e^{pg_0} \int_{-\infty}^{\infty} e^{pb_2 \tau^2} e^{pb_3 \tau^3} e^{pb_4 \tau^4} \dots$$

$$\left[R_e(t_0) + \frac{R'_e(t_0)}{1!} \tau + \frac{R''_e(t_0)}{2!} \tau^2 + \frac{R'''_e(t_0)}{3!} \tau^3 + \dots \right] d\tau \quad (A.8)$$

Expandindo agora as exponenciais no integrando nas quais a potência de τ é maior ou igual a 3, temos,

$$I_{\mu}^{\lambda}(\xi, \gamma, p) = p^{p+1} e^{pg_0} \int_{-\infty}^{\infty} e^{pb_2 \tau^2} \left[1 + pb_3 \tau^3 + \frac{p^2 b_3^2}{2!} \tau^6 + \frac{p_3 b_3^3}{3!} \tau^9 + \dots \right]$$

$$\left[1 + pb_4 \tau^4 + \frac{p^2 b_4^2}{2!} \tau^8 + \frac{p^3 b_4^3}{3!} \tau^{12} + \dots \right]$$

$$\left[1 + pb_5 \tau^5 + \frac{p^2 b_5^2}{2!} \tau^{10} + \frac{p^3 b_5^3}{3!} \tau^{15} + \dots \right]$$

...

$$\left[R_e(t_0) + \frac{R'_e(t_0)}{1!} \tau + \frac{R''_e(t_0)}{2!} \tau^2 + \frac{R'''_e(t_0)}{3!} \tau^3 + \dots \right] d\tau \quad (A.9)$$

Fazendo-se as multiplicações indicadas e colocando-se as potências de τ em ordem crescente temos

$$I_{\mu}^{\lambda}(\xi, \gamma, p) = p^{p+1} e^{pg_0} R_e(t_0) \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(-pb_2 \tau^2)} \left[1 + (pb_4 \tau^4 + \right.$$

$$+ \frac{p^2 b_3^2}{2!} \tau^6 + \dots) + \left(\frac{1}{2} \frac{R''_e(t_0)}{R_e(t_0)} \tau^2 + \right.$$

$$\left. + \frac{R'_e(t_0)}{R_e(t_0)} pb_3 \tau^4 + \dots \right) \right] d\tau \quad (A.10)$$

cuja integração nos dá

$$\begin{aligned}
 I_{\mu}^{\lambda}(\xi, \gamma, p) = & p^{p+1} e^{pg_0} R_e(t_0) \left\{ \left(\frac{\pi}{-pb_2} \right)^{1/2} + pb_4 \frac{3}{4} \left[\frac{\pi}{(-pb_2)^5} \right]^{1/2} + \right. \\
 & + \frac{p^2 b_3^2}{2} \frac{15}{8} \left[\frac{\pi}{(-pb_2)^7} \right]^{1/2} + \dots + \frac{1}{2} \frac{R_e''(t_0)}{R_e(t_0)} \frac{1}{2} \left[\frac{\pi}{(-pb_2)^3} \right]^{1/2} + \\
 & \left. + \frac{R_e'(t_0)}{R_e(t_0)} pb_3 \frac{3}{4} \left[\frac{\pi}{(-pb_2)^5} \right]^{1/2} + \dots \right\}
 \end{aligned}$$

Esta expressão pode ser simplificada resultando em

$$\begin{aligned}
 I_{\mu}^{\lambda}(\xi, \gamma, p) = & p^{p+1} e^{pg_0} R_e(t_0) \left(\frac{\pi}{-pb_2} \right)^{1/2} \left\{ 1 + \left(\frac{3b_4}{4b_2} - \frac{15}{16} \frac{b_3^2}{b_2^3} \right) / p + \dots \right. \\
 & \left. + \left(\frac{1}{4} \frac{R_e''(t_0)}{R_e(t_0)} \frac{1}{(-b_2)} + \frac{3}{4} \frac{R_e'(t_0)}{R_e(t_0)} \frac{b_3}{b_2} \right) / p + \dots \right\} \quad (A.11)
 \end{aligned}$$

Na equação (A.11) as reticências indicam os termos em $1/p^2$, $1/p^3$, etc onde p é o parâmetro cujo valor grande nos permiti usar o método de Laplace.

Considerando agora explicitamente a relação do momento de transição eletrônico $R_e(r)$ com $R_e(t)$ que aparece na equação (A.11), através das mudanças de variável $r \rightarrow z \rightarrow t$

$$K_1' \exp[-a'(r - r_0')] = z = pt$$

$$r = r_0' + \frac{1}{a'} \ln[K_1'/(pt)] \quad (A.12)$$

temos



$$I_{\mu}^{\lambda}(\xi, \gamma, p) = p^{p+1} e^{pg_0} R_e(\rho_0) \left(\frac{\pi}{-pb_2} \right)^{1/2} [1 + (E + E_1) / p] \quad (\text{A.13})$$

onde

$$E = \frac{3b_4}{4b_2^2} - \frac{15b_3^2}{16b_2^3} \quad (\text{A.14})$$

$$E_1 = \frac{1}{4} \frac{R_e''(\rho_0)}{R_e(\rho_0)} \frac{1}{(-b_2)} + \frac{3}{4} \frac{R_e'(\rho_0)}{R_e(\rho_0)} \frac{b_3}{b_2^2} \quad (\text{A.15})$$

$$\rho_0 = r'_0 + \frac{1}{a't} \ln [K'_1 / (pt_0)]$$

Para conhecer o valor da integral $I_{\mu}^{\lambda}(\xi, \gamma, p)$ precisamos especificar a forma de $R_e(r)$. Supondo que o momento de transição eletrônico é dado por

$$R_e(r) = a_0 + a_1 r + a_2 r^2 + a_3 r^3$$

temos

$$R'_e = \frac{dR_e}{dt} = \frac{dR_e}{dr} \frac{dr}{dt} = \left(-\frac{1}{a't} \right) (a_1 + 2a_2 r + 3a_3 r^2)$$

$$R''_e = \frac{d^2 R_e}{dt^2} = \frac{dR_e}{dr} \frac{d^2 r}{dt^2} + \frac{d^2 R_e}{dr^2} \left(\frac{dr}{dt} \right)^2 = \frac{1}{a't^2} (a_1 + 2a_2 r + 3a_3 r^2) + \frac{1}{(a't)^2} (2a_2 + 6a_3 r)$$

Substituindo-se estes valores na equação (A.15) obtem

mos

$$E_1 = -\frac{1}{a't_0 b_2 R_e(\rho_0)} \left[a_1 \left(\frac{3b_3}{4b_2} + \frac{1}{4t_0} \right) + a_2 \left(\frac{3b_3 \rho_0}{2b_2} + \frac{\rho_0}{2t_0} + \frac{1}{2a't_0} \right) + a_3 \left(\frac{9b_3 \rho_0^2}{4b_2} + \frac{3\rho_0^2}{4t_0} + \frac{3\rho_0}{2a't_0} \right) \right] \quad (A.16)$$

Usualmente o momento de transição eletrônico é encontrado na literatura sob forma de expansões até o termo em r^2 . Neste caso ($a_3 = 0$) a equação (A.13) reduz-se à forma (III.46).

2. A Equação Transcendental

O tempo envolvido no cálculo dos fatores de intensidade de banda é basicamente controlado pelo tempo necessário para o cálculo da integral (III.46)

$$I_{\mu}^{\lambda}(\xi, \gamma, p) = p^{p+1/2} \left(\frac{\pi}{-b_2} \right)^{1/2} \exp(pg_0) R_e(\rho_0) [1 + (E+E_1)/p]$$

Este tempo é por sua vez determinado pela rapidez com que se conhece a raiz t_0 da equação (III.47), $g'(t) = 0$.

Inicialmente [CK70], [CPC71], [Ch72] utilizaram o método de Newton-Raphson para determinar esta raiz. Entretanto, devido à particular forma da equação (III.47), este processo é lento e de convergência restrita. Notamos, porém, que esta raiz pode ser mais rapidamente determinada utilizando um processo iterativo que passamos a descrever. Por conveniência anotamos $s = t$. A equação (III.47) é explicitamente dada por

$$as^\gamma = 2-s \tag{A.17}$$

onde $a, \gamma > 0$ e

$$a = \xi\gamma p^{\gamma-1}$$

O processo iterativo consiste em encontrar-se a intersecção das curvas as^γ e $2-s$. Para tanto definimos uma variável auxiliar y onde

$$y = as^\gamma = 2-s$$

ou seja

$$y = as^\gamma \tag{A.18}$$

$$s = 2-y \tag{A.19}$$

Com isto, a partir de um valor inicial para a raiz s , calculamos y através da equação (A.18). Este y é usado para achar-se a próxima aproximação da raiz s , através da equação (A.19). A repetição deste procedimento conduz à raiz desejada. Na prática a busca pela raiz pode ser ainda abreviada: para tanto, a cada par de aproximações s_{j-1} e s_j calculadas, uma boa aproximação é dada por

$$s = \frac{s_{j-1} + s_j}{2}$$

Este valor de s é usado para gerar um novo par de aproximações à raiz, repetindo-se então o processo.

O cálculo da raiz da equação transcendental (A.17) é feito através dos comandos 243-265 do programa descrito no Apêndice seguinte. Apesar deste cálculo ser bastante rápido (cada raiz é determinada após 8-10 s_j calculados), acreditamos que ainda pode ser otimizado.

APÊNDICE B

DESCRIÇÃO DO PROGRAMA BSF

Usando as equações obtidas na seção (III.5) fizemos um programa em ALGOL para o computador Burroughs B-6700, para calcular os fatores de intensidade de banda. Apresentamos aqui instruções para o uso deste programa, que vai listado em seguida.

O programa inicia pela leitura de quatro cartões de dados, conforme os comandos READ seguintes:

```

338
339 READ(BB,<16A5>,TITLE[*])(ENDJOB);
340 READ(BB/,UWE,UWEXE,UBE,URE,LWE,LWEXE,LBE,LRE,XMU);
341 READ(BB/,JSTART,JEND,JSTEP,UVMIN,UVMAX,LVMIN,LVMAX,
342      UFLAG,UMK,LFLAG,LMK,JMK,FLAGFIT);
343 READ(BB/,AAA0,AAA1,AAA2);
344

```

O primeiro cartão de dados, serve para se imprimir um comentário qualquer no relatório de saída do programa. Em geral, este comentário identifica a espécie molecular sob estudo, o sistema de bandas e dá a referência de onde foram obtidas as constantes espectroscópicas que devem aparecer no cartão seguinte. Para este comentário, podem ser utilizadas todas as 80 colunas do cartão.

No segundo cartão, devem vir as constantes espectroscópicas do estado superior (U) e inferior (L) e também a massa reduzida da molécula. As unidades e convenção de sinal são as mesmas usadas na tabela do fim do livro de Herzberg [He50], ou seja, w_e , $w_e x_e$ e B_e em cm^{-1} , μ_A (isto é, XMU) em unidades de massa atômica, na escala de Aston, e r_e em Å . Se B_e ou r_e não forem

conhecidos para um ou ambos os estados, o programa deve ser informado pelos índices UFLAG (para o estado superior) e LFLAG (para o estado inferior), que aparecem no cartão seguinte. Como o formato livre é utilizado para a leitura dos três últimos cartões, os números devem ser perfurados em seqüência (em qualquer coluna) e simplesmente separados por vírgula. No caso de B_e ou r_e desconhecido, perfurar um número qualquer na posição correspondente (veja descrição do cartão 3).

O terceiro cartão, contém os parâmetros de controle do programa. Este programa pode ser utilizado para gerar uma série de tabelas de BSF calculados com valores diferentes de J . JSTART, JEND e JSTEP são respectivamente os valores de J inicial, final e o incremento com que devem ser geradas as diversas tabelas de BSF. Caso seja necessário o cálculo somente para $J = 0$, utilizar 0,0,2 para estas variáveis, respectivamente. Os quatro parâmetros seguintes devem indicar ao computador qual o intervalo de variação de v' e v'' , isto é, qual a dimensão dos arranjos BSF desejados: $UVMIN \leq v' \leq UVMAX$ e $LVMIN \leq v'' \leq LVMAX$. O programa está dimensionado para $v_{max} = 15$.

Como vimos na secção III.5b B_e e r_e estão relacionados pela equação

$$r_e = \sqrt{\frac{hN_A}{2c\mu_A B_e}} = 1/[0.243559 (\mu_A B_e)^{1/2}] \text{ \AA} \quad (B.1)$$

onde μ_A é a massa reduzida da molécula na escala de Aston [He50], e N_A é o número de Avogadro. Entretanto, os valores experimentais de B_e e r_e usualmente não satisfazem exatamente esta relação. Além

disso, algumas vezes somente uma das constantes, B_e ou r_e , é de terminada experimentalmente. A função dos quatro parâmetros UFLAG, UMK, LFLAG e LMK no cartão de dados é levar em conta estes fatos e, no caso de existirem as duas constantes, permitir estudar o efeito delas nos BSF. Se UFLAG = 0 o programa usa os dois valores de B_e e r_e lidos no segundo cartão. UFLAG \neq 0 serve para avisar o computador que ele deve utilizar a relação acima para calcular ou B_e ou r_e :

se UMK = 0 calcula r_e em função de B_e lido;

se UMK \neq 0 calcula B_e em função de r_e lido.

Idem para o estado inferior (LFLAG e LMK). JMK indica qual o ramo de BSF que deve ser calculado:

JMK = J' - J" = -1 \rightarrow ramo P

0 \rightarrow ramo Q

1 \rightarrow ramo R

Finalmente, neste cartão, se FLAGFIT \neq 0 o programa ajusta polinômios até o quarto grau na variável $J'(J'+1)$ para os BSF calculados, pelo método dos mínimos quadrados.

No último cartão é lido o momento de transição eletrônico $R_e(r) = a_0 + a_1 r + a_2 r^2$. A unidade da separação internuclear r é o \AA ngstrom e a notação usada para as constantes neste cartão é evidente.

Após a listagem do programa, nas páginas 118 a 121, apresentamos parte do relatório gerado para um dado conjunto de parâmetros. Os parâmetros utilizados aparecem impressos neste relatório.

```

1 BEGIN
2 % MODIFICACAO DO PROGRAMA LASER/BSF/SYM
3 % EFETUADA EM 27 DE MAIO DE 1978.
4 FILE ARKIV(KIND=DISK);
5 FILE AA(KIND=PRINTER),BB(KIND=READER);
6 REAL ARRAY STACKHIS[0:20]; REAL ZTART,HEND;
7 LABEL L1,GUT,ENDJOB,NEWDATA,LLL222,OUTPUT,NQFIT,GALHO;
8 FORMAT FC(" FRANCK CONDON FACTORS FOR"),FR(" R-CENTROIDS FOR");
9 FORMAT FS(" BAND STRENGTH FACTORS FOR"),FT(" TRANSCENDENTAL ROOTS");
10 FORMAT FFQ(X11,"FRANCK-CONDON FACTORS"),
11 FFR(X11,"R-CENTROIDS"),
12 FFS(X11,"BAND STRENGTH FACTORS"),
13 FFT(X11,"ROOTS"),
14 FFL(X11,"WAVELENGTHS"),
15 FFA(X11,"EINSTEIN'S A COEFFICIENTS"),
16 FFC(X11,"OSCILLATOR STRENGTHS") ;
17 DOUBLE UD,LD,UA,LA,UBE,LBE,UAJ,LAJ,UALP,LALP,URO,LRO,UC1,LC1,
18 UC2,LC2,UD1,LD1,UD2,LD2,UK1,LK1,UK2,LK2,GAM,KSI,P0,P,PI,
19 XMU,UWE,UWEXE,URE,LWE,LWEXE,LRE,AUX,S,S1,S2,SM,Y,TEST,
20 EPS,ROOT,CCC,XXX,YYY,TTT,JSTART,JEND,JSTEP,CTE,
21 A,SIGA,B,SIGB,R,CHS,
22 GP,A0,A2,A3,A4,T3,T4,HM2,HM3,HM4,AA0,AA1,AA2,AA3,
23 AAA0,AAA1,AAA2,AAA3,RE0,RE1,RE2,RE3,RE4,
24 UALOG,LALOG,GM0,GM2,GM20,GLOG,PLOGP0,ZAZ,UANV,LANV,
25 GM,B2,B3,B4,B5,B6,B7,B8,E1,E2,E3,E4;
26 INTEGER KONTROL,JMK,UJ,LJ,UVMIN,UVMAX,LVMIN,LVMAX,UU,LL,
27 LAMBDA,MU,NN,MIN,MAX,FLAGFIT,UFLAG,LFLAG,UMK,LMK,
28 LGOP,
29 INTER,NPTS,MM,KK,FALTA;
30 DOUBLE ARRAY XX,YY,YCALC[1:500],FITS[1:500,1:10],CFF[1:5,1:5],
31 TABLE,UBETA,LBETA,UB1,LB1,D,Q,I,CDEF,BIN[0:50,0:50],
32 W[0:50,0:50,0:50],LFAT[0:50],TITLE[1:16],
33 G[0:50,0:50,0:50],RCENT[0:50,0:50],
34 AMN,IBSF,IRCENT,BSF,RAIZ[0:50,0:50],
35 H[0:50,0:50,0:50],
36 CHI,SCF[1:5];
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52

```

```

53
54 DOUBLE PROCEDURE DETERM(MTX,ORDER);
55 DOUBLE ARRAY MTX[1,1]; INTEGER ORDER;
56 BEGIN
57 DOUBLE DET; INTEGER K,J,II; LABEL FINAL,OK;
58 DOUBLE SAVE;
59 DOUBLE ARRAY MAT[1:10,1:10];
60 FOR K:=1 STEP 1 UNTIL ORDER DO
61 FOR J:=1 STEP 1 UNTIL ORDER DO MAT[K,J]:=MTX[K,J];
62 DET:=1;
63 FOR K:=1 STEP 1 UNTIL ORDER DO
64 BEGIN
65 IF MAT[K,K] NEQ 0 THEN GO TO OK
66 ELSE FOR J:=K STEP 1 UNTIL ORDER DO
67 IF MAT[K,J] NEQ 0 THEN
68 BEGIN
69 FOR II:=K STEP 1 UNTIL ORDER DO
70 BEGIN
71 SAVE:=MAT[II,J];
72 MAT[II,J]:=MAT[II,K];
73 MAT[II,K]:=SAVE;
74 END;
75 DET:=-DET; GO TO OK;
76 END ;
77 DETERM:=0; GO TO FINAL;
78 OK:
79 DET:=DET*MAT[K,K];
80 IF K=ORDER NEQ 0 THEN FOR II:=K+1 STEP 1 UNTIL ORDER DO
81 FOR J:=K+1 STEP 1 UNTIL ORDER DO
82 MAT[II,J]:=*-MAT[II,K]*MAT[K,J]/MAT[K,K];
83 END;
84 DETERM:=DET;
85 FINAL:
86 END OF PROCEDURE DETERM;
87
88
89 PROCEDURE LINFIT(X,Y,NPTS,A,SIGMAA,B,SIGMAB,RR,YCALC);
90 DOUBLE ARRAY X,Y,YCALC[1]; INTEGER NPTS;
91 DOUBLE A,SIGMAA,B,SIGMAB,RR;
92 BEGIN
93 DOUBLE SUM,SUMX,SUMY,SUMX2,SUMY2,SUMXY,XI,YI,DELTA,VARNCE;
94 INTEGER II;
95 SUM:=SUMX:=SUMY:=SUMX2:=SUMY2:=SUMXY:=0;
96 FOR II:=1 STEP 1 UNTIL NPTS DO
97 BEGIN
98 XI:=X[II]; YI:=Y[II];
99 SUM :=**+1;
100 SUMX :=**+XI;
101 SUMY :=**+YI;
102 SUMX2:=**+XI*XI;
103 SUMY2:=**+YI*YI;
104 SUMXY:=**+XI*YI;
105 END;
106 DELTA:=SUM*SUMX2-SUMX*SUMX;
107 A:=(SUMX2*SUMY -SUMX*SUMXY)/DELTA;
108 B:=(SUMXY*SUM -SUMX*SUMY)/DELTA;
109 VARNCE:=(SUMY2+A*A*SUM+B*B*SUMX2-2*(A*SUMY+B*SUMXY-A*B*SUMX))/(NPTS-2)
110 SIGMAA:=DSQRT(VARNCE*SUMX2/DELTA);
111 SIGMAB:=DSQRT(VARNCE*SUM /DELTA);
112 RR:=(SUM*SUMXY-SUMX*SUMY)/DSQRT(DELTA*(SUM*SUMY2-SUMY*SUMY));
113 FOR II:=1 STEP 1 UNTIL NPTS DO YCALC[II]:=A+B*X[II];
114 END OF LINEAR FIT ;
115

```

116

117

118

119

120

121

122

123

124

125

126

127

128

129

130

131

132

133

134

135

136

137

138

139

140

141

142

143

144

145

146

147

148

149

150

151

152

153

154

155

156

157

158

159

160

161

162

163

164

165

166

167

168

169

170

171

172

173

174

175

176

177

178

```

PROCEDURE POLFIT(X,Y,NPTS,DEGREE,A,CHISQR,YCALC);
DOUBLE ARRAY A,X,Y,YCALC[1]; INTEGER NPTS,DEGREE; DOUBLE CHISQR;
BEGIN
DOUBLE ARRAY SUMX,SUMY[1:10],ARAY[1:10,1:10];
DOUBLE CHISQ,XTERM,YTERM,XI,YI,DELTA;
INTEGER II,JJ,KK,LL,N,NTERMS;      INTEGER NMAX;
LABEL FIM;
NTERMS:=DEGREE+1;      NMAX:=2*NTERMS-1;
FOR N:=1 STEP 1 UNTIL NTERMS DO A[N]:=0;      CHISQR:=0;
IF NPTS<=NTERMS LEQ 0 THEN GO TO FIM;
FOR N:=1 STEP 1 UNTIL NMAX DO SUMX[N]:=SUMY[N]:=0;      CHISQ:=0;
FOR II:=1 STEP 1 UNTIL NPTS DO
BEGIN
XI:=X[II];      YI:=Y[II];      XTERM:=1;
FOR N:=1 STEP 1 UNTIL NMAX DO
BEGIN
SUMX[N]:=**+XTERM;
XTERM:=XTERM*XI;
END;
YTERM:=YI;
FOR N:=1 STEP 1 UNTIL NTERMS DO
BEGIN
SUMY[N]:=**+YTERM;
YTERM:=YTERM*XI;
END;
CHISQ:=CHISQ+YI*YI;
END;
FOR JJ:=1 STEP 1 UNTIL NTERMS DO
FOR KK:=1 STEP 1 UNTIL NTERMS DO      ARAY[JJ,KK]:=SUMX[JJ+KK-1];
DELTA:=DETERM(ARAY,NTERMS);
IF DELTA = 0 THEN BEGIN
FOR JJ:=1,2,3,4 DO A[JJ]:=0; CHISQR:=0; GO TO FIM;
END;
FOR LL:=1 STEP 1 UNTIL NTERMS DO
BEGIN
FOR JJ:=1 STEP 1 UNTIL NTERMS DO
BEGIN
FOR KK:=1 STEP 1 UNTIL NTERMS DO ARAY[JJ,KK]:=SUMX[JJ+KK-1];
ARAY[JJ,LL]:=SUMY[JJ];
END;
A[LL]:=DETERM(ARAY,NTERMS)/DELTA;
END;
FOR JJ:=1 STEP 1 UNTIL NTERMS DO
BEGIN
CHISQ:=**-2*A[JJ]*SUMY[JJ];
FOR KK:=1 STEP 1 UNTIL NTERMS DO
CHISQ:=**+A[JJ]*A[KK]*SUMX[JJ+KK-1];
END;
CHISQR:=CHISQ/(NPTS-NTERMS);
FIM;
FOR JJ:=1 STEP 1 UNTIL NPTS DO
BEGIN
YCALC[JJ]:=A[1];
XI:= IF X[JJ]=0 THEN 1.0@@-30 ELSE X[JJ];
FOR KK:=1 STEP 1 UNTIL DEGREE DO

```

179
180
181
182
183
184
185
186
187
188
189
190
191
192
193
194
195
196
197
198
199
200
201
202
203
204
205
206
207
208
209
210
211
212
213
214
215
216
217
218
219
220
221
222
223
224
225
226
227
228
229
230
231
232
233
234
235
236
237
238
239
240
241

YCALC[JJ]:=+A[KK+1]*XI**KK;

- 110 -

END;

END OF POLYNOMIAL FIT;

DEFINE RE(R) = AA0+AA1*R+AA2*R*R+AA3*R*R*R #;

DEFINE SAI(Q,FFF) =

WRITE(AA,FFF);

FOR NN:=LVMIN STEP 7 UNTIL LVMAX DO

BEGIN

WRITE(AA,</>);

MAX:=6+MIN:=NN;

IF MAX GTR LVMAX THEN MAX:=LVMAX;

WRITE(AA,<X11,"V' I V'" --> ",I6,6I16>); FOR LL:=MIN STEP 1 UNTIL MAX DO LL);

FOR UU:=UVMIN STEP 1 UNTIL UVMAX DO

WRITE(AA,<X9,I4,X3,7D16.8>); UU; FOR LL:=MIN STEP 1 UNTIL MAX DO [Q(UU,LL)];

END;

WRITE(AA,<>//>);

#;X *****

DEFINE SAIDA(FF,W) =

WRITE(AA[SKIP 1]);

WRITE(AA,FF);

WRITE(AA,<X1,16A5>); TITLE[*];

WRITE(AA,<" REDUCED MASS = ",F16.10>); XMU);

WRITE(AA,<" UPPER WE,WEXE,BE,RE: ",4(X2,F15.8)>); UWE,UWEXE,UBE,URE);

WRITE(AA,<" LOWER WE,WEXE,BE,RE: ",4(X2,F15.8)>); LWE,LWEXE,LBE,LRE);

WRITE(AA,<" A0,A1,A2,A3= ",4F15.6>); AA0,AA1,AA2,AA3);

WRITE(AA,<>//>);

IF JMK=0 THEN WRITE(AA,<X3,"Q BRANCH">)

ELSE IF JMK=1

THEN WRITE(AA,<X3,"R BRANCH">)

ELSE WRITE(AA,<X3,"P BRANCH">);

FOR UU:=UVMIN STEP 1 UNTIL UVMAX DO

BEGIN

WRITE(AA,</>);

WRITE(AA,<X3," J' ",*(X5,I2,"",I2)>); LVMAX+1,

FOR LL:=LVMIN STEP 1 UNTIL LVMAX DO [UU,LL];

FOR NN:=0 STEP 1 UNTIL KONTROL DO

WRITE(AA,<X3,F7.2,12(X4,F6.4)>); W[NN,50,50];

FOR LL:=LVMIN STEP 1 UNTIL LVMAX DO W[NN,UU,LL];

END;

#;X *****

```

242 DEFINE CONSTANTES(P,KSI,GAM,L1)=
243 % LOOK FOR G(S) MAXIMUM *****
244 AUX:=KSI*GAM*P**(GAM-1);
245 S:=SM;
246 FOR NN:=1 STEP 1 UNTIL 5000 DO
247 BEGIN
248 Y:=AUX*(2-AUX*S**GAM)**GAM;
249 S1:=2-AUX*(2-Y)**GAM;
250 S2:=2-AUX*S1**GAM;
251 SM:=(S1+S2)/2;
252 TEST:=DABS(-0.5*(1+AUX*SM**(GAM-1))+1/SM);
253 IF TEST LEQ 1.0@@-20 THEN GO TO L1;
254 S:=SM;
255 END;
256 WRITE(AA,<" DO NOT CONVERGE ",100("#")>);
257 WRITE(AA,<" AUX,P,SOLD,SNEW: ">);
258 WRITE(AA,<4(X1,D32.20)>,AUX,P,S,SM);
259 UVMAX:=LAMBDA;
260 LVMAX:=MU-1;
261 GO OUT;
262 L1:
263 INTER:=INTER+NN;
264 % THERE'S THE ROOT ... STORED IN SM
265 RAIZ[LAMBDA,MU]:=SM; #;
266 %
267 %
268
269
270
271
272 DEFINE INTEGRAL(P,KSI,GAM)=
273 % INTEGRAL EVALUATION *****
274 % CHANG & KARPLUS NOTATION
275
276 SM:=RAIZ[LAMBDA,MU];
277 ROOT:=DLN(UK1/(P*SM))/UA+URO;
278 AUX:=KSI*P**(GAM-1)/2;
279 GM:=-SM/2-AUX*SM**GAM+DLN(SM);
280 AUX:=AUX*GAM*(GAM-1)*SM**(GAM-2);
281 S:=1/(SM*SM);
282 GM2:=-AUX-S;
283 GP:=KSI*P**(GAM-1)*GAM/2;
284 A0:=GP*SM**GAM/GAM;
285 A2:=A0*GAM*(GAM-1)/SM**2;
286 A3:=A2*(GAM-2)/SM;
287 T3:=S/SM;
288 A4:=A3*(GAM-3)/SM;
289 T4:=T3/SM;
290 HM2:=-A2-S;
291 HM3:=-A3+2*T3;
292 HM4:=-A4-6*T4;
293 E1:=HM4/(8*HM2**2)+5*HM3**2/(24*(-HM2)**3);
294 I[LAMBDA,MU]:=1+E1/P;
295 RE1:=-1/(UA*SM); RE2:=-RE1/SM;
296 EPS:=(RE1*HM3/HM2-RE2)/(2*HM2*ROOT);
297 IRCENT[LAMBDA,MU]:=ROOT*(1+(E1+EPS)/P);
298 S1:=AA1+2*AA2*ROOT+3*AA3*ROOT*ROOT;
299 RE1:=S1/(-UA*SM);
300 RE2:=-RE1/SM+(2*AA2+6*AA3*ROOT)/(UA*SM*UA*SM);
301 EPS:=(RE1*HM3/HM2-RE2)/(2*HM2);
302 S1:=RE(ROOT);
303 IBSF[LAMBDA,MU]:=S1+(E1*S1+EPS)/P;
304 #;

```

```

305
306
307
308
309
310
311 ON ANYFAULT [STACKHIS[*]:NN],
312     BEGIN
313     FALTA:=100;
314     WRITE(AA,<" OCCURRED FAULT NUMBER ">I3>,NN);
315     WRITE(AA,<20A6>,STACKHIS[*]);
316     GO TO GALHO;
317     END;
318 CTE:=0.243559;
319 LFAT[0]:=0;
320 FOR NN:=1 STEP 1 UNTIL 50 DO LFAT[NN]:=LFAT[NN-1]+DLN(NN);
321
322
323 * CALCULATION OF BINOMIAL COEFFICIENTS *****
324
325
326 BIN[0,0]:=1;
327 FOR UU:=1 STEP 1 UNTIL 50 DO
328     BEGIN
329     BIN[UU,0]:=1;
330     FOR LL:=1 STEP 1 UNTIL UU DO BIN[UU,LL]:=BIN[UU-1,LL-1]+BIN[UU-1,LL];
331     ;END;
332 FOR UU:=0 STEP 1 UNTIL 50 DO
333     FOR LL:=0 STEP 1 UNTIL UU DO BIN[UU,LL]:=DLN(BIN[UU,LL]);
334
335 PI:=3.14159265358979323846264@@0;
336 NEWDATA;
337 FALTA:=0;
338
339 READ(BB,<16A5>,TITLE[*])[ENDJOB];
340 READ(BB,/UWE,UWEXE,UBE,URE,LWE,LWEXE,LBE,LRE,XMU);
341 READ(BB,/JSTART,JEND,JSTEP,UVMIN,UVMAX,LVMIN,LVMAX,
342     UFLAG,UMK,LFLAG,LMK,JMK,FLAGFIT);
343 READ(BB,/AAA0,AAA1,AAA2);
344
345 AA0:=AAA0; AA1:=AAA1; AA2:=AAA2;
346 WRITE(AA[SKIP 1]);
347 UD:=UWE*UWE/(4*UWEXE);
348 LD:=LWE*LWE/(4*LWEXE);
349 UA:=0.243559*DSQRT(XMU*UWEXE);
350 LA:=0.243559*DSQRT(XMU*LWEXE);
351 GAM:=LA/UA;
352 UALOG:=DLN(UA); LALOG:=DLN(LA);
353 IF UFLAG = 1 THEN
354     IF UMK = 1 THEN UBE:=1/((CTE*URE)**2*XMU)
355     ELSE URE:=1/(CTE*DSQRT(XMU*UBE));
356 IF LFLAG = 1 THEN
357     IF LMK = 1 THEN LBE:=1/((CTE*LRE)**2*XMU)
358     ELSE LRE:=1/(CTE*DSQRT(XMU*LBE));
359 IF JSTART=0 AND JMK NEQ 0 AND JMK NEQ 1 THEN JSTART:=1;
360 LJ:=JSTART-JSTEP; KONTROL:=-1;
361 WHILE LJ LSS JEND DO
362     BEGIN
363     ZTART:=TIME(2);
364     FOR NN:=0 STEP 1 UNTIL 50 DO
365     FILL Q[NN,*] WITH 51("AAAAAA");
366     KONTROL:=*+1;
367     UJ:=LJ:=LJ+JSTEP;

```

```

368 IF JMK NEG 0 THEN
369 IF JMK=1 THEN UJ:=LJ+1          % R-BRANCH
370 ELSE UJ:=LJ-1;                % P-BRANCH
371 UAJ:=UBE*UJ*(UJ+1);
372 LAJ:=LBE*LJ*(LJ+1);
373 UALP:=4*UAJ*UBE/(UWE**2);
374 LALP:=4*LAJ*LBE/(LWE**2);
375 URO:=URE*(1.0+UALP);
376 LRO:=LRE*(1.0+LALP);
377 UC1:= UAJ/(UA*URO*(1+UALP)**2)*(4-6/(UA*URO));
378 LC1:= LAJ/(LA*LRO*(1+LALP)**2)*(4-6/(LA*LRO));
379 UC2:= UAJ/(UA*URO*(1+UALP)**2)*(3/(UA*URO)-1);
380 LC2:= LAJ/(LA*LRO*(1+LALP)**2)*(3/(LA*LRO)-1);
381 UD1:=UD*DEXP(-UA*URE*UALP);
382 LD1:=LD*DEXP(-LA*LRE*LALP);
383 UD2:=UD*DEXP(-2*UA*URE*UALP);
384 LD2:=LD*DEXP(-2*LA*LRE*LALP);
385 UK1:=2*DSQRT((UD2+UC2)/UWEXE);
386 LK1:=2*DSQRT((LD2+LC2)/LWEXE);
387 UK2:=2*(2*UD1-UC1)/(UWEXE*UK1);
388 LK2:=2*(2*LD1-LC1)/(LWEXE*LK1);
389 KSI:=(LK1/UK1**GAM)*DEXP(LA*LRO-UA*URO*GAM);
390 PO:=0.5*((UK2+GAM*LK2)-3-GAM);
391 PLOGPO:=(PC+0.5)*DLN(PO);
392 GLOG:=DLN(KSI);
393
394
395 E1:=2*UBE/UWE;      E2:=2*LBE/LWE;
396 E3:=6*UBE*UBE*(DSQRT(UWEXE/UBE)-1)/UWE;
397 E4:=6*LBE*LBE*(DSQRT(LWEXE/LBE)-1)/LWE;
398 GALHO:
399 WRITE(AA,<X1,16A5>,TITLE[*]);
400 WRITE(AA,<X1,"REDUCED MASS = ",F16.10>,XMU);
401 WRITE(AA,<X1,"GAM,KSI,PO = ",3(X2,D20.10)>,GAM,KSI,PO);
402 WRITE(AA,<" A0,A1,A2,A3 = ",4F15.6>,AA0,AA1,AA2,AA3);
403 WRITE(AA,</>);
404 WRITE(AA,<X1,9(" *")>," UPPER STATE DATA ",95(" *")>);
405 WRITE(AA,<X1"WE,WEXE,RE,BE,D,A=">,6(X2,F15.8)>,UWE,UWEXE,URE,UBE,UD,UA);
406 WRITE(AA,<X1"AJ,ALPHA,RO,C1,C2=">,7(X1,D15.8)>,UAJ,UALP,URO,UC1,UC2);
407 WRITE(AA,<X1"D1,D2,K1,K2=">,5(X2,D19.10)>,UD1,UD2,UK1,UK2);
408 WRITE(AA,<" J = ",F7.2>,UJ);
409 WRITE(AA,<" JAMES' GAMMA = ",D16.8," PEKERIS' ALPHA-E = ",D16.8>,
410 E1,E3);
411 WRITE(AA,<X1,9(" *")>," LOWER STATE DATA ",95(" *")>);
412 WRITE(AA,<X1"WE,WEXE,RE,BE,D,A=">,6(X2,F15.8)>,LWE,LWEXE,LRE,LBE,LD,LA);
413 WRITE(AA,<X1"AJ,ALPHA,RO,C1,C2=">,7(X1,D15.8)>,LAJ,LALP,LRC,LC1,LC2);
414 WRITE(AA,<X1"D1,D2,K1,K2=">,5(X2,D19.10)>,LD1,LD2,LK1,LK2);
415 WRITE(AA,<" J = ",F7.2>,LJ);
416 WRITE(AA,<" JAMES' GAMMA = ",D16.8," PEKERIS' ALPHA-E = ",D16.8>,
417 E2,E4);
418 WRITE(AA,<X1,124(" *")>);
419 W[KONTROL,16,48]:=E1;   W[KONTROL,17,48]:=E3;
420 W[KONTROL,40,48]:=E2;  W[KONTROL,41,48]:=E4;
421 WRITE(AA,</>);
422 WRITE(AA,</>);
423 IF FALTA=100 THEN GO TO OUTPUT;
424 IF UK2 LSS 2*UVMAX THEN WRITE(AA,<" UVMAX CHANGED TO ",I6>,
425 UVMAX:=UK2/2);
426 IF LK2 LSS 2*LVMAX THEN WRITE(AA,<" LVMAX CHANGED TO ",I6>,
427 LVMAX:=LK2/2);
428
429
430 FOR UU:=UVMIN STEP 1 UNTIL UVMAX DO

```

```

431 FOR LAMBDA:=1 STEP 1 UNTIL UU DO
432   UBETA(UU,LAMBDA):=UBETA(UU,LAMBDA-1)+DLN(UK2-UU-LAMBDA);
433 FOR UU:=UVMIN STEP 1 UNTIL UVMAX DO
434   FOR LAMBDA:=1 STEP 1 UNTIL UU DO
435     UB1(UU,LAMBDA):=  BIN(UU,LAMBDA) +UBETA(UU,LAMBDA);
436   FOR LL:=LVMIN STEP 1 UNTIL LVMAX DO
437     FOR MU:=1 STEP 1 UNTIL LL DO
438       LBETA(LL,MU):=LBETA(LL,MU-1)+DLN(LK2-LL-MU);
439   FOR LL:=LVMIN STEP 1 UNTIL LVMAX DO
440     FOR MU:=1 STEP 1 UNTIL LL DO
441       LB1(LL,MU):=  BIN(LL,MU) +LBETA(LL,MU)-GLOG*MU;
442   %
443   SM:=1;
444
445   LAMBDA:=MU:=0;
446   CONSTANTES(PO,KSI,GAM,L1);
447   INTEGRAL(PO,KSI,GAM);
448   GM0:=GM;      GM20:=GM2;
449
450   ZAZ:=-UALOG+(DLN(2*PI)+(LK2-1)*GLOG-DLN(-GM20))/2+PLOGPO+PO*GM0;
451   FOR UU:=UVMIN STEP 1 UNTIL UVMAX DO
452     BEGIN
453       UANV:=(UALOG+DLN(UK2-2*UU-1)+DLGAMMA(UK2-UU)-LFAT(UU)
454             -2*DLGAMMA(UK2-2*UU))/2;
455       AUX:=ZAZ+UANV-UBETA(UU,UU);
456       FOR LL:=LVMIN STEP 1 UNTIL LVMAX DO
457         BEGIN
458           LANV:=(LALOG+DLN(LK2-2*LL-1)+DLGAMMA(LK2-LL)-LFAT(LL)
459                 -2*DLGAMMA(LK2-2*LL))/2;
460           CDEF(UU,LL):=DEXP(AUX+LANV-LBETA(LL,LL));
461         END;
462       END;
463
464
465
466   INTER:=0;
467   FOR LAMBDA:=0 STEP 1 UNTIL UVMAX DO
468     FOR MU      :=0 STEP 1 UNTIL LVMAX DO
469       BEGIN
470         P:=PO-LAMBDA-GAM*MU;
471         CONSTANTES(P,KSI,GAM,LLL222);
472       END;
473
474   FOR UU:=UVMIN STEP 1 UNTIL UVMAX DO
475     FOR LL:=LVMIN STEP 1 UNTIL LVMAX DO
476       BEGIN
477         FOR LAMBDA:=0 STEP 1 UNTIL UU DO
478           FOR MU      :=0 STEP 1 UNTIL LL DO
479             BEGIN
480               P:=PO-LAMBDA-GAM*MU;
481               INTEGRAL(P,KSI,GAM);
482               AUX:=DEXP(UB1(UU,LAMBDA)+LB1(LL,MU)+(P+0.5)*DLN(P)-PLOGPO+
483                         P*GM-PO*GM0);
484               D[LAMBDA,MU]:=(IF (LAMBDA+MU).[0:1]=0 THEN 1 ELSE -1)*
485                             AUX*DSQRT(GM20/GM2);
486             END;
487           AUX:=E2:=E3:=0;
488           FOR LAMBDA:=0 STEP 1 UNTIL UU DO
489             FOR MU      :=0 STEP 1 UNTIL LL DO
490               BEGIN
491                 E2:=E2+D[LAMBDA,MU]*IRCENT[LAMBDA,MU];
492                 E3:=E3+D[LAMBDA,MU]*IBSF[LAMBDA,MU];
493                 AUX:=AUX+D[LAMBDA,MU]*I[LAMBDA,MU];

```

```

494         END;
495         Q(UU,LL)=AUX*COEF(UU,LL);
496         Q(UU,LL)=Q(UU,LL)*Q(UU,LL);
497         RCENT(UU,LL)=E2*COEF(UU,LL);
498         RCENT(UU,LL)=RCENT(UU,LL)*RCENT(UU,LL);
499         RCENT(UU,LL)=DSQRT(RCENT(UU,LL)/Q(UU,LL));
500         BSF(UU,LL)=E3*COEF(UU,LL);
501         BSF(UU,LL)=BSF(UU,LL)*BSF(UU,LL);
502         END;

```

```

503
504
505
506
507 OUT:
508 W(KONTROL,50,50)=O(KONTROL,50,50)=H(KONTROL,50,50)=LJ;
509 XX(KONTROL+1)=LJ*(LJ+1);
510

```

```

511
512
513 FOR UU:=UVMIN STEP 1 UNTIL UVMAX DO
514     BEGIN
515         Q(UU,LVMAX+1)=0;
516         FOR LL:=LVMIN STEP 1 UNTIL LVMAX DO
517             Q(UU,LVMAX+1)=*+Q(UU,LL);
518         END;
519     FOR LL:=LVMIN STEP 1 UNTIL LVMAX DO
520         BEGIN
521             Q(UVMAX+1,LL)=0;
522             FOR UU:=UVMIN STEP 1 UNTIL UVMAX DO
523                 Q(UVMAX+1,LL)=*+Q(UU,LL);
524             END;
525         Q(UVMAX+1,LVMAX+1)=0;

```

```

526
527 %
528 %
529 %
530     OUTPUT:          %*****

```

```

531 %
532 %
533
534     UVMAX:=*+1;      LVMAX:=*+1;
535     SAI(Q,FFQ);
536     UVMAX:=*-1;      LVMAX:=*-1;
537     SAI(RCENT,FFR);  SAI(BSF,FFS);
538     SAI(RAIZ,FFT);
539     HEND:=(TIME(2)-ZTART)/60;
540     WRITE(AA,<73(" ")>,"TIME TO COMPUTE TABLES = ">
541           F8.3," SECONDS">,>HEND);
542     WRITE(AA,<65(" ")>," AVERAGED NUMBER OF INTERACTIONS = ">D16.8>,>
543           AUX:=INTER/(UVMAX+LVMAX+2));
544     FOR UU:=UVMIN STEP 1 UNTIL UVMAX DO
545         FOR LL:=LVMIN STEP 1 UNTIL LVMAX DO
546             BEGIN
547                 O(KONTROL,UU,LL)=RCENT(UU,LL);
548                 H(KONTROL,UU,LL)=BSF(UU,LL);
549             END;
550     KK:=KONTROL;
551     W(KK,1,50)=JSTART;      W(KK,2,50)=JEND;          W(KK,3,50)=JSTEP;
552     W(KK,4,50)=UVMIN;      W(KK,5,50)=UVMAX;      W(KK,6,50)=LVMIN;
553     W(KK,7,50)=LVMAX;      W(KK,8,50)=XMU;          W(KK,9,50)=GAM;
554     W(KK,10,50)=KSI;       W(KK,11,50)=P0;         W(KK,12,50)=AA0;
555     W(KK,13,50)=AA1;       W(KK,14,50)=AA2;         W(KK,49,50)=JMK;
556     W(KK,20,50)=(HEND-ZTART)/60;      W(KK,21,50)=AUX;

```

```

557 FOR NN:=1 STEP 1 UNTIL 16 DO W[KK,NN,49]:=TITLE[NN];
558 W[KK, 1,48]:=UWE;      W[KK, 2,48]:=UWEXE;      W[KK, 3,48]:=URE;
559 W[KK, 4,48]:=UBE;      W[KK, 5,48]:=UD;      W[KK, 6,48]:=UA;
560 W[KK, 7,48]:=UAJ;      W[KK, 8,48]:=UALP;      W[KK, 9,48]:=URO;
561 W[KK,10,48]:=UC1;      W[KK,11,48]:=UC2;      W[KK,12,48]:=UD1;
562 W[KK,13,48]:=UD2;      W[KK,14,48]:=UK1;      W[KK,15,48]:=UK2;
563 W[KK,25,48]:=LWE;      W[KK,26,48]:=LWEXE;      W[KK,27,48]:=LRE;
564 W[KK,28,48]:=LBE;      W[KK,29,48]:=LD;      W[KK,30,48]:=LA;
565 W[KK,31,48]:=LAJ;      W[KK,32,48]:=LALP;      W[KK,33,48]:=LRO;
566 W[KK,34,48]:=LC1;      W[KK,35,48]:=LC2;      W[KK,36,48]:=LD1;
567 W[KK,37,48]:=LD2;      W[KK,38,48]:=LK1;      W[KK,39,48]:=LK2;
568 FOR UU:=UVMIN STEP 1 UNTIL UVMAX DO
569 FOR LL:=LVMIN STEP 1 UNTIL LVMAX DO W[KONTROL,UU,LL]:=Q[UU,LL];
570 END OF WHILE LOOP;
571 SAIDA(FC,H);      SAIDA(FR,0);
572 SAIDA(FS,H);
573
574
575
576
577 IF FALTA = 100 THEN GO TO NEWDATA;
578 IF FLAGFIT = 0 THEN GO TO NEWDATA;
579 NPTS:=KONTROL+1;      MAX:=4;
580 IF NPTS LEQ MAX+1 THEN MAX:=NPTS-2;
581 IF MAX LEQ 0 THEN GO TO NEWDATA;
582 WRITE(AA[SKIP 1]);
583 FOR UU:=UVMIN STEP 1 UNTIL UVMAX DO
584 FOR LL:=LVMIN STEP 1 UNTIL LVMAX DO
585 BEGIN
586 FOR NN:=1 STEP 1 UNTIL NPTS DO
587 FOR MM:=1 STEP 1 UNTIL 10 DO FITS[NN,MM]:=0;
588 FOR NN:=0 STEP 1 UNTIL KONTROL DO
589 BEGIN
590 INTER:=10000*W[NN,UU,LL];      YY[NN+1]:=INTER;
591 END;
592 AUX:=0;
593 FOR NN:=1 STEP 1 UNTIL NPTS DO IF YY[NN] LEQ 0 THEN AUX:=*+1;
594 IF AUX+3 GTR NPTS THEN GO TO NOFIT;
595 FOR NN:=1 STEP 1 UNTIL NPTS DO YY[NN]:=*/10000;
596 LINFIT(XX,YY,NPTS,A,SIGA,B,SIGB,R,YCALC);
597 FOR NN:=1 STEP 1 UNTIL NPTS DO
598 BEGIN
599 FITS[NN,1]:=XX[NN];
600 FITS[NN,2]:=YY[NN];
601 FITS[NN,3]:=YCALC[NN];
602 FITS[NN,4]:=FITS[NN,2]-FITS[NN,3];
603 END;
604 FOR MM:=2 STEP 1 UNTIL MAX DO
605 BEGIN
606 FOR NN:=1,2,3,4,5 DO SCF[NN]:=0;
607 POLFIT(XX,YY,NPTS,MM,SCF,CHS,YCALC);
608 FOR NN:=1 STEP 1 UNTIL NPTS DO
609 BEGIN
610 FITS[NN,2*MM+1]:=YCALC[NN];
611 FITS[NN,2*(MM+1)]:=YY[NN]-YCALC[NN];
612 END;
613 FOR NN:=1,2,3,4,5 DO CFF[MM,NN]:=SCF[NN];
614 CHI[MM]:=CHS;
615 END;
616 WRITE(AA,<" POINT",X5,"J(J+1)",X6,"FACTOR",X5,"LIN FT",X6,"DIF",
617 X7,"SQR FT",X6,"DIF",X8,"3 FIT",X6,"DIF",X8,"4 FIT",X6,
618 "DIF">);
619 FOR NN:=1 STEP 1 UNTIL NPTS DO

```

```
620 WRITE(AA,<X2,I3,X2,10(F11.4)>>,NN,FOR MM:=1 STEP 1 UNTIL 10 DO
621     FITS[NN,MM]);
622 WRITE(AA,</, " A,SIGMAA,B,SIGMAB,R = "5D20.12>>,A,SIGA,B,SIGB,R);
623 FOR NN:=2,3,4 DO
624     WRITE(AA,< " CHISQR= "D16.8," COEF= "5D16.8>>,CHI[NN],COEF[NN,*]);
625     WRITE(AA,<///>);
626     NOFIT;
627     END;
628 GO TO NEWDATA;
629 ENDJOB;
630 WRITE(ARKIV,**,FOR NN:=0 STEP 1 UNTIL 50 DO
631     FOR UU:=0 STEP 1 UNTIL 50 DO
632     FOR LL:=0 STEP 1 UNTIL 50 DO W[NN,UU,LL]);
633 LOCK (ARKIV);
634
635 END.
```


FRANCK CONDON FACTORS FOR

N2+ FIRST NEGATIVE MERZBERG DATA

REDUCED MASS = 7.0035300000

UPPER WE, WEAL, BE, RE:	2419.84000000	23.19000000	2.08300000	1.07500000
LOWER WE, WEAL, BE, RE:	2207.19000000	16.13000000	1.93220000	1.11620000
A0, A1, A2, A3 =	0.439000	0.790000	-0.340000	0.000000

Q BRANCH

J''	0, 0	0, 1	0, 2	0, 3	0, 4	0, 5
0.00	0.6744	0.2473	0.0621	0.0131	0.0025	0.0004
50.00	0.6741	0.2464	0.0627	0.0135	0.0027	0.0005
100.00	0.6812	0.2393	0.0618	0.0140	0.0030	0.0006

J''	1, 0	1, 1	1, 2	1, 3	1, 4	1, 5
0.00	0.2851	0.2588	0.2874	0.1214	0.0361	0.0089
50.00	0.2862	0.2590	0.2845	0.1215	0.0368	0.0093
100.00	0.2842	0.2727	0.2749	0.1178	0.0372	0.0101

J''	2, 0	2, 1	2, 2	2, 3	2, 4	2, 5
0.00	0.0348	0.3971	0.0751	0.2445	0.1574	0.0619
50.00	0.0361	0.3999	0.0758	0.2407	0.1562	0.0626
100.00	0.0337	0.4055	0.0884	0.2325	0.1493	0.0618

J''	3, 0	3, 1	3, 2	3, 3	3, 4	3, 5
0.00	0.0017	0.0917	0.4194	0.0099	0.1794	0.1693
50.00	0.0015	0.0901	0.4246	0.0105	0.1757	0.1657
100.00	0.0009	0.0798	0.4425	0.0175	0.1707	0.1574

J''	4, 0	4, 1	4, 2	4, 3	4, 4	4, 5
0.00	0.0000	0.0052	0.1460	0.3993	0.0008	0.1184
50.00	0.0000	0.0046	0.1436	0.4072	0.0005	0.1156
100.00	0.0000	0.0026	0.1277	0.4393	0.0002	0.1141

J''	5, 0	5, 1	5, 2	5, 3	5, 4	5, 5
0.00	0.0000	0.0000	0.0100	0.1963	0.3628	0.0143
50.00	0.0000	0.0000	0.0088	0.1932	0.3734	0.0129
100.00	0.0000	0.0000	0.0047	0.1724	0.4199	0.0051

FRANCK CONDON FACTORS FOR

N2(2+) BENESCH DATA - BAND STRENGTH STUDY

REDUCED MASS = 7.0037700000

UPPER WE, WEAL, BE, RE:	2047.17800000	28.44500000	1.82473000	1.14870000
LOWER WE, WEAL, BE, RE:	1733.39100000	14.12210000	1.63740000	1.21260000
A0, A1, A2, A3 =	1.000000	0.000000	0.000000	0.000000

Q BRANCH

J''	0, 0	0, 1	0, 2	0, 3	0, 4
0.00	0.4693	0.3236	0.1401	0.0480	0.0142
50.00	0.4635	0.3218	0.1426	0.0507	0.0157
100.00	0.4666	0.3117	0.1415	0.0536	0.0183

J''	1, 0	1, 1	1, 2	1, 3	1, 4
0.00	0.3977	0.0355	0.2179	0.1917	0.0997
50.00	0.4031	0.0326	0.2093	0.1894	0.1021
100.00	0.4133	0.0368	0.1960	0.1783	0.1015

J''	2, 0	2, 1	2, 2	2, 3	2, 4
0.00	0.1190	0.3755	0.0091	0.0918	0.1704
50.00	0.1201	0.3802	0.0103	0.0841	0.1631
100.00	0.1116	0.4117	0.0062	0.0774	0.1465

J''	3, 0	3, 1	3, 2	3, 3	3, 4
0.00	0.0156	0.2281	0.2670	0.0611	0.0231
50.00	0.0130	0.2305	0.2724	0.0621	0.0193
100.00	0.0085	0.2187	0.3243	0.0477	0.0182

J''	4, 0	4, 1	4, 2	4, 3	4, 4
0.00	0.0004	0.0362	0.3033	0.1715	0.1017
50.00	0.0003	0.0342	0.3074	0.1787	0.1007
100.00	0.0000	0.0209	0.2996	0.2458	0.0788

R-CENTROIDS FOR
N2+ FIRST NEGATIVE MERZBERG DATA

REDUCED MASS = 7.0035300000
 UPPER WE.WEAE.WE.RE: 2419.84000000 23.19000000 2.08300000 1.07500000
 LOWER WE.WEAE.WE.RE: 2207.19000000 16.13600000 1.93220000 1.11620000
 A0.A1.A2.A3= 0.439000 0.790000 -0.340000 0.000000

J BRANCH

J''	0, 0	0, 1	0, 2	0, 3	0, 4	0, 5
0.00	1.0997	1.0499	1.0097	0.9737	0.9397	0.9061
50.00	1.1084	1.0579	1.0177	0.9822	0.9490	0.9166
100.00	1.1357	1.0816	1.0415	1.0069	0.9755	0.9459

J''	1, 0	1, 1	1, 2	1, 3	1, 4	1, 5
0.00	1.1542	1.1117	1.0557	1.0145	0.9784	0.9446
50.00	1.1635	1.1209	1.0636	1.0225	0.9868	0.9537
100.00	1.1934	1.1497	1.0874	1.0460	1.0111	0.9797

J''	2, 0	2, 1	2, 2	2, 3	2, 4	2, 5
0.00	1.2231	1.1629	1.1323	1.0618	1.0193	0.9829
50.00	1.2344	1.1723	1.1427	1.0697	1.0272	0.9912
100.00	1.2732	1.2028	1.1742	1.0932	1.0503	1.0151

J''	3, 0	3, 1	3, 2	3, 3	3, 4	3, 5
0.00	1.3342	1.2324	1.1724	1.1971	1.0683	1.0240
50.00	1.3538	1.2439	1.1819	1.2106	1.0762	1.0314
100.00	1.4352	1.2637	1.2130	1.2389	1.0994	1.0546

J''	4, 0	4, 1	4, 2	4, 3	4, 4	4, 5
0.00	1.7631	1.3494	1.2420	1.1826	0.7662	1.0755
50.00	1.9722	1.3704	1.2538	1.1924	0.6635	1.0835
100.00	0.4369	1.4608	1.2946	1.2242	2.2737	1.1062

J''	5, 0	5, 1	5, 2	5, 3	5, 4	5, 5
0.00	1.1029	1.9282	1.3658	1.2519	1.1939	1.0300
50.00	1.1744	2.3466	1.3885	1.2640	1.2040	1.0226
100.00	1.3710	0.4615	1.4908	1.3061	1.2364	0.9160

R-CENTROIDS FOR
N2(2+) BENESCH DATA - BAND STRENGTH STUDY

REDUCED MASS = 7.0037700000
 UPPER WE.WEAE.WE.RE: 2047.17000000 28.44500000 1.62473000 1.14670000
 LOWER WE.WEAE.WE.RE: 1733.39100000 14.12210000 1.63740000 1.21260000
 A0.A1.A2.A3= 1.000000 0.000000 0.000000 0.000000

J BRANCH

J''	0, 0	0, 1	0, 2	0, 3	0, 4
0.00	1.1852	1.1462	1.1130	1.0824	1.0528
50.00	1.1954	1.1563	1.1233	1.0933	1.0647
100.00	1.2305	1.1875	1.1541	1.1251	1.0966

J''	1, 0	1, 1	1, 2	1, 3	1, 4
0.00	1.2308	1.2108	1.1545	1.1195	1.0885
50.00	1.2418	1.2250	1.1648	1.1297	1.0992
100.00	1.2784	1.2673	1.1959	1.1600	1.1302

J''	2, 0	2, 1	2, 2	2, 3	2, 4
0.00	1.2845	1.2432	1.1430	1.1644	1.1259
50.00	1.2969	1.2545	1.1487	1.1752	1.1360
100.00	1.3408	1.2922	1.1236	1.2070	1.1659

J''	3, 0	3, 1	3, 2	3, 3	3, 4
0.00	1.3596	1.2965	1.2582	1.1802	1.1799
50.00	1.3768	1.3091	1.2700	1.1865	1.1934
100.00	1.4486	1.3542	1.3093	1.1940	1.2277

J''	4, 0	4, 1	4, 2	4, 3	4, 4
0.00	1.5178	1.3756	1.3092	1.2774	1.1907
50.00	1.5679	1.3937	1.3221	1.2901	1.1966
100.00	2.2712	1.4729	1.3686	1.3308	1.2033

BAND STRENGTH FACTORS FOR

N2+ FIRST NEGATIVE HENZBERG DATA

REDUCED MASS =	7.003630000				
UPPER WE*WE*E*HE*RE:	2419.84000000	23.19000000	2.08300000	1.07500000	
LOWER WE*WE*E*HE*RE:	2207.19000000	16.13600000	1.93200000	1.11620000	
A0+A1+A2+A3=	0.439000	0.790000	-0.340000	0.000000	

Q BRANCH

J''	0, 0	0, 1	0, 2	0, 3	0, 4	0, 5
0.00	0.5417	0.1977	0.0493	0.0103	0.0020	0.0003
50.00	0.5419	0.1973	0.0499	0.0107	0.0021	0.0004
100.00	0.5465	0.1923	0.0494	0.0111	0.0023	0.0005

J''	1, 0	1, 1	1, 2	1, 3	1, 4	1, 5
0.00	0.2301	0.2075	0.2298	0.0965	0.0285	0.0069
50.00	0.2310	0.2078	0.2278	0.0967	0.0291	0.0073
100.00	0.2292	0.2190	0.2208	0.0942	0.0296	0.0079

J''	2, 0	2, 1	2, 2	2, 3	2, 4	2, 5
0.00	0.0314	0.3202	0.0600	0.1955	0.1252	0.0488
50.00	0.0308	0.3225	0.0606	0.1927	0.1244	0.0495
100.00	0.0271	0.3266	0.0706	0.1867	0.1194	0.0492

J''	3, 0	3, 1	3, 2	3, 3	3, 4	3, 5
0.00	0.0013	0.0739	0.3378	0.0078	0.1434	0.1340
50.00	0.0012	0.0726	0.3419	0.0083	0.1406	0.1328
100.00	0.0007	0.0640	0.3557	0.0136	0.1371	0.1259

J''	4, 0	4, 1	4, 2	4, 3	4, 4	4, 5
0.00	0.0000	0.0041	0.1176	0.3212	0.0007	0.0946
50.00	0.0000	0.0037	0.1155	0.3273	0.0005	0.0924
100.00	0.0000	0.0020	0.1021	0.3523	0.0001	0.0915

J''	5, 0	5, 1	5, 2	5, 3	5, 4	5, 5
0.00	0.0000	0.0000	0.0079	0.1578	0.2912	0.0118
50.00	0.0000	0.0000	0.0070	0.1551	0.2996	0.0106
100.00	0.0000	0.0000	0.0036	0.1374	0.3358	0.0043

BAND STRENGTH FACTORS FOR

N2(2+) BENESCH DATA - BAND STRENGTH STUDY

REDUCED MASS =	7.003770000				
UPPER WE*WE*E*HE*RE:	2047.17800000	28.44500000	1.82473000	1.14870000	
LOWER WE*WE*E*HE*RE:	1735.39100000	14.12210000	1.63740000	1.21260000	
A0+A1+A2+A3=	1.000000	0.000000	0.000000	0.000000	

Q BRANCH

J''	0, 0	0, 1	0, 2	0, 3	0, 4
0.00	0.4693	0.3236	0.1401	0.0480	0.0142
50.00	0.4635	0.3218	0.1426	0.0507	0.0157
100.00	0.4666	0.3117	0.1415	0.0536	0.0183

J''	1, 0	1, 1	1, 2	1, 3	1, 4
0.00	0.3977	0.0355	0.2179	0.1917	0.0997
50.00	0.4031	0.0326	0.2093	0.1894	0.1021
100.00	0.4133	0.0368	0.1960	0.1783	0.1015

J''	2, 0	2, 1	2, 2	2, 3	2, 4
0.00	0.1190	0.3755	0.0091	0.0918	0.1704
50.00	0.1201	0.3802	0.0103	0.0841	0.1631
100.00	0.1116	0.4117	0.0062	0.0774	0.1465

J''	3, 0	3, 1	3, 2	3, 3	3, 4
0.00	0.0136	0.2281	0.2670	0.0611	0.0231
50.00	0.0130	0.2305	0.2724	0.0621	0.0193
100.00	0.0085	0.2187	0.3243	0.0477	0.0182

J''	4, 0	4, 1	4, 2	4, 3	4, 4
0.00	0.0004	0.0362	0.3033	0.1715	0.1017
50.00	0.0003	0.0342	0.3074	0.1787	0.1007
100.00	0.0000	0.0209	0.2996	0.2458	0.0788

REFERÊNCIAS

- AL67 ANKETELL, J. & LEARNER, R.C.M. Proc. R. Soc. London, Ser. A, 301, 355 (1967).
- AN72 ARMSTRONG, B.H. & NICHOLLS, R.W. Emission, absorption and transfer of radiation in heated atmospheres. London, Pergamon Press, 1972.
- Az55 AZEVEDO, F. de. As ciências no Brasil. São Paulo, Melhoramentos, 1955.
- Ba49 BATES, D.R. Proc. R. Soc. London, Ser. A, 196, 217 (1949).
- Ba73 BAYM, G. Lectures on quantum mechanics. Reading, Benjamin, 1973.
- BBR73 BROWN, J.D.; BURNS, G.; LeROY, R.J. Can. J. Phys., 51, 1664 (1973).
- BET77 BECKER, K.H.; ENGELS, H.; TATARCZYK, T. Chem. Phys. Lett., 51, 111 (1977).
- BVG70 BONY, A.M.J.; VINCENT, F.; GRANDMONTAGNE, R. C.R. Hebd. Seances Acad. Sc. Ser. B, 270, 491 (1970).
- BVT70 BENESCH, W.; VANDERSLICE, J.T.; TILFORD, S.G. J. Mol. Spectrosc., 36, 464 (1970).
- BVTW65a BENESCH, W.; VANDERSLICE, J.T.; TILFORD, S.G.; WILKINSON, P.G. Astrophys. J., 142, 1203 (1965).
- BVTW65b _____. Astrophys. J., 142, 1227 (1965).
- BVTW66 _____. Astrophys. J., 144, 408 (1966).
- CCCJS74 COLLINS, C.B.; CUNNINGHAM, A.J.; CURRY, S.M.; JOHNSON, B.W.; STOCKTON, M. Appl. Phys. Lett., 24, 477 (1974).

- Ch72 CHAKRABORTY, B.P. On the Franck Condon factor and band strength calculations with vibration rotation interaction by asymptotic expansion method. Boston, University of Boston College, 1972, (PhD Thesis).
- CK70 CHANG, T.Y. & KARPLUS, M. J. Chem. Phys., 52, 783 (1970).
- CP70 CHAKRABORTY, B.P. & PAN, Y.K. Theor. Chim. Acta, 18, 162 (1970).
- CP73 _____ . Appl. Spectrosc. Rev., 7, 283 (1973).
- CPC71 CHAKRABORTY, B.P.; PAN, Y.K.; CHANG, T.Y. J. Chem. Phys., 55, 5147 (1971).
- Co76 COHEN, J.S. Phys. Rev. A, 13, 86 (1976); 13, 99 (1976).
- CS35 CONDON, E.U. & SHORTLEY, G.H. The theory of atomic spectra. Cambridge, University Press, 1935.
- Da65 DAVYDOV, A.S. Quantum mechanics. London, Pergamon Press, 1965.
- DH59 DIEKE, G.H. & HEATH, D.F. Spectroscopic Report nr.17. Baltimore, Johns Hopkins University, 1959.
- Do52 DOUGLAS, A.E. Can. J. Phys., 30, 302 (1952).
- DRR34 DUFFENDACK, O.S.; REVANS, R.W.; ROY, A.S. Phys. Rev., 45, 807 (1934).
- Du32 DUNHAM, J.L. Phys. Rev., 41, 713 (1932); 41, 721 (1932).
- Ei17 EINSTEIN, A. Physik Z., 18, 121 (1917). (Reimpresso em [Wa67]).
- FJ53 FRASER, P.A. & JARMAIN, W.R. Proc. Phys. Soc., 66A, 1145 (1953).
- Fr54a FRASER, P.A. Can. J. Phys., 32, 515 (1954).
- Fr54b _____ . Proc. Phys. Soc., 67A, 939 (1954).

- Fr76 FRANCKE, R.E. Study of relaxation processes in He₂ using pulsed dye laser techniques. Boston, Massachusetts Institute of Technology, 1976, (PhD Thesis).
- Ge76 GEORGES, J.C. J. Phys. B., 9, 2153 (1976).
- GGC78 GALLAS, J.A.C.; GRIENEISEN, H.P.; CHAKRABORTY, B.P. J. Chem. Phys., 69, July, 1978.
- Gr62 GRINFELD, R. Proc. colloq. spectrosc. int. 10th. Washington, Spartan Books, 1962.
- HCKE75 HACKEL, L.A.; CASLETON, K.H.; KUKOLICH, S.G.; EZEKIEL, S. Phys. Rev. Lett., 35, 568 (1975).
- He28a HERZBERG, G. Ann. Phys. (Germany), 86, 191 (1928).
- He28b _____ . Z. Phys., 49, 761 (1928).
- He39 _____ . Molecular spectra and molecular structure; diatomic molecules. New York, Prentice-Hall, 1939.
- He50 _____ . Molecular spectra and molecular structure. New York, Van Nostrand, 1950. v.1.
- Ho72 HOWORTH, J.R. J. Phys. B., 5, 402 (1972).
- IR71 IMHOF, R.E. & READ, F.H. J. Phys. B., 4, 1063 (1971).
- Ja60 JARMAN, W.R. Can. J. Phys., 38, 217 (1960).
- Ja66 JAMES, T.C. J. Mol. Spectrosc., 20, 77 (1966).
- Ja70 JAIN, D.C. Int. J. Quantum Chem., 4, 579 (1970).
- Ja71 JARMAN, W.R. J. Quant. Spectrosc. & Radiat. Transfer, 11, 421 (1971).
- Ja72 JAIN, D.C. J. Phys. B., 5, 196 (1972).
- JF53 JARMAN, W.R. & FRASER, P.A. Proc. Phys. Soc., 66A, 1153 (1953).
- JN54 JARMAN, W.R. & NICHOLLS, R.W. Can. J. Phys., 32, 201 (1954).

- JS66 JAIN, D.C. & SAHNI, R.C. Proc. Phys. Soc., 88, 495
(1966).
- JS67 _____. J. Quant. Spectrosc. & Radiat. Transfer, 1, 475
(1967).
- JS68 _____. Trans. Faraday Soc., 64, 3169 (1968).
- KB68 KRUPENIE, P.H. & BENESCH, W. J. Res. Natl. Bur. Stand.
Sect. A, 72, 495 (1968).
- KKKP74 KUZNETSOVA, L.A.; KUZ'MENKO, N.E.; KUZIANOV, Yu. Ya.;
PLASTININ, Yu. A. Sov. Phys.-Usp., 17, 405 (1974).
- K171 KLEMSDAL, H. Phys. Norv., 5, 123 (1971).
- Ko69 KOVÁCS, I. Rotational structure in the spectra of
diatomic molecules. New York, Elsevier, 1969.
- Ko74 _____. Atoms, molecules and lasers. Vienna, IAEA, 1974.
- KP72 KLYNNING, L. & PAGES, P. Phys. Scr., 6, 195 (1972).
- Lo78 LOFTUS, A. Comunicação particular.
- LP77 LOFTUS, A. & KRUPENIE, P.H. J. Phys. & Chem. Ref. Data,
6, 113 (1977).
- Me70 MERZBACHER, E. Quantum mechanics. 2.ed. New York, John
Wiley, 1970.
- Mi72 MIZUSHIMA, M. The theory of rotating diatomic molecules.
New York, John Wiley, 1972.
- Mo29 MORSE, P.M. Phys. Rev., 34, 57 (1929).
- MOS66 MAGNUS, W.; OBERHETTINGER, F.; SONI, R.P. 3.ed. Formulas
and theorems for the special functions of mathematical
physics. Berlin, Springer-Verlag, 1966.
- MP25 MERTON, T.R. & PILLEY, J.G. Philos. Mag., 50, 195 (1925).
_____. Proc. Phys. Soc., 107A, 411 (1925).

- Ni61 NICHOLLS, R.W. J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A, 65,
451 (1961).
- Ni62 _____ . J. Quant. Spectrosc. & Radiat. Transfer., 2,
433 (1962).
- Ni63 _____ . J. Atmos. & Terr. Phys., 25, 218 (1963).
- Ni77 _____ . Annu. Rev. Astron. Astrophys., 15, 197 (1977).
- OA67 ORTERBERG, F.S. & ANTROPOV, E.T. Sov. Phys.-Usp., 9, 717
(1967).
- OG76 OSHEROVICH, A.L. & GORSHKOV, V.N. Opt. & Spektrosk., 41,
198 (1976).
- O174 OLVER, F.W.J. Asymptotic and special functions. New
York, Academic Press, 1974.
- PDP73 POCHAT, A.; DORITCH, M.; PERESSE, J. J. Chim. Phys., 70,
936 (1973).
- Pe34 PEKERIS, C.L. Phys. Rev., 45, 98 (1934).
- Pi54 PILLOW, M.E. Proc. Phys. Soc., 67A, 780 (1954).
- PH71 POPKIE, H.E. & HENNEKER, W.H. J. Chem. Phys., 55, 617
1971.
- PS53 PETRIE, W. & SMALL, R. Can. J. Phys., 31, 911 (1953).
- PW35 PAULING, L. & WILSON Jr., E.B. Introduction to quantum
mechanics. New York, McGraw-Hill, 1935.
- RCA70 RCA. Typical photocathode spectral response
characteristics. PIT-701B, Apr. 1970.
- Ru65 RUNDGREN, J. Ark. Fys. 30, 61 (1965).
- SA30 SMYTH, H.D. & ARNOTT, E.G.F. Phys. Rev., 36, 1021 (1930).
- SM76 SUCHARD, S.N. & MELZER, J.E. Spectroscopic data. New
York, Plenum, 1976. v.2.

- Sp25 SPONER, H. Molekül spectren. Berlin, Springer, 1935.
- St51 STEPHENSON, G. Proc. Phys. Soc., 64A, 99 (1951).
- Su75a SUCHARD, S.N. Spectroscopic data. New York, Plenum,
1975. v.1, Part. A.
- Su75b _____. _____. v.1, Part. B.
- Ta34 TAWDE, N.R. Proc. Phys. Soc., 46, 324 (1934).
- Ta67 TATUM, J.B. Astrophys. J. Suppl., 14, 21 (1967).
- TN54 TURNER, G.R. & NICHOLLS, R.W. Can. J. Phys., 32, 468
(1954).
- TP43 TAWDE, N.R. & PATANKAR, V.S. Proc. Phys. Soc., 55, 396
(1943).
- TP47 _____. Philos. Mag., 38, 65 (1947).
- TS55 TOWNES, C.H. & SCHAWLOW, A.L. Microwave spectroscopy.
New York, McGraw-Hill, 1955.
- Ty62a TYTE, D.C. Proc. Phys. Soc., 80, 1347 (1962); 80, 1354
(1962).
- Ty62b _____. Proc. Phys. Soc., 80, 1364 (1962).
- Va57 VARSHNI, Y.T. Rev. Mod. Phys., 29, 664 (1957).
- VMM60 VANDERSLICE, J.T.; MASON, E.A.; MAISCH, W.G. J. Chem.
Phys., 32, 515 (1960).
- VSI69 VILLAREJO, D.; STOCKBAUER, R.; INGHAM, M.G. J. Chem.
Phys., 50, 1724 (1969).
- Wa67 WAERDEN, B.L. van der. Sources of quantum mechanics.
Amsterdam, North-Holland, 1967.
- WN55 WALLACE, L.V. & NICHOLLS, R.W. J. Atmos. Terr. Phys., 7,
101 (1955); 24, 749 (1962). Erratum.
- YM77 YEAGER, D.L. & MCKOY, V. J. Chem. Phys., 67, 2473 (1977).

Za64 ZARE, R.N. J. Chem. Phys., 40, 1934 (1964).

ZLB65 ZARE, R.N.; LARSSON, E.O.; BERG, R.A. J. Mol. Spectrosc.,
15, 117 (1965).