

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SECRETARIA DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA
AO ESTUDO DOS PRIMEIROS HARMÔNICOS DO HIDROGÊNIO
SÓLIDO E SEUS ISÓTOPOS**

Martha Marques Ferreira Vieira

**Tese apresentada ao Instituto de
Pesquisas Energéticas e Nucleares como
parte dos requisitos para obtenção do
Grau de "Doutor em Ciências - Área
Tecnologia Nuclear".**

Orientador: Dr. Spero Penha Morato

**São Paulo
1985**

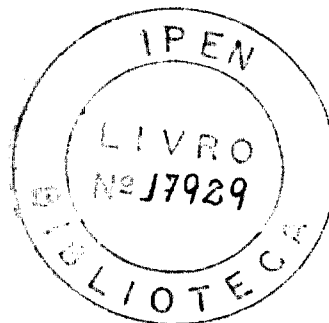
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA AO ESTUDO
DOS PRIMEIROS HARMÔNICOS DO HIDROGÊNIO SÓLIDO E SEUS ISÓTOPOS**

MARTHA MARQUES FERREIRA VIEIRA

Tese apresentada ao Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares como parte dos
requisitos para obtenção do grau de
«Doutor em Ciências» — «Área Tecnologia
Nuclear».

Orientador: **DR. SPERO PENHA MORATO**



SÃO PAULO
1985

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP

535.34
V6582

ao Nilson e à Beatriz
ao meu pai, Walter

AGRADECIMENTOS

AGRADEÇO DE MODO ESPECIAL A:

DR. SPERO PENHA MÓRATO pela amizade, apoio e incentivo no decorrer deste trabalho;

DR. C.K.N. PATEL pela orientação e pela oportunidade de desenvolver este trabalho nos laboratórios da "AT&T Bell Laboratories".

AGRADEÇO AINDA A:

IPEN por ter possibilitado a minha ida ao exterior para desenvolver este trabalho;

DR. CHIEN-YU KUO pela colaboração e discussões durante a realização deste trabalho;

RUDY KERL pela amizade e pelo apoio técnico;

NILSON pelo companheirismo, compreensão e apoio constantes;

BEATRIZ por ter trazido tantas alegrias nos períodos difíceis e por compreender sua mãe;

Aos **COLEGAS** do IPEN pela amizade e incentivo;

SUELI pelo empenho, dedicação e paciência com que datilografou;

GRAFIKOR pelo trabalho de confecção das capas e encadernação.

MARTHA

APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA AO ESTUDO DOS PRIMEIROS HARMÔNICOS DO HIDROGÊNIO SÓLIDO E SEUS ISÓTOPOS

MARTHA MARQUES FERREIRA VIEIRA

R E S U M O

Foi feito um estudo dos espectros de absorção rotacionais - vibracionais dos primeiros harmônicos do hidrogênio sólido e seus isótopos utilizando-se a técnica de espectroscopia fotoacústica induzida por laser pul_sado e detectada com um transdutor piezoelétrico. Como uma característica geral, os espectros de absorção consistem de linhas de fonons zero finas, identificadas como transições simples ou duplas, acompanhadas pelas bandas de fonons. Ao contrário do que ocorre no hidrogênio gasoso sob pressão, a intensidade das transições simples, nos hidrogênios sólidos, é menor que a das transições duplas. Foi também observado um desvio para frequências mais baixas em relação às frequências calculadas para moléculas isoladas, na fase gasosa. Estudando o hidrogênio normal observou-se que as excitações de fonons associadas com transições moleculares duplas são predominantemente fonons transversais ópticos, enquanto que as excitações associadas com transições moleculares simples são predominantemente fonons ópticos longitudinais. No parahidrogênio e ortodeutério foram observadas estruturas de multipletto para certas transições duplas. Esses desdobramentos são devidos à remoção das degenerescências quando as moléculas da rede interagem isotropicamente e anisotropicamente. O terceiro sobreton vibracional do parahidrogênio foi observado pela primeira vez. O espectro do HD, além de apresentar as linhas de fonon zero bem finas e as bandas de fonon associadas, como o H₂ e o D₂, apresentou também duas características distintas. Uma delas foi a presença da transição $\Delta J = 1$, que é rigorosamente proibida no H₂ e no D₂, mas é permitida no HD por ser esta uma molécula heteronuclear. A outra foi a observação de uma divisão na banda de fonons que é causada por uma forte interação entre a rede e o movimento rotacional das moléculas. Esta observação era comum a todas transições envolvendo excitações rotacionais puras no H₂ e D₂, que apresentam larguras de linha grandes. Isso, associado a outros fatos (tempo de vida de fluorescência $\sim 10^{-5}$ s; acoplamento fraco entre a vibração interna das moléculas e a rede), nos levou à proposição de um mecanismo para explicar a rápida relaxação não - radiativa nos hidrogênios sólidos. Esta relaxação, devida a acoplamentos fortes, ocorreria em duas etapas: inicialmente os modos vibracionais internos relaxariam para os modos rotacionais das moléculas e então estes modos rotacionais relaxariam para os modos vibracionais da rede.

VIBRATION-ROTATIONAL OVERTONES ABSORPTION OF SOLID HYDROGENS USING OPTOACOUSTIC SPECTROSCOPY TECHNIQUE

MARTHA MARQUES FERREIRA VIEIRA

A B S T R A C T

Vibrational-rotational overtones absorption of solid hydrogens (H_2 , D_2 , HD) is studied using pulsed laser piezoelectric transducer (PULPIT) optoacoustic spectroscopy. As a general characteristic the absorption spectra consist of sharp zero-phonon lines identifiable with either single or double transitions and the accompanying phonon side bands. Contrary to high pressure gas phase absorptions, in solid hydrogens single transitions are weaker than double transitions. It was also observed a general downward shift in energy from isolated molecular energies. Studying normal-hydrogen it was observed that the phonon excitations associated with double-molecular transitions are predominantly transverse-optical phonons, whereas the excitations associated with single-molecular transitions are predominantly longitudinal - optical phonons. Multiplet structures were observed for certain double transitions in parahydrogen and orthodeuterium. These splittings are due to the removal of the degeneracies when the molecules in the lattice interact isotropically and anisotropically. The third vibrational overtone of molecular parahydrogen was observed for the first time. The HD spectrum, besides presenting the sharp zero-phonon lines and the associated phonon side bands, like H_2 and D_2 , showed also two different features. One of these was the observation of the $\Delta J = 1$ transition, that is strictly forbidden in H_2 and D_2 , but is allowed in HD because it is not homonuclear. The other one was the observation of a split-phonon branch, that is caused by a strong lattice and rotation interaction. This observation was common to all the transitions involving pure rotational excitation in H_2 and D_2 , which showed broad linewidths. This, together with some other facts (fluorescence lifetime $\sim 10^5$ sec; weak internal vibration and lattice coupling), led to the proposition of a mechanism for the fast non-radiative relaxation in solid hydrogens, implied from some observed experimental evidences. This relaxation, due to strong coupling, would happen in two steps: the internal vibration modes would relax to the rotational modes of the molecules, and then this rotational modes would relax to the lattice vibration modes.

APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA AO ESTUDO
DOS PRIMEIROS HARMÔNICOS DO HIDROGÊNIO SÓLIDO E SEUS ISÓTOPOS

ÍNDICE

	PÁGINA
I. INTRODUÇÃO	01
II. TEORIA DA ABSORÇÃO INDUZIDA POR COLISÃO E SUA APLICABILIDADE AOS HIDROGÊNIOS SÓLIDOS	04
II.1. Introdução	04
II.2. Propriedades gerais dos espectros induzidos por colisão .	04
II.3. Forças intermoleculares e momentos de dipolo	06
II.4. Aplicabilidade da teoria da absorção induzida por colisão aos hidrogênios sólidos	07
II.4.1. Características Gerais dos Hidrogênios Sólidos	07
II.4.2. Interações Intermoleculares	12
II.4.3. Excitações Vibracionais Puras	20
II.4.3.1. Perturbações numa molécula isolada	20
II.4.3.2. Bandas de energia vibracionais	21
II.4.4. Excitações Rotacionais nos Sólidos $J=0$	22
II.4.5. Excitações Rotacionais-Vibracionais Mistas	26
II.5. Espectros de absorção dos hidrogênios sólidos na região do infravermelho (revisão da literatura)	27
II.5.1. Hidrogênio	27
II.5.2. Deutério	30
II.5.3. Hidrogênio deuterado	30
II.5.4. H_2 , D_2 e HD em matrizes líquidas e sólidas	32
III. ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA	33
III.1. Introdução	33
III.2. Princípios Básicos	34
III.3. Espectroscopia Fotoacústica Pulsada	34
III.4. Sensibilidade	42
III.5. Comparação entre Espectroscopia Fotoacústica e Espectroscopia Fotorefrativa	44
IV. PARTE EXPERIMENTAL	47
IV.1. Célula Fotoacústica	47
IV.2. Criostato	49
IV.3. Gases Utilizados	49
IV.4. Conversão Orto-Para	49
IV.5. Crescimento dos Cristais	52
IV.6. Arranjo Experimental	52
IV.7. Aquisição de Dados	57
V. RESULTADOS E CONCLUSÕES	58
V.1. Aspectos Gerais	58
V.2. Descrição dos Resultados	60

.../

V.2.1.	Hidrogênio normal	60
V.2.2.	Parahidrogênio	65
V.2.3.	Bandas de fonon no hidrogênio	75
V.2.4.	Ortodeutério	82
V.2.5.	Hidrogênio deuterado	82
V.3.	Aplicação dos Resultados Obtidos na Região do Terceiro Sobretom ($\Delta v = 4$) do Parahidrogênio em Estudos Astronômi - cos	91
V.4.	Correlação H_2 , HD e D_2	93
V.4.1.	Comparação entre a fase sólida e a fase gasosa	93
V.4.2.	Características comuns a todos isótopos	93
V.4.3.	Evidências de relaxação rápida	96
V.4.4.	Mecanismo de relaxação proposto	96
V.5.	Conclusões	97
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		99

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

O hidrogênio sólido é o protótipo e o mais simples dos sólidos moleculares, onde se pode estudar propriedades moleculares e princípios da física da matéria condensada devidos a interações intermoleculares fracas. Já foi também mostrado que uma possível maneira de se reabastecer reatores de fusão seria a injeção, nestes, de pastilhas de hidrogênio sólido e seus isótopos¹. Por outro lado, misturas de deutério e trítio (D-T) congeladas são empregadas como combustível nuclear em fusão por confinamento magnético ou inercial². Além disso, pastilhas de hidrogênio fornecem um método alternativo de se iniciar um plasma em tokamaks³.

No sentido de se ampliar o conhecimento básico das transições moleculares do hidrogênio, este trabalho tem por objetivo principal investigar os espectros de absorção rotacionais-vibracionais dos primeiros harmônicos (*sobretons*) do hidrogênio sólido e seus isótopos. Para esses estudos foi necessário o emprêgo de uma técnica de espectroscopia de alta sensibilidade pois a absorção óptica na região dos sobretons é muito pouco intensa.

Nos últimos anos foram desenvolvidas várias técnicas de espectroscopia óptica, numa tentativa de se elevar a sensibilidade das medidas de absorção a níveis nunca atingidos anteriormente ($\sim 10^{-7} - 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$). Dentre estas técnicas, o efeito de lente térmica ("*thermal lensing*") e o deslocamento fototérmico ("*photothermal displacement*"), por exemplo, baseiam-se na mudança das propriedades físicas (*índice de refração*), que são detectadas opticamente. Na espectroscopia fotoacústica, por outro lado, detecta-se a energia acústica obtida a partir da interação da luz com o material em estudo. Além disso, utilizando-se fontes de luz pulsadas e janelas de detecção eletrônicas ("*box-car*") no estudo de amostras na fase condensada, consegue-se obter uma sensibilidade que ultrapassa os valores obtidos com a técnica fotoacústica convencional ($\sim 10^{-5} - 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$) (ref.4), que utiliza fontes de luz moduladas mecanicamente (por "*choppers*") e detecção por amplificadores "lock-in". A espectroscopia fotoacústica pulsada é portanto uma técnica bastante poderosa no estudo de absorções pouco intensas na fase condensada, sendo aplicada, neste trabalho, ao estudo do hidrogênio sólido e seus isótopos.

O espectro de absorção rotacional-vibracional das moléculas diatômicas homonucleares é muito pouco intenso porque as transições envolvidas são rigorosamente proibidas na ordem de dipolo elétrico. Entretanto, como essas

transições são permitidas na ordem de quadrupolo elétrico, Herzberg⁵ pôde observá-las, utilizando para isso um caminho óptico de absorção de 1 km .atm. As transições rotacionais-vibracionais, proibidas na molécula livre (*por sua simetria*), tornam-se permitidas quando duas moléculas colidem, pois as forças intermoleculares induzem um momento de dipolo no par de moléculas. Este momento de dipolo induzido é modulado pelo movimento vibracional das moléculas e, conseqüentemente, o par de moléculas é capaz de absorver radiação na frequência fundamental de vibração. Essa absorção induzida por colisão (*ou pressão*) é, à pressão de algumas atmosferas, muito mais intensa que a absorção de quadrupolo mencionada anteriormente.

Esses espectros foram bastante estudados no hidrogênio gasoso sob alta pressão, apresentando, mesmo à temperatura de ~ 85 K, bandas alargadas com largura típica de $\sim 70 \text{ cm}^{-1}$. Esse fato faz com que seja muito difícil, senão impossível, uma comparação direta das posições das bandas observadas com as posições calculadas. Entretanto, de um modo geral, estudos anteriores⁶ concluíram que há uma boa concordância entre os valores medidos e calculados da posição das linhas, bem como das intensidades relativas, para os sobretons do hidrogênio gasoso.

O hidrogênio sólido (*e a família composta de seus isótopos*), por outro lado, apresenta linhas de absorção finas (*facilmente identificáveis*) na região fundamental de seu espectro vibracional⁷ e, portanto, se constitui no meio ideal para o estudo dessas transições. Esses sólidos moleculares diferem dos outros, uma vez que nos hidrogênios sólidos o movimento rotacional e vibracional de uma molécula isolada permanece praticamente inalterado pelas interações da molécula com seus vizinhos. Desse modo, o sólido pode ser visualizado como um arranjo de moléculas localizadas nos pontos da rede mas rotacionando livremente, de modo que as propriedades rotacionais e vibracionais da molécula podem ser descritas em termos dos números quânticos vibracionais e rotacionais moleculares J e v (ref.8).

Existem muitos trabalhos teóricos sobre os hidrogênios sólidos, sendo que o mais completo foi apresentado por Van Kranendonk^{9,10}. A base de seu trabalho é a compreensão total dos processos envolvidos na colisão das moléculas de hidrogênio. Ele quebra então as diferentes partes da energia das interações no sólido que são responsáveis pelas diferentes características espectrais. Desse modo justifica-se um estudo detalhado dos hidrogênios sólidos para se poder efetuar a comparação da teoria com as observações experimentais.

Os espectros rotacionais-vibracionais das moléculas H_2 , D_2 e HD , particularmente na região fundamental de vibração dessas moléculas, foram bastante estudados, à altas pressões, e com caminhos ópticos de absorção bem longos¹¹⁻¹⁶. Na região dos sobretons, entretanto, há poucos dados e as características das absorções nessa região não são bem conhecidas. Isso é devido ao fato das

absorções nessa região serem fracas, com as consequentes dificuldades na sua detecção, pois para essas medidas seriam necessários caminhos ópticos extremamente longos. É neste ponto que surgem as vantagens de se estudar os hidrogênios sólidos.

Num estudo preliminar, que deu origem a este trabalho, feito por Patel, Nelson e Kerl¹⁷, foi feita a primeira observação do segundo sobreton vibracional junto com alguns dados do primeiro sobreton no hidrogênio sólido. Esses estudos foram possíveis devido ao advento da técnica de espectroscopia fotoacústica induzida por laser pulsado e detectada com um transdutor piezoelétrico¹⁸. A baixas temperaturas essa técnica é ideal para o estudo de espectros de absorção de baixa intensidade de materiais na fase condensada.

Neste trabalho foi feito um estudo da absorção do primeiro, segundo e terceiro sobretons vibracionais do hidrogênio sólido normal ($n\text{-H}_2$) e parahidrogênio sólido ($p\text{-H}_2$), o primeiro e segundo sobretons vibracionais do ortodeutério sólido ($o\text{-D}_2$) e a absorção do primeiro e segundo sobretons vibracionais no hidrogênio deuterado sólido (HD). Da correlação desses resultados pôde-se verificar as propriedades que são comuns a todos isótopos e as que são características de cada um. Ficou evidenciado que a principal forma de desexcitação ocorre por relaxação não-radiativa e que esta é rápida, ao contrário do que ocorre nos outros sólidos moleculares.

Para maior facilidade de leitura este trabalho foi dividido em capítulos, como descrito a seguir. No Capítulo II é feito um apanhado geral da teoria da absorção induzida por colisão e sua aplicabilidade aos hidrogênios sólidos, bem como uma revisão da literatura dos estudos existentes sobre H_2 , D_2 e HD. Uma breve revisão da espectroscopia fotoacústica, mais especificamente a espectroscopia fotoacústica pulsada, assim como um estudo feito considerando-se a excitação fotoacústica na faixa de nanosegundos, para a simetria cilíndrica, são apresentados no Capítulo III. O equipamento utilizado e os métodos experimentais são descritos no Capítulo IV. E finalmente, no Capítulo V são apresentados os resultados e conclusões obtidos com o presente estudo.

CAPÍTULO II

TEORIA DA ABSORÇÃO INDUZIDA POR COLISÃO E SUA APLICABILIDADE AOS HIDROGÊNIOS SÓLIDOS

II.1. Introdução

Moléculas diatômicas homonucleares, tais como o hidrogênio e o deutério, têm um centro de simetria no estado eletrônico fundamental e são portanto inativas na absorção por dipolo rotacional ou vibracional. As restrições nas transições rotacionais-vibracionais são suspensas quando duas moléculas colidem porque as interações intermoleculares induzem um momento de dipolo no par de moléculas envolvido. Tais espectros, induzidos por colisão ou pressão, se originam dos momentos de dipolo produzidos pela distorção da distribuição eletrônica das moléculas interagindo mutuamente em colisões binárias, ternárias e de ordens mais altas. O dipolo induzido é modulado pela vibração e rotação das moléculas envolvidas na colisão e também pelo seu movimento translacional relativo, por causa de sua forte dependência com a separação intermolecular.

O espectro infravermelho induzido contém informação sobre as interações e movimentos intermoleculares, do mesmo modo que o espectro infravermelho normal, contém informações sobre as propriedades intermoleculares correspondentes.

II.2. Propriedades Gerais dos Espectros Induzidos por Colisão^{10,19,20}

As propriedades mais marcantes dos espectros induzidos por colisão são:

- A) Os espectros são, de um modo geral, muito difusos por causa da curta duração das colisões (a duração da colisão aumenta quando a temperatura é abaixada). As excessões são as linhas de estrutura fina devidas aos complexos de Van der Waals, e as linhas de fonon zero nos espectros de amostras na fase condensada.
- B) Para moléculas diatômicas homonucleares a regra de seleção rotacional no espectro induzido é $\Delta J = \pm 2, \pm 4, \dots$, como segue da simetria dos momentos de dipolo induzidos por rotação destas moléculas.
- C) Uma vez que os momentos de dipolo induzidos são propriedades de pares de moléculas que estão interagindo, podem ocorrer transições

duplas nas quais os estados rotacionais e/ou vibracionais de ambas moléculas do par mudam num único processo de radiação. Portanto, todos os espectros induzidos por rotação e rotação-vibração contêm tanto transições simples como transições duplas. A absorção do hidrogênio na região do 3º harmônico (1.05 - 1.33 μm) forneceu o primeiro exemplo claro de uma transição dupla²¹: a banda consiste na superposição de uma banda devido a um harmônico puro, na qual a transição vibracional $v=2 \leftarrow v=0$ ocorre numa molécula de um par, e uma banda na qual ambas as moléculas efetuam a transição $1 \leftarrow 0$ simultaneamente. Transições duplas também ocorrem na banda fundamental mas não são tão aparentes por causa da superposição. Entretanto, elas devem ser levadas em conta numa análise detalhada da banda²². Transições envolvendo mudanças nos estados intramoleculares de mais de duas moléculas podem ocorrer somente a partir da parte não-aditiva dos momentos de dipolo induzidos e ainda não foram observadas.

- D) Num intervalo limitado de baixas pressões gasosas, somente colisões binárias (envolvendo dois corpos) são importantes; sob essas condições, a intensidade da banda de absorção induzida por pressão varia quadraticamente com a densidade do gás e com o produto das densidades parciais numa mistura. Uma exceção seria o espectro de translação de um gás puro, ainda não detectado, que varia com o cubo da densidade.
- E) Um aspecto interessante dos espectros induzidos por colisão é o fato da largura das transições individuais ser grande. Isso é uma consequência da curta duração das colisões e do princípio da incerteza de Heisenberg. Essa transição induzida (larga) é na realidade um contínuo proveniente da soma e subtração das frequências $\nu_m \pm \nu_k$, onde ν_m é a frequência molecular e $h c \nu_k$ é o contínuo das energias cinéticas relativas do par envolvido na colisão. Portanto, as intensidades nas regiões de alta e baixa frequência, para frequências deslocadas de $\pm \Delta\nu$ em relação a ν_m estão relacionadas por uma relação de Boltzman da seguinte forma²³:

$$I(\nu_m - \Delta\nu) / I(\nu_m + \Delta\nu) = \exp(-\Delta\nu h c / K T) \quad (\text{II.1})$$

o que dá uma assimetria característica ao perfil de cada transição. A participação da energia cinética relativa no processo de absorção leva também a uma acentuada variação na distribuição da intensidade com a temperatura na banda fundamental. Uma vez que a duração da colisão aumenta à medida que a temperatura é abaixada, a meia-largura

ra de uma dada transição diminui e a assimetria devida à relação de Boltzmann torna-se mais pronunciada.

F) Há dois efeitos marcantes da pressão na distribuição de intensidade no perfil da banda fundamental. Esses efeitos foram estudados para uma mistura $H_2 - Ar^{24}$. O mais notável dos dois efeitos é a divisão no ramo Q, que se torna muito acentuada para densidades altas. O segundo efeito da pressão é o estreitamento da linha $S_1(1)$ para densidades altas. A divisão no ramo Q é explicada como um efeito de interferência colisional e o estreitamento das linhas S, devido à pressão, pode ser interpretado como um efeito de difusão.

G) As linhas de fonon-zero nos espectros infravermelho dos sólidos envolvendo transições orientacionais ou rotacionais são devidas quase que inteiramente ao mecanismo de indução por quadrupolo, ou seja, aos momentos de dipolo induzidos nas moléculas pelos campos quadrupolares das moléculas vizinhas. Os espectros vibracionais puros e as bandas de fonon alargadas, que acompanham as linhas de fonon-zero (relativamente finas), provêm dos momentos de dipolo induzidos pelas forças intermoleculares isotrópicas, em particular as forças de superposição ("overlap").

II.3. Forças Intermoleculares e Momentos de Dipolo^{10,19,20}

A força intermolecular e o momento de dipolo induzido de um par de átomos de gás inerte tal como He-Ar situam-se ao longo do eixo intermolecular, $\vec{R}$, e podem ser escritos da seguinte forma:

$$\begin{aligned}\vec{f}(\vec{R}) &= f_0(R) \vec{R} \\ \vec{\mu}(\vec{R}) &= \mu_0(R) \vec{R}\end{aligned}\tag{II.2}$$

onde $\vec{R} = \vec{R} / R$. Há uma ambiguidade no sinal global das magnitudes $f_0(R)$ e $\mu_0(R)$ por causa das ambiguidades na escolha de $\vec{R}$ e $\vec{f}$. As características qualitativas das funções $f_0(R)$ e $\mu_0(R)$ são mostradas na Figura II.1.

A força $f_0(R)$ tem uma componente de longo alcance, que varia com R^{-7} (a dependência com R^{-8} para distâncias grandes é ignorada devido a efeitos de retardamento) e uma parte aproximadamente exponencial de curto alcance de sinal oposto, que aumenta indefinidamente quando R tende a zero por causa da repulsão Coulombiana entre os núcleos. O momento de dipolo induzido também possui uma componente de longo alcance que varia com R^{-7} , e uma parte de curto alcance aproximadamente exponencial que pode ou não ter o mesmo sinal que a componente de longo alcance, e que deve inverter-se para pequenos valores de R e tender

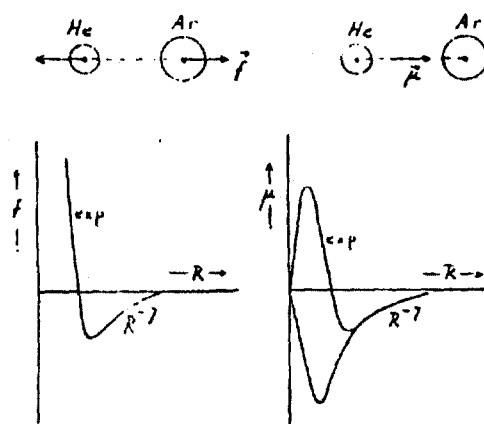


FIGURA II.1. CARACTERÍSTICAS QUALITATIVAS DA FORÇA INTERMOLECULAR, f , E DO MOMENTO DE DIPOLO INDUZIDO, μ , PARA UM PAR DE ÁTOMOS DE GÁS INERTE¹⁹.

é zero quando $R = 0$.

Quando uma das moléculas do par é uma molécula diatômica, tal como o H_2 , o momento de dipolo induzido contém uma parte isotrópica dirigida ao longo do eixo intermolecular e uma parte anisotrópica que pode ter qualquer orientação. O comportamento qualitativo das magnitudes dessas duas partes do momento de dipolo é mostrado na Figura II.2. A parte isotrópica pode ser representada por um modelo $\exp(-7)$ e a parte anisotrópica de ordem mais baixa por um modelo $\exp(-4)$. O termo R^{-4} de longo alcance é devido ao mecanismo de indução por quadrupolo. A dependência com R^{-4} eventualmente torna-se exponencial para valores de R pequenos, podendo ser de sinal igual ou oposto ao da parte R^{-4} . As partes exponenciais dos momentos de dipolo induzidos são devidas ao mecanismo de indução por superposição. Uma boa aproximação consiste em se desprezar a parte de longo alcance da componente isotrópica e as partes de curto alcance das componentes anisotrópicas, resultando num modelo que é identificado como o modelo $\exp(-4)$.

II.4. Aplicabilidade da Teoria da Absorção Induzida por Colisão aos Hidrogênios Sólidos

II.4.1. Características Gerais dos Hidrogênios Sólidos^{8, 10, 25}

O hidrogênio molecular sólido, assim como o deutério e o trítio e as combinações não homonucleares (HD, HT, DT, etc.), são chamados coletivamente

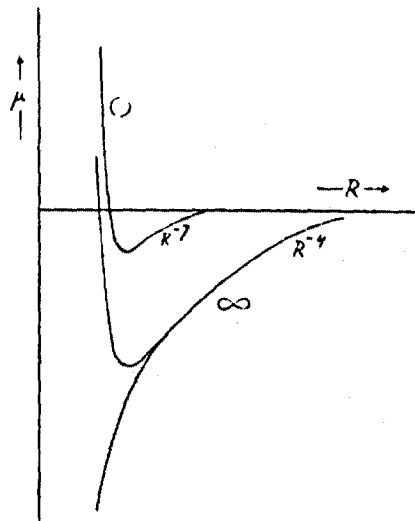


FIGURA II.2. PARTES ISOTRÔPICA E ANISOTRÔPICA DO MOMENTO DE DIPOLO INDUZIDO NUM PAR DE MOLÉCULAS DE H₂ GASOSO¹⁹.

de hidrogênios sólidos.

Todos os hidrogênios sólidos se cristalizam formando uma estrutura hcp, sendo que o ponto de fusão varia entre 13 e 20 K (ver Tabela II.1.).

TABELA II.1. PONTO DE FUSÃO DOS HIDROGÊNIOS SÓLIDOS²⁷

MATERIAL	T _{fusão} (K)
(99,8) p-H ₂	13,81
n-H ₂	13,95
o-H ₂	14,05
n-D ₂	18,72
(97,8) o-D ₂	18,69
HD	16,60

Eles são os mais simples e fundamentais sólidos moleculares e apresentam várias características que os distinguem dos outros sólidos moleculares. A mais importante é que mesmo no sólido, os estados de rotor livre que descrevem os movimentos rotacionais de uma molécula isolada praticamente não são distorcidos pelas interações com os vizinhos. Desse modo, o sólido pode ser visualizado como um arranjo periódico de moléculas que estão fracamente ligadas aos pontos da rede e que estão rotacionando quase que livremente, de modo que as propriedades rotacionais de uma única molécula podem ser descritas em termos do número quântico rotacional J .

Essa situação incomum é uma consequência do fato da constante rotacional molecular ser grande (o momento de inércia é pequeno) e das forças anisotrópicas serem fracas (devido à distribuição de carga molecular quase esférica e às grandes distâncias intermoleculares entre vizinhos mais próximos ($\sim 3,79 \text{ \AA}$) no sólido à pressão nula). O fato do potencial intermolecular isotrópico ser fraco, aliado à massa leve da molécula de hidrogênio, resulta numa energia e movimento de ponto zero grandes, impondo que o hidrogênio, assim como o hélio, seja tratado como um sólido quântico.

As propriedades dos hidrogênios sólidos podem ser entendidas tratando-se o efeito das interações intermoleculares como uma pequena perturbação nas propriedades das moléculas livres.

À pressão nula o hidrogênio é altamente compressível (característica dos sólidos quânticos): uma pressão da ordem de $\sim 10 \text{ kbar}$ resulta numa redução de 100% no volume, enquanto que num sólido não quântico seria obtida uma mudança de apenas uma pequena porcentagem.

Há duas modificações das moléculas de hidrogênio chamadas ortohidrogênio e parahidrogênio. A característica que diferencia essas moléculas é a orientação relativa do spin nuclear dos átomos individuais. Uma troca das variáveis orbitais dos dois núcleos numa molécula acarreta na substituição da separação internuclear $\vec{r}$ por $-\vec{r}$. Na função de onda do orbital nuclear, a parte vibracional permanece inalterada com essa substituição, uma vez que ela depende somente da magnitude de $\vec{r}$, e a parte rotacional muda por um fator $(-1)^J$, a paridade dos harmônicos esféricos. Portanto a parte orbital da função de onda nuclear é simétrica para J par e assimétrica para J ímpar.

Para o hidrogênio, o spin nuclear é $S=1/2$, os núcleos são férmions e a função de onda nuclear total deve ser assimétrica. Para J par a função spin nuclear deve ser portanto assimétrica, ou seja, um singleto correspondente a $I=0$, e para J ímpar a função spin nuclear deve ser simétrica, ou seja, um tripleto correspondente a $I=1$. Em outras palavras, moléculas de hidrogênio com spins nucleares antiparalelos podem existir somente nos estados rotacionais pares $J=0, 2, 4, \dots$ e moléculas com spins nucleares paralelos podem existir somente nos estados rotacionais ímpares $J=1, 3, 5, \dots$. Não há restrições nos estados vibracionais.

Para o deutério, o spin nuclear é $S = 1$, os núcleos são bósons e a função de onda nuclear total deve ser simétrica. Para J par a função spin nuclear deve ser simétrica, correspondendo a $I = 0$ ou $I = 2$, e para J ímpar o spin nuclear deve ser 1. Portanto, moléculas de D_2 com $I = 0$ ou $I = 2$ podem existir somente nos estados rotacionais pares e moléculas de D_2 com $I = 1$ somente nos estados rotacionais ímpares.

Contrariamente ao H_2 e o D_2 , os dois núcleos na molécula de HD são distinguíveis e conseqüentemente não há nenhuma exigência quanto à simetria das funções de onda nucleares do HD. Portanto, no HD o spin nuclear total pode ter seus dois valores possíveis $1/2$ e $3/2$, em quaisquer estados rotacionais. A degenerescência de um nível rotacional devida ao spin nuclear I é chamada peso estatístico do nível, uma vez que ela determina, junto com o fator de degenerescência rotacional, $2J + 1$, e o fator Boltzmann apropriado, a distribuição de equilíbrio das moléculas nos níveis rotacionais.

A espécie mais abundante em altas temperaturas é chamada orto e a menos abundante é chamada para. Portanto, ortohidrogênio refere-se a moléculas com $I = 1$, J ímpar e um peso estatístico $g_s = 3$, e parahidrogênio a $I = 0$, J par e $g_s = 1$. Por outro lado, ortodeutério corresponde a $I = 0$ ou $I = 2$, J par e $g_s = 6$, e paradeutério corresponde a $I = 1$, J ímpar e $g_s = 3$. Em altas temperaturas a razão de equilíbrio orto/parahidrogênio é portanto 3:1, e orto/paradeutério é 2:1, e essas misturas são chamadas hidrogênio normal e deutério normal (ver *Figura II.3. e Tabela II.2.*).

O aspecto mais importante dessa relação entre os números quânticos rotacional e de spin nas moléculas homonucleares é que transições entre estados rotacionais com valores pares e ímpares de J exigem uma mudança definitiva na orientação relativa dos spins nucleares. No H_2 esses saltos do spin podem ocorrer somente como resultado de campos magnéticos bem heterogêneos e no D_2 , como os núcleos do deutério possuem momentos de quadrupolo elétricos, esses saltos também podem ocorrer por meio de campos elétricos bem heterogêneos. Transições do tipo $\Delta J = \pm 1, \pm 3, \dots$, $\Delta I = \pm 1$ são chamadas processos de conversão e a transformação resultante das duas espécies, umas nas outras, é chamada conversão orto-para. Em moléculas isoladas essas transições podem ocorrer, em princípio, por processos de radiação de octopolo elétrico ou quadrupolo magnético, mas o tempo de vida é tão longo que pode-se considerar essas transições como rigorosamente proibidas.

Em sistemas de moléculas interagindo entre si, a interação intermolecular, e em particular a interação de dipolo magnético entre spins nucleares de moléculas vizinhas pode dar origem a processos de conversão. Em gases puros, na densidade normal, esta conversão intrínseca é muito lenta, cerca de 1% por semana no H_2 e menos que 1% por ano no D_2 . A conversão é acelerada consideravelmente na presença de impurezas paramagnéticas, sendo o catalizador para magnético Apachi, a base de silicato de níquel, o mais eficiente.

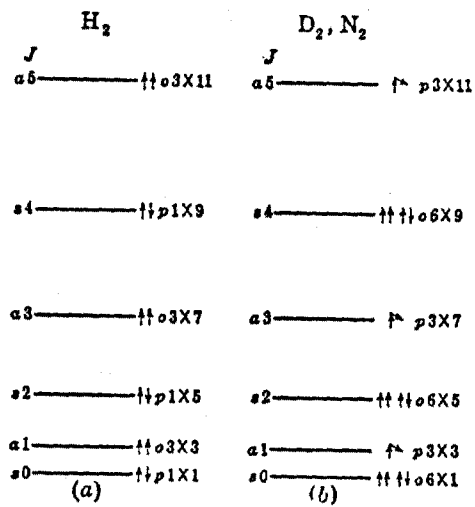


FIGURA II.3. SIMETRIA, ORIENTAÇÃO DO SPIN NUCLEAR E PÊSO ESTATÍSTICO DOS PRIMEIROS NÍVEIS ROTACIONAIS DO H_2 e D_2 NO ESTADO FUNDAMENTAL. A ESCALA DE ENERGIA É DIFERENTE PARA O H_2 E O D_2 . O COMPRIMENTO DAS SETAS REPRESENTANDO O SPIN NUCLEAR NÃO É UMA MEDIDA DA MAGNITUDE DO SPIN NUCLEAR. OS PÊSOS ESTATÍSTICOS SÃO ESCRITOS COMO PRODUTOS DAS PARTES DEVIDAS AO SPIN NUCLEAR E $\tilde{A}$ J.²⁶

TABELA II.2. COMBINAÇÕES PERMITIDAS DOS ESTADOS DE SPIN NUCLEAR E ESTADOS ROTACIONAIS PARA O HIDROGÊNIO E DEUTÉRIO, E AS DESIGNAÇÕES ORTO-PARA. ASSIMÉTRICA É ABREVIADA POR AS E SIMÉTRICA POR S, I É O SPIN NUCLEAR MOLECULAR TOTAL E J É O NÚMERO QUÂNTICO ROTACIONAL.⁸

MOLECULA E SPIN DO NUCLEON		I_{mol}	J	$\Psi(I_{mol}) \Psi(J)$	PESO NUCLEAR g_I	DESIGNAÇÃO
HIDROGÊNIO $I_N = 1/2$	estado	0	par	-	-	para
	simetria	AS	S	AS	1	-
	estado	1	ímpar	-	-	orto
	simetria	S	AS	AS	3	-
DEUTÉRIO $I_N = 1$	estado	1	ímpar	-	-	para
	simetria	AS	AS	S	3	-
	estado	0,2	par	-	-	orto
	simetria	S	S	S	6	-

A principal conclusão é que as modificações orto e para do H_2 e do D_2 são espécies metaestáveis que em muitas experiências podem ser vistas como moléculas distintas e estáveis. À baixas temperaturas, características dos sólidos, e à pressões não muito altas, somente os níveis $J=1$ e $J=0$ estão consideravelmente ocupados. Nestes casos, os sólidos consistem de misturas de moléculas esfericamente simétricas, que são como átomos de gás inerte, e moléculas nos vários estados $J=1$ que são esferóides achatados ou alongados e que estão rodeados por campos de quadrupolo elétrico e interagem com as moléculas vizinhas por meio das forças intermoleculares anisotrópicas.

O espectro da região do infravermelho do parahidrogênio sólido caracteriza-se por uma estrutura onde aparecem várias linhas bem definidas que são acompanhadas por bandas de absorção relativamente largas. Essas bandas largas foram interpretadas como sendo provenientes de transições nas quais a absorção de um fóton é acompanhada pela emissão de um ou mais fonons. Elas são chamadas de bandas de fonons do espectro infravermelho e as linhas finas são identificadas como as linhas de fonon zero correspondentes.

Como já foi dito anteriormente, os espectros induzidos por pressão são em geral muito difusos, basicamente porque o tempo de vida do dipolo induzido é muito curto. Entretanto, o momento de inércia I da molécula de H_2 é relativamente pequeno, sendo a constante rotacional ($B = \hbar^2 / 8 \pi^2 c I \approx 60 \text{ cm}^{-1}$) suficientemente grande para dar uma certa separação aos vários componentes rotacionais de uma banda. Portanto, a estrutura de bandas do hidrogênio é delineada mais claramente do que em outras moléculas.

II.4.2. Interações Intermoleculares^{8, 10, 20}

Na fase gasosa do hidrogênio, para densidades baixas, as interações intermoleculares podem ser descritas como uma soma de interações de pares de moléculas. Uma vez que as propriedades individuais das moléculas não são praticamente alteradas quando no estado sólido, as interações dos pares no sólido podem ser representadas pela interação entre um par isolado, com pequenas correções relativas aos efeitos ambientais.

Na Hamiltoniana para um sistema de duas ou mais moléculas de hidrogênio é necessário levar-se em conta apenas a interação Coulombiana entre todos os núcleos e elétrons. A interação instantânea total para uma dada configuração de todas as partículas do sistema é portanto uma função simples e conhecida das coordenadas das partículas, mas não é possível se fazer uma separação distinta dessa energia numa parte intra-molecular e outra inter-molecular, porque não há uma maneira única de se atribuir um dado elétron a uma determinada molécula.

A quantidade de interesse é o valor esperado da energia total do sistema sobre o estado fundamental eletrônico das moléculas que estão interagindo.

Espera-se que os efeitos não adiabáticos, provenientes da mistura dos diferentes estados eletrônicos, sejam pequenos uma vez que esses efeitos são pequenos nas moléculas isoladas. A interação intermolecular pode, portanto, ser definida em termos da energia total do sistema no estado eletrônico mais baixo para núcleos fixos ("*clamped nuclei*"), o que é chamado de aproximação Born-Oppenheimer.

Para duas moléculas, ou melhor, para um sistema de 4 núcleos e 4 elétrons, essa energia, E_0 , é uma função de 6 variáveis, a saber, as 12 coordenadas menos as 3 coordenadas do centro de massa e os 3 ângulos de Euler que especificam a posição e a orientação do sistema no espaço, com os quais E_0 não apresenta dependência. Portanto, esta energia pode ser descrita como uma hipersuperfície num espaço abstrato de dimensão sete e esta superfície é chamada de superfície da energia potencial total do sistema.

As forças que agem nos núcleos numa dada configuração são determinadas pelos gradientes desta superfície e na aproximação Bom-Oppenheimer E_0 age como a energia potencial na equação de onda para o movimento nuclear. A superfície potencial, como definida aqui, é idêntica para os vários isótopos, mas as equações de onda nucleares são diferentes por causa das diferentes massas dos núcleos e portanto as várias interações efetivas apresentam pequenos efeitos isotópicos.

O conjunto de variáveis padrão para duas moléculas é dado por $X = (r_1, r_2, \theta_1, \theta_2, \phi, R)$, mostrado na Figura II.4. O eixo intermolecular $\vec{R} = \vec{R}_{12}$ conecta os pontos médios entre os dois núcleos das duas moléculas e $\phi = \phi_2 - \phi_1$. Apesar de E_0 depender somente de ϕ , em geral é conveniente utilizar-se ϕ_1 e ϕ_2 separadamente e indicar as orientações das moléculas, com relação ao sistema possuindo o eixo z ao longo de $\vec{R}$, por $\vec{\omega}_1 = (\theta_1, \phi_1)$ e $\vec{\omega}_2 = (\theta_2, \phi_2)$. As quantidades correspondentes, relativas a um sistema arbitrário fixo no espaço, são indicadas por $\vec{\Omega}_1$, e $\vec{\Omega}_2$, e a orientação de $\vec{R}$ nesse sistema é indicada por $\vec{\Omega} = \vec{\Omega}_{12}$. As propriedades do par, tais como a energia total E_0 , podem portanto aparecer de três maneiras equivalentes:

$$A(X) = A(r_1, r_2, \vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2, R) = A(r_1, r_2, \vec{\Omega}_1, \vec{\Omega}_2, \vec{R}) \quad (\text{II.3})$$

onde $\vec{R} = (R, \vec{\Omega})$.

Para valores grandes de R , a energia total, $E_0(X)$, que é igual à energia dos elétrons no estado mais baixo para a configuração fixada X , mais a energia repulsiva de Coulomb dos núcleos, reduz-se à soma das energias das moléculas livres,

$$E_0(r_1, r_2, \vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2, \infty) = \epsilon_0(r_1) + \epsilon_0(r_2) \quad (\text{II.4})$$

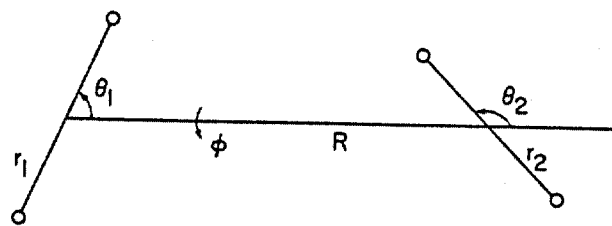


FIGURA II.4. CONJUNTO DE VARIÁVEIS PADRÃO PARA UM PAR DE MOLÉCULAS DIATÔMICAS HOMONUCLEARES (ref. 10)

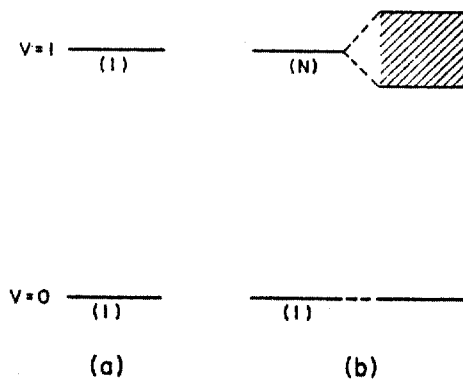


FIGURA II.5. NÍVEIS $v=0$, $J=0$ e $v=1$, $J=0$ DE UMA MOLÉCULA ISOLADA (a) E DE UM CRISTAL DE N MOLÉCULAS (b) (ref. 10).

onde $\epsilon_0(r)$ é definido pela equação de onda para núcleos fixos ("clamped nuclei").

$$H_0 \phi_n(x; \vec{r}) = \epsilon_n(r) \phi_n(x; \vec{r}) \quad (\text{II.5})$$

Portanto define-se o potencial intermolecular $V(X)$ como:

$$V(X) = E_0(X) - \epsilon_0(r_1) - \epsilon_0(r_2) \quad (\text{II.6})$$

que tem a propriedade de tender a zero quando $R \rightarrow \infty$. É mais conveniente usar para a energia uma referência constante, para a qual escolhemos $2 \epsilon_0(r_e)$, onde $r_e = 1,40$ u.a. é a separação de equilíbrio. Da mesma forma, define-se o potencial total, $\phi(X)$, como:

$$\phi(X) = E_0(X) - 2 \epsilon_0(r_e) = V(X) + U_0(r_1) + U_0(r_2) \quad (\text{II.7})$$

$$\text{onde: } U_0(r) = \epsilon_0(r) - \epsilon_0(r_e) \quad (\text{II.8})$$

é o potencial intramolecular de uma molécula livre. Para $r_1 = r_2 = r_e$ os dois potenciais são idênticos, ou seja, $V_e = \phi_e$.

O potencial $V(X)$ pode ser decomposto em várias partes:

Isotrópica;
Anisotrópica;
Vibracional e
Rotacional-vibracional.

$$V(X) = V_0(R) + A(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2, R) + F(r_1, r_2, R) + M(r_1, r_2, \vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2, R) \quad (\text{II.9})$$

V_0 é o potencial isotrópico para separações de equilíbrio não perturbadas $r_1 = r_2 = r_e$,

$$V_0(R) = \langle V(r_e, r_e, \vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2, R) \rangle \quad (\text{II.10})$$

onde $\langle \rangle$ indica uma média sobre todos valores de $\vec{\omega}_1$ e $\vec{\omega}_2$. O termo anisotrópico é definido como:

$$A(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2, R) = V(r_e, r_e, \vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2, R) - V_0(R), \quad (\text{II.11})$$

o termo vibracional como:

$$F(r_1, r_2, R) = \langle V(r_1, r_2, \vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2, R) \rangle - V_0(r) \quad (\text{II.12})$$

e o termo rotacional-vibracional $\bar{e}$ formado pelos termos remanescentes,

$$M(r_1, r_2, \vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2, R) = V(x) - V(r_e, r_e, \vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2, R) - \langle V(r_1, r_2, \vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2, R) \rangle + V_0(R) \quad (\text{II.13})$$

Os termos dependentes das coordenadas internas satisfazem as condições:

$$F(r_e, r_e) = \langle A(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2) \rangle = M(r_e, r_e, \vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2) = \langle M(r_1, r_2, \vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2) \rangle = 0 \quad (\text{II.14})$$

onde, por brevidade, omitiu-se o R. A decomposição apresentada na equação (II.9) é definida unicamente pelas equações (II.10) e (II.14).

Um esquema alternativo para a decomposição do potencial ocorre naturalmente quando os efeitos da interação nos estados rotacionais - vibracionais das moléculas são tratados pela teoria de perturbação. Neste caso, os elementos de matriz da interação entre os estados rotacionais-vibracionais não perturbados aparecem, levando à decomposição do potencial de modo similar ao feito aqui, sendo que a principal diferença nesta decomposição alternativa é que o valor de uma função em $r = r_e$ é substituído pelo valor esperado dessa função sobre o movimento vibracional de ponto zero.

As partes anisotrópica e vibracional podem ainda ser decompostas em termos devidos à molécula isolada e ao acoplamento escrevendo-se:

$$F(r_1, r_2) = F_1(r_1) + F_1(r_2) + F_2(r_1, r_2) \quad (\text{II.15})$$

onde:

$$F_1(r) = F(r, r_e) = F(r_e, r) \quad (\text{II.16})$$

$$F_2(r_1, r_2) = F(r_1, r_2) - F(r_1, r_e) - F(r_e, r_2) \quad (\text{II.17})$$

de modo que:

$$F_1(r_e) = F_2(r_e, r_2) = F_2(r_1, r_e) = 0 \quad (\text{II.18})$$

e do mesmo modo para a parte anisotrópica

$$A(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2) = A_1(\vec{\omega}_1) + A_1(\vec{\omega}_2) + A_2(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2) \quad (\text{II.19})$$

A decomposição da parte rotacional-vibracional M contém cinco ao invés de três termos diferentes, mas esses não serão escritos explicitamente. A razão para a decomposição do potencial do modo indicado aqui é que os diferentes termos tem efeitos diferentes nos estados rotacionais-vibracionais. O termo F_1 produz deslocamentos nos níveis rotacionais-vibracionais das moléculas, e em particular nos espectros infravermelho e Raman dos sólidos, que para os níveis mais baixos podem ser calculados pela teoria da perturbação ou utilizando-se o modelo de Dunham¹⁰. O termo F_2 acopla os movimentos vibracionais em moléculas vizinhas, e no sólido é responsável pelo desdobramento dos níveis vibracionais em bandas de energia vibracionais. O termo F_3 dá origem também a um efeito isotrópico na interação efetiva entre moléculas no estado vibracional fundamental²⁸, e seu efeito no movimento vibracional de ponto zero faz uma contribuição apreciável para a energia coesiva dos sólidos.

Num sistema contendo três ou mais moléculas ocorrem interações não aditivas. Indicando-se o potencial $V(X)$ (Equação II.9) de um par de moléculas i,j por V_{ij} , a energia de interação total das três moléculas pode ser escrita da seguinte forma:

$$V^{(3)} = V_{12} + V_{23} + V_{31} + V_{123} \quad (\text{II.20})$$

onde V_{123} é a interação não aditiva de 3 corpos, e definições similares se mantêm para agrupamentos maiores de moléculas. A parte não-aditiva da interação é, em geral, pequena comparada com a interação aditiva total, sendo no máximo 10%. A componente de longo alcance de V_{123} é a interação Axelrod - Teller-Muto que foi estudada em detalhes para átomos, mas pouco se sabe a respeito da componente de curto alcance das forças não-aditivas.

A energia potencial de um par de moléculas divide-se, em geral, numa parte atrativa de longo alcance, uma parte intermediária e uma parte repulsiva de curto alcance, correspondendo respectivamente a valores grandes, intermediários e pequenos da separação intermolecular R . A parte de longo alcance corresponde à região de R onde as nuvens eletrônicas das moléculas não se sobrepõem consideravelmente; a parte intermediária corresponde à região ao redor do mínimo do potencial, onde a superposição é significativa mas pequena e a parte de curto alcance caracteriza-se por uma grande superposição e é dominada pelas forças de superposição repulsivas e as forças de troca e repulsão Coulombiana dos núcleos.

As forças de longo alcance entre duas moléculas provêm da interação de uma molécula com os campos de multipolo criados pela outra molécula, e podem ser tratadas pela teoria de perturbação. Em primeira ordem, os campos de multipolo são aqueles das moléculas não perturbadas. Para uma dada configuração nuclear, esses campos consistem de uma componente estacionária e uma componente flutuante. O campo estacionário provém dos momentos de multipolo

permanentes e em primeira ordem dão origem a interações multipolo - multipolo puramente anisotrópicas. Em segunda ordem, a polarização das moléculas pelos campos de multipolo leva a interações de indução e dispersão. Numa notação simplificada, a perturbação na energia do estado fundamental de um par de moléculas é dada por:

$$\Delta E_{00} = \langle 00 | V_C | 00 \rangle - \sum_{rs} \frac{|\langle rs | V_C | 00 \rangle|^2}{E_{rs} - E_{00}} + \dots \quad (\text{II.21})$$

onde r e s referem-se aos estados eletrônicos excitados e V_C é a interação Coulombiana total entre as moléculas, que pode ser expandida numa série de multipolos:

$$V_C = \frac{C_{DD}}{R^3} + \frac{C_{DQ}}{R^4} + \frac{C_{DO} + C_{QQ}}{R^5} + \dots \quad (\text{II.22})$$

No primeiro termo da Equação (II.21) ficam somente os multipolos permanentes e, para moléculas de hidrogênio, as partes mais importantes são as interações quadrupolo-quadrupolo elétrico (QQE) e quadrupolo-hexadecapolo elétrico (QHE), que variam com R^{-5} e R^{-7} respectivamente. No segundo termo da Equação (II.21) os termos com $r=0$ ou $s=0$ dão origem à energia de indução $-1/2 \alpha \langle E \rangle^2$, devida à polarização de uma molécula pelo campo dos momentos de multipolo permanentes da outra molécula, variando com R^{-8} para indução quadrupolar. Para um par de moléculas, esta interação é geralmente desprezível, mas no sólido o mecanismo de indução dá origem a importantes efeitos de 3 corpos. Finalmente, os termos com ambos, r e $s \neq 0$ fornecem a energia de dispersão devida aos campos de multipolo flutuantes. O termo de dispersão mais importante é sempre o termo dipolo-dipolo que varia com R^{-6} , e os termos de ordem superior variam com R^{-8} , R^{-10} , etc.

De acordo com o procedimento seguido por Van Kranendonk¹⁰, a interação quadrupolo-quadrupolo para duas moléculas diatômicas pode ser escrita das seguintes formas:

$$\begin{aligned} V_{22} &= \epsilon_{22}(R) \sum_{mn} C(224; m\bar{m}) C_{2m}(\vec{\omega}_1) C_{2\bar{m}}(\vec{\omega}_2) = \\ &= 5 \epsilon_4^{\text{QQE}}(R) \sum_{\bar{m}} a_{\bar{m}} C_{2m}(\vec{\omega}_1) C_{2\bar{m}}^*(\vec{\omega}_2) \end{aligned} \quad (\text{II.23})$$

onde $a_{\bar{m}} \equiv a_{\bar{m}}(4) = (1, -4, 6, -4, 1)$,

$$\epsilon_4^{\text{QQE}} = \frac{1}{5 (70)^{1/2}} \quad \epsilon_{22}(R) = \frac{Q_2(r_1) Q_2(r_2)}{5 R^5} \quad (\text{II.24})$$

$\bar{e}$ é a constante de acoplamento quadrupolar, e

$$\begin{aligned} \langle \ell_2 m_2 | C_{\ell m} | \ell_1 m_1 \rangle &\equiv \int Y_{\ell_2 m_2}^*(\vec{\omega}) C_{\ell m}(\vec{\omega}) Y_{\ell_1 m_1}(\vec{\omega}) d\vec{\omega} = \\ &= \left(\frac{2\ell_1 + 1}{2\ell_2 + 1} \right)^{1/2} C(\ell_1 \ell \ell_2; 000) C(\ell_1 \ell \ell_2; m_1 m m_2) \end{aligned}$$

onde $d\vec{\omega} = \sin \theta d\theta d\phi$ e $C(\ell_1 \ell \ell_2; m_1 m m_2)$ são os coeficientes de Clebsh-Gordan.

A interação do momento de quadrupolo da molécula 1 com o momento de hexadecapolo da molécula 2 é dada por:

$$V_{24} = \epsilon_{24}(R) \sum_{\bar{m}} C(246; m \bar{m}) C_{2m}(\vec{\omega}_1) C_{4\bar{m}}(\vec{\omega}_2) \quad (\text{II.25})$$

onde $\epsilon_{24}(R) = 3(55)^{1/2} Q_2(r_1) Q_4(r_2) / R^7$

e a interação hexadecapolo-hexadecapolo é dada por uma expressão similar envolvendo $C(448; m \bar{m})$, etc.

As interações (II.23) e (II.25) não contêm partes isotrópicas e contribuem somente para as partes anisotrópicas e mistas, A e M, definidas na Equação (II.9).

A interação de dispersão de longo alcance contribui, em princípio, para todas as partes do potencial $V(X)$, mas a principal contribuição desta interação é isotrópica e da forma:

$$\begin{aligned} \text{DISP} \\ V_0(R) = - (C_6 R^{-6} + C_8 R^{-8} + C_{10} R^{-10} + \dots) \end{aligned} \quad (\text{II.26})$$

onde os termos individuais correspondem a interações de dipolo-dipolo induzido, dipolo-quadrupolo, etc.

Para pequenas separações intermoleculares, a teoria de perturbação, tão bem sucedida no cálculo de interações de longo alcance, não pode ser usada. Entretanto, em virtude da simplicidade relativa das moléculas, foi possível realizar-se recentemente os chamados cálculos a partir de primeiros princípios da energia das duas moléculas de hidrogênio em interação, tendo sido obtidos valores notadamente precisos da energia de interação no intervalo $2.5 \leq R \leq 5.0$ bohr. Esses resultados baseiam-se num cálculo variacional da energia do estado fundamental de um sistema de 4 elétrons movendo-se no campo de 4 núcleos fixos (*clamped*). As interações, que são essencialmente exponenciais nesta região, começam a cair bem mais rapidamente para separações intermoleculares maiores que $\sim 4,5$ bohr, refletindo a crescente importância das forças de dispersão atrativas. Para uma dada geometria ρ , esses potenciais podem ser representados analiticamente pela forma repulsiva,

$$\Phi_{\text{rep}}^{\rho} = \exp(\alpha_{\rho} + \beta_{\rho} R - \gamma_{\rho} R^2) \quad (\text{II.27})$$

II.4.3. Excitações Vibracionais Puras^{8, 10}

II.4.3.1. Perturbações numa Molécula Isolada

Considerando-se um cristal constituído por N moléculas com os centros de massa fixos nos pontos R_i de uma rede hexagonal compacta e assumindo-se interações aditivas par a par, a energia de interação total é igual a:

$$V = \sum_{i < j = 1}^N V_{ij}(r_i, r_j, \vec{\omega}_i, \vec{\omega}_j, \vec{R}_{ij}) \quad (II.28)$$

onde V_{ij} é o potencial do par.

A parte isotrópica do potencial para $r_1 = r_2 = r_e$, definida por:

$$V_0(R) = \langle V(r_e, r_e, \vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2, R) \rangle \quad (II.29)$$

não afeta os estados rotacionais-vibracionais das moléculas e depende somente da separação intermolecular. O valor total desta interação numa rede rígida, ordenada, é dado por:

$$V_0 = \sum_{i < j = 1}^N V_0(R_{ij}) = N \sum_{j \neq i} V_0(R_{ij}) = N \sum_{\rho} V_0(R_{\rho}) \quad (II.30)$$

onde $\sum_{\rho}$ indica uma soma sobre todas separações intermoleculares a partir de uma molécula central numa rede infinita. O valor médio do potencial V_0 sobre as vibrações da rede dá a principal contribuição para a energia coesiva e a equação-de-estado do sólido, e a dependência de V_0 com os deslocamentos das moléculas de suas posições de equilíbrio determina a dinâmica das vibrações da rede.

As partes vibracional e anisotrópica remanescentes do potencial (II.9) perturbam os estados rotacionais-vibracionais das moléculas e são, portanto, de grande interesse em conexão com as propriedades espectroscópicas dos sólidos. A propriedade mais típica dos hidrogênios sólidos, a pressões não muito altas, é que essas interações são fracas comparadas com as separações entre os níveis rotacionais-vibracionais não perturbados. Como resultado, os movimentos rotacionais e vibracionais internos das moléculas no sólido são livres, no sentido de que os números quânticos rotacionais e vibracionais J e v permanecem bons números quânticos. Desse modo, no estado fundamental do para- H_2 , orto- D_2 e HD, todas as moléculas estão no estado $J = 0$ e a mistura de estados com $J \neq 0$ no estado fundamental é muito pequena.

A parte mais importante da interação vibracional (II.12) é devida aos termos F_1 de uma molécula isolada definidos na Equação (II.16). No sólido, esta interação produz deslocamentos dos níveis rotacionais-vibracionais da ordem de 10 cm^{-1} em densidades normais, e esta perturbação deve ser introduzida primeiro. O alargamento dos níveis resultantes do termo de acoplamento F_2 definido pela Equação (II.17) em bandas de energia é um efeito secundário e deve ser introduzido depois de F_1 .

A perturbação total devida aos termos de uma molécula isolada é igual a:

$$V_1 = \sum_{i=1}^N V_1(r_i) \quad (\text{II.31})$$

onde:

$$V_1(r_i) = \sum_{j=i} F_1(r_i, R_{ij}) \quad (\text{II.32})$$

Uma interação da forma (II.31), envolvendo uma soma de termos, cada um dependendo das coordenadas internas de uma molécula, é chamada interação de campo cristalino. Tais interações mudam o potencial intramolecular efetivo das moléculas e as funções de onda rotacionais-vibracionais, mas as funções de onda do sistema como um todo permanecem produtos de funções de onda das moléculas individuais. Para os níveis mais baixos, $v < 2$, essas perturbações podem ser calculadas com o auxílio do modelo de Dunham¹⁰.

II.4.3.2. Bandas de Energia Vibracionais¹⁰

Para mostrar as bandas de energia vibracionais na sua forma mais simples, considera-se um cristal de N moléculas, todas no estado rotacional $J=0$ e ignora-se as vibrações da rede. No estado fundamental $|0\rangle$, todas as moléculas estão no estado vibracional mais baixo, $v_j = 0$, e este estado caracteriza-se pelo anulamento do número quântico vibracional total, $v = 0$, onde:

$$v = \sum_{i=1}^N v_i \quad (\text{II.33})$$

O estado $|0\rangle$ não é degenerado e tem a função de onda:

$$\langle x_1 \dots x_N | 0 \rangle = \prod_{i=1}^N \phi_0(x_i) \quad (\text{II.34})$$

onde ϕ_0 é a função de onda $v = 0$, $J = 0$ de uma molécula no campo cristalino (II.32). O primeiro nível vibracional excitado corresponde a $v = 1$ e possui

degenerescência N , uma vez que a excitação $v=1$ pode estar localizada em qualquer uma das N moléculas. Seja $|\vec{R}_i\rangle$ o estado no qual a excitação está localizada na molécula situada em $\vec{R}_i$. A função de onda desse estado é:

$$\langle x_1 \dots x_N | \vec{R}_i \rangle = \phi_1(x_i) \prod_{j \neq i} \phi_0(x_j) \quad (\text{II.35})$$

onde ϕ_1 é a função de onda de uma molécula com $v=1, J=0$, e os N estados em (II.35), correspondendo a $i=1, \dots, N$, formam um conjunto ortonormal completo no multipletto $v=1$. Para $v=2$ há dois níveis, um inferior, com degenerescência N , correspondendo à presença de uma excitação $v=2$, e um nível superior, com degenerescência $\frac{1}{2} N(N-1)$ correspondendo à duas excitações $v=1$ em moléculas diferentes.

Introduz-se então, como perturbação, a interação de acoplamento vibracional total:

$$V_2 = \sum_{i < j=1}^N F_2(x_i, x_j, R_{ij}) \quad (\text{II.36})$$

onde F_2 é definido pela Equação (II.17). A partir da expansão de F_2 numa série de potências das coordenadas vibracionais, $x = (r - r_e)/r_e$, vê-se que V_2 tem elementos de matriz tanto dentro como entre os multipletos pertencentes a diferentes valores de v . Os elementos de matriz entre estados em diferentes multipletos são da ordem de 0.1 cm^{-1} , enquanto que a separação entre as energias não perturbadas é da ordem de 10^3 cm^{-1} , e portanto a mistura de estados pertencentes a diferentes valores de v é desprezível. Portanto, v permanece um bom número quântico na presença do acoplamento (II.36) e, nesta interpretação, a vibração das moléculas no sólido é livre. Os elementos de matriz de V_2 dentro do multipletto $v=1$ removem a degenerescência de ordem n do nível $v=1$, desdobrando esse nível numa banda de energia quase-contínua, como mostrado na Figura II.5. O elemento de matriz

$$\langle R_j | V_2 | R_i \rangle = \langle 1_j 0_i | F_2(x_i, x_j, R_{ij}) | 0_j 1_i \rangle = (-1/2) \epsilon'(R_{ij}) \quad (\text{II.37})$$

é chamado elemento de matriz de salto, uma vez que ele é igual à amplitude da probabilidade de uma excitação localizada inicialmente em R_i saltar para R_j . A principal contribuição para o elemento de matriz vem da interação de dispersão, e a função $\epsilon'(R_{ij})$ definida pela Equação (II.37) cai com R_{ij}^{-6} à medida que R_{ij} aumenta. Portanto esses saltos ocorrem principalmente entre vizinhos mais próximos.

II.4.4. Excitações Rotacionais nos Sólidos $J=0$ ^{9,10}

A propriedade mais típica dos hidrogênios sólidos é que a interação

intermolecular anisotrópica não mistura, de modo considerável estados correspondentes a diferentes valores do número quântico rotacional $J = \sum J_i$, que portanto permanece um bom número quântico no sólido, pelo menos para pressões baixas. O principal efeito da interação entre as moléculas é levantar a degenerescência dos níveis rotacionais excitados alargando-os em bandas de energia rotacionais. Nessas bandas, os estados são caracterizados por um vetor de onda e um índice de polarização, e correspondem a excitações rotacionais que saltam os rotons. No H_2 e D_2 sólidos, esses rotons são quase-partículas com spin 2, 4, ..., enquanto que no HD sólido podem ocorrer rotons tanto com spin par como com spin ímpar.

Consideremos então o efeito da interação intermolecular nos estados rotacionais puros do sólido. Nesses estados todas as moléculas estão no estado vibracional $v=0$, e nós nos restringiremos aos estados rotacionais $J=0, 1$ e 2 . Haverá contribuições do campo cristalino e do termo anisotrópico.

Considera-se inicialmente o efeito do campo cristalino, na ausência do termo de interação quadrupolo-quadrupolo elétrico, de modo que podemos assumir que as excitações rotacionais estão completamente localizadas.

A Hamiltoniana que governa o movimento rotacional das moléculas no sólido, assumindo-se interações aditivas dos pares, é dada por:

$$H = H_0 + \sum_{i < j} A(\vec{\Omega}_i, \vec{\Omega}_j, \vec{R}_{ij}) \equiv H_0 + H_1 \quad (II.38)$$

onde A é o potencial anisotrópico do par definido pelas Equações (II.11) e (II.19), e $\vec{\Omega}_i$ indica a orientação da molécula i com relação a um sistema de coordenadas comum a todas moléculas. H_0 é a Hamiltoniana do movimento rotacional não perturbado, na qual está incluída a interação vibracional de molécula isolada (II.31). Os autovalores rotacionais de H_0 no estado vibracional fundamental são dados por:

$$\sum_{i=1}^N E'_{0J_i} = hc \sum_{i=1}^N \sum_{\ell m} Y'_{\ell m} \left(\frac{1}{2}\right)^{\ell} J_i^m (J_i + 1)^m \quad (II.39)$$

onde as quantidades $\Delta Y_{\ell m} = Y'_{\ell m} - Y_{\ell m}$ são as perturbações nas constantes espectroscópicas das moléculas devidas à interação (II.31). Os termos de molécula isolada A_1 na Equação (II.19) para o potencial anisotrópico do par dão origem a uma interação de campo cristalino V_C que remove parcialmente a degenerescência dos níveis $J \neq 0$. O número de níveis resultante e as propriedades de transformação das funções de onda por simetria local da rede podem ser encontrados com o auxílio da teoria de grupo. A função $V_C(\vec{\Omega})$ pode ser expandida em termos dos harmônicos esféricos $Y_{\ell m}(\vec{\Omega})$. Por causa do caráter homonuclear da molécula central (H_2 ou D_2), aparecem somente os termos correspondentes a ℓ par, e uma vez que nos restringimos aos estados rotacionais

$J = 0, 1$ e 2 , é necessário considerar somente os termos $\ell = 2$ e $\ell = 4$. Finalmente, por causa da simetria pontual da estrutura hcp, aparecem somente os termos com $m = 0$. Portanto, a função $V_C(\Omega)$ pode ser escrita da seguinte forma:

$$V_C(\vec{\Omega}) = \varepsilon_{2C} (4\pi/5)^{1/2} Y_{20}(\vec{\Omega}) + \varepsilon_{4C} (4\pi/9)^{1/2} Y_{40}(\vec{\Omega}) \quad (\text{II.40})$$

onde ε_{2C} e ε_{4C} são constantes. O termo $\ell = 2$ provém da interação anisotrópica de Van der Waals²⁹ com $\ell = 2$, entre as moléculas. Numa rede de estrutura hcp, a soma desta interação sobre os doze vizinhos se anula. Entretanto, o hidrogênio sólido é sensivelmente expandido pelas vibrações de ponto zero da rede e, por causa da anisotropia das propriedades elásticas do cristal, espera-se que essa expansão não seja perfeitamente isotrópica. O resultado é um desvio uniforme da razão dos eixos (c/a) do valor $(8/3)^{1/2}$, característico de uma estrutura hcp, o que leva a um valor de ε_{2C} diferente de zero. Uma segunda contribuição para ε_{2C} vem da distorção local da rede, resultante do acoplamento entre o movimento rotacional das moléculas e as vibrações da rede. Essas duas contribuições para ε_{2C} são de mesma ordem de magnitude mas de sinais opostos, de modo que o valor resultante de ε_{2C} é muito pequeno. O termo ε_{4C} da Equação (II.40) provém das forças anisotrópicas de Van der Waals com $\ell = 4$. Este termo não se anula quando somado sobre os doze vizinhos numa rede hcp, portanto a constante ε_{4C} é maior que ε_{2C} .

O efeito da interação (II.40) nos estados rotacionais localizados pode ser calculado facilmente. Os autoestados são os estados $|J_m\rangle$, onde m se refere ao eixo hexagonal, e os autovalores de V_C são dados por:

$$E_C(J_m) = \sum_{\ell=2,4} \varepsilon_{\ell C} C(J\ell J; 000) C(J\ell J; m0m) \quad (\text{II.41})$$

onde os C 's são coeficientes de Clebsh-Gordan. Além do desdobramento ("splitting") (II.41), que deixa a energia média inalterada, os níveis rotacionais sofrem um desvio resultante da auto-energia dos estados rotacionais devido ao acoplamento com as vibrações da rede. Esse efeito foi discutido por Van Kranendonk e Sears²⁹ e o deslocamento resultante na energia é dado por:

$$E_S(J) \equiv \frac{1}{5} \sum_m E_S(J,m) = -\varepsilon_S \frac{7J(J+1)}{2(2J-1)(2J+3)} \quad (\text{II.42})$$

A constante ε_S foi calculada por Van Kranendonk²⁹ e é da ordem de 1 cm^{-1} .

Agora, ignora-se a interação (II.40), ou seja, considera-se rotons livres. No estado fundamental $|0\rangle$ de um cristal de para- H_2 , orto- D_2 ou HD puro, todas as moléculas estão no estado rotacional fundamental, $J_i = 0$, e este estado não é degenerado e tem a função de onda:

$$\langle r^N, \vec{\Omega}^N \rangle = \prod_{j=1}^N f_{00}(r_j) Y_{00}(\vec{\Omega}_j) \quad (\text{II.43})$$

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP

No para-H₂ e orto-D₂ os estados rotacionais excitados individualmente correspondem a J= 2, 4, ..., enquanto que no HD são possíveis todos os valores de J= 1, 2, 3, ..., . Considera-se inicialmente a banda J= 2 no H₂ ou D₂, indicando-se as diferenças nos outros casos.

Seja $| 2m, \vec{R}_i \rangle$ o estado no qual a molécula em $\vec{R}_i$ está no estado rotacional J= 2, J_z= m, onde m= 2, 1, ..., -2, e todas as outras moléculas estão no estado fundamental. A função de onda desse estado é:

$$\langle r^N, \vec{\Omega}^N | 2m, \vec{R}_i \rangle = f_{02}(r_i) Y_{2m}(\vec{\Omega}_i) \prod_{j \neq i} f_{00}(r_j) Y_{00}(\vec{\Omega}_j) \tag{II.44}$$

Esses 5N estados são autoestados da Hamiltoniana rotacional H₀ das moléculas que não estão interagindo e formam um conjunto ortonormal completo no sub-espaço Σ_j J_j= 2 com uma energia de excitação igual a:

$$\Delta E_2 = \Delta E_2^{(0)} - 3 \left[(2 C_{01}^{(1)} + C_{11}^{(1)}) \mu_1 + C_{11}^{(3)} \mu_3 \right] \tag{II.45}$$

onde ΔE⁽⁰⁾ é a energia de excitação da molécula livre e o termo de correção é devido à interação de campo cristalino. Os C_{ℓm}⁽ⁿ⁾ são dados pela Tabela II.3.

TABELA II.3. OS COEFICIENTES C_{ℓm}⁽ⁿ⁾ DEFINIDOS NA EQUAÇÃO (II.45) PARA O H₂, EM cm⁻¹.¹⁰

ℓ	m \ n	1	2	3	4	5	6
2	0	4,16	23,1	20,3	5,1	-	-
0	1	3,37	-	-	-	-	-
0	0	0,85	6,94	2,37	1,26	-	-
1	1	0,11	0,53	0,28	-	-	-
3	0	-0,31	0,74	2,19	2,64	1,31	-0,23

Para o H₂, ΔE⁽⁰⁾ = 354,4 cm⁻¹ e a magnitude do termo de correção à pressão zero é cerca de -0.6 cm⁻¹.

Na presença da interação anisotrópica H, definida na Equação (II.38), os estados de ordem zero podem ser escritos da forma:

$$| \rangle = \sum_{i=1}^N \sum_{m=-2}^{+2} U_m(\vec{R}_i) | 2m, \vec{R}_i \rangle \tag{II.46}$$

onde U_m($\vec{R}_i$) é a função de onda que descreve o movimento de salto da excita

ção $J=2$ através da rede. Essa função de onda carrega um índice de spin m , e $|U_m(\vec{R}_i)|^2$ é a probabilidade no estado $|>$ de se encontrar a excitação $J=2$ na molécula em $\vec{R}_i$ com $J_{iz}=m$. A equação de onda para $U_m(\vec{R}_i)$, obtida de $H_1|> = E|>$ e da Equação (II.46), é dada por:

$$\sum_{jn} \langle 2m, \vec{R}_i | H_1 | 2n, \vec{R}_j \rangle U_n(\vec{R}_j) = E U_m(\vec{R}_i) \quad (\text{II.47})$$

onde E é a energia na banda $J=2$ medida a partir da origem da banda (II.39). A principal contribuição para os elementos de matriz na Equação (II.47) vem da interação quadrupolo-quadrupolo elétrico. Desprezando-se todas as outras interações anisotrópicas, obtém-se a partir das Equações (II.23) e (II.47):

$$\begin{aligned} \langle 2m, \vec{R}_i | H_1 | 2n, \vec{R}_j \rangle &= \langle 2m, \vec{R}_i | V_{QQE} | 2n, \vec{R}_j \rangle = \\ &= (1 - \delta_{ij}) \epsilon_0 C_{mn} (R_0/R_{ij})^5 C_{4,n-m}(\Omega_{ij}) \end{aligned} \quad (\text{II.48})$$

onde:

$$C_{mn} = (70)^{1/2} (-1)^m C(224; m\bar{n}) \quad (\text{II.49})$$

e:

$$\epsilon_0 = [\langle 00 | Q(r) | 02 \rangle^2 / 5 R_0^5] \quad (\text{II.50})$$

é a constante de acoplamento quadrupolar para a banda $J=2$.

II.4.5. Excitações Rotacionais-Vibracionais Mistas ^{9, 10}

As excitações mistas mais simples nos sólidos $J=0$, correspondem à presença de um vibron (*exciton vibracional*) $v=1$ e um roton (*exciton rotacional*) $J=2$. Essas excitações interagem fortemente entre si e estão sujeitas a várias perturbações.

Considerando-se um multiplete de estados $M = M_1 + M_2$, correspondente à presença de uma excitação $J=2$ e uma excitação $v=1$, num cristal contendo N moléculas de parahidrogênio, há $5N$ estados nos quais as duas excitações estão na mesma molécula (*multiplete* M_1) e $5N(N-1)$ estados nos quais elas estão em moléculas diferentes (*multiplete* M_2). O estado do cristal no qual a excitação $v=1$ está localizada numa molécula i , e a excitação $J=2$, $J_z=m$ numa molécula j será indicado por $|1i; 2jm\rangle$, onde z e m referem-se aos eixos hexagonais do cristal. As transições do estado fundamental para os estados $|1i; 2jm\rangle$ em M_1 dão origem à absorção $S_1(0)$ e aquelas para os estados $|1i; 2jm\rangle$, $i \neq j$ em M_2 , dão origem à absorção $Q_1(0) + S_0(0)$. Na ausência dos acoplamentos rotacional e vibracional, os estados em M_1 , e aqueles em M_2 são degenerados, mas estão separados entre si pela energia de interação rotacional-vibracional intermolecular W_1 . Para moléculas livres $W_1 = W_0$ tem o

valor $17,95 \text{ cm}^{-1}$, sendo que no sólido esse valor é aumentado por $0,6\mu_1 + 2,7\mu_2$ ⁽⁹⁾. A ordem de magnitude desse termo de correção é $0,02 \text{ cm}^{-1}$, sendo portanto adotado o valor $W_1 = 18,0 \text{ cm}^{-1}$ para a interação rotacional-vibracional no sólido.

Há várias maneiras pelas quais os efeitos das várias interações nos níveis do multipletto M podem ser calculados, dependendo da ordem em que as interações são introduzidas. Esses vários métodos, se levados suficientemente adiante, e sendo convergentes, devem levar a um mesmo resultado. No primeiro método, despreza-se inicialmente a interação rotacional-vibracional W_1 e considera-se os multipletos M_1 e M_2 como degenerados. Introduce-se então a interação quadrupolar e o acoplamento vibracional como perturbações, e obtém-se uma banda rotacional-vibracional consistindo de uma banda $J=2$ pura superposta com uma banda $v=1$ pura. A largura total desta banda é claramente a soma das larguras das bandas $J=2$ e $v=1$. Introduce-se então a interação W_1 , que dá origem a processos de espalhamento do roton e do vibron e a formação de complexos ligados. Esse método é mais conveniente para a obtenção de estados envolvidos no espalhamento, não sendo muito útil, na prática, no cálculo de estados ligados. No segundo método, inicia-se com os multipletos M_1 e M_2 separados pela energia de interação rotacional-vibracional W_1 . Introduce-se então a interação QQE que transforma os estados de M_2 em estados espalhadores para um roton $J=2$, a partir de um vibron estacionário $v=1$. Ao mesmo tempo, os estados em M_1 , $|1_j; 2_j m\rangle$ mudam pela mistura de estados de M_2 em estados nos quais a excitação $J=2$ não está perfeitamente localizada na molécula $v=1$, sendo portanto diminuída a energia desses estados. Introduce-se então as outras perturbações, que são o acoplamento vibracional, a interação de campo cristalino e a parte vibracional da interação quadrupolar. Essas interações são todas da mesma ordem de magnitude no seu efeito nos complexos ligados e são uma ordem de magnitude menor que a interação quadrupolar. Elas dão origem a um desdobramento adicional dos níveis de estado ligado e a um alargamento desses níveis, correspondendo ao fato de que os complexos ligados não são mais imóveis na presença dessas perturbações menores.

II.5. Espectros de Absorção dos Hidrogênios Sólidos na Região do Infravermelho

II.5.1. Hidrogênio

Bandas difusas, provenientes da absorção induzida por pressão, foram observadas pela primeira vez no oxigênio, nitrogênio e hidrogênio gasosos sob pressão, na região próxima às suas frequências vibracionais fundamentais^{30, 31} e em seguida também foi observada absorção na região dos primeiros sobretons²¹.

O espectro de quadrupolo, que é permitido, foi observado por Herzberg⁵, que para isso utilizou um caminho de absorção de 1 km . atm .

Os espectros induzidos por colisão na região de absorção fundamental do hidrogênio foram estudados num amplo intervalo de pressão e temperatura, no hidrogênio gasoso puro e em misturas com He, Ar, N₂ e CO e nas fases líquida e sólida no hidrogênio normal e em várias concentrações orto / para. A banda vibracional fundamental foi investigada em pressões de até 1500 atm no intervalo de temperatura de 376 a 78 K por Chisholm e Welsh³² e em pressões de até 5000 atm à temperatura ambiente por Hare e Welsh³³. Ao mesmo tempo, Colpa e Ketelaar³⁴ investigaram o espectro de absorção rotacional induzido por pressão do H₂ puro e em misturas com He, Ar, N₂ e CO nas temperaturas 213, 298 e 353 K, no intervalo de pressão de 20 a 150 atm. Hunt e Welsh³⁵ fizeram um estudo detalhado dos perfis de absorção em pressões intermediárias (100 a 300 atm) no intervalo de temperatura de 300 a 78 K. Watanabe e Welsh³⁴ estudaram a absorção induzida por pressão na região fundamental de absorção do hidrogênio no gás puro e em mistura com He, no intervalo de 18 a 77 K. Foram obtidos espectros para densidades do gás no intervalo de 6 a 30 amagats (1 amagat é definido como a densidade nas condições normais de temperatura e pressão) e para concentrações de p-H₂ de 25%, 50% e 98%. São mostrados espectros de absorção típicos, ficando evidente o estreitamento (afinamento) das linhas Q, S(0) e S(1) para baixas temperaturas.

Hare e colaboradores³⁶ estudaram a banda de absorção vibracional na região fundamental para várias concentrações orto / parahidrogênio nas fases líquida e sólida. Um estudo comparativo do n-H₂ sólido, líquido e gasoso, feito posteriormente por Gush e colaboradores⁷ mostrou que o espectro do sólido apresenta linhas melhor definidas, que são devidas à interação quadrupolar e bandas alargadas que são devidas aos fonons. No para-H₂ sólido as linhas tornam-se mais acentuadas e a transição dupla Q₁(0) + S₀(0) apresenta uma estrutura complexa.

Balasubramanian e colaboradores³⁷ observaram uma transição rotacional pura do tipo U($\Delta J = 4$) no para-H₂ sólido (U₀(0)), enquanto que Prasad e colaboradores³⁸ observaram uma transição rotacional-vibracional correspondente à variação 5 $\leftarrow$ 1 e 4 $\leftarrow$ 0 no número quântico rotacional J da molécula de H₂ (U₁(J) e Q₁(J) + U₀(J)) no hidrogênio sólido.

Conclui-se portanto que a banda fundamental induzida por colisão no hidrogênio foi bastante estudada num amplo intervalo de pressão e temperatura no hidrogênio gasoso puro e em misturas com He, Ar, N₂ e CO, e nas fases sólida e líquida no hidrogênio normal e em várias concentrações orto / para, sendo bem conhecidas suas características nessa região. Na região dos sobretons, entretanto, as características das bandas de absorção ainda não estão bem delineadas, havendo poucos trabalhos^{6,17,33,39,40}. Isso é devido ao fato das absorções serem fracas com as consequentes dificuldades na sua investiga

ção no laboratório.

Hare e Welsh³³ obtiveram os espectros da região do primeiro sobretom a altas pressões (> 2000 atm) e Watanabe, Hunt e Welsh³⁹ em baixas temperaturas (24 K com um caminho óptico de 13 m). Chegou-se a conclusão que na região do segundo harmônico a absorção é induzida predominantemente por quadrupolo, uma vez que não foi observada divisão na banda Q, como na região fundamental³³.

Mc Kellar e Welsh⁶ estudaram a absorção do segundo e terceiro harmônicos utilizando um caminho óptico mais longo (137 m), no intervalo de temperatura de 85 a 116 K. Eles mostraram que a indução por quadrupolo sozinha é responsável pelo perfil observado, com 14 transições simples e duplas, de diferentes frequências, contribuindo para o perfil.

Jean-Louis e colaboradores⁴⁰ estudaram soluções sólidas mistas de 50% H₂ + 50% D₂ a 4 K na região do segundo harmônico dessas duas moléculas, apresentando uma comparação entre os espectros do H₂ e D₂ puros e os da mistura. Foram observadas transições simples e duplas acompanhadas pelas bandas de fonon. Mais recentemente Patel, Nelson e Kerl¹⁷ obtiveram os primeiros dados do espectro de absorção do terceiro harmônico do hidrogênio sólido normal.

O hidrogênio também foi estudado utilizando-se a espectroscopia Raman. O espectro Raman do hidrogênio nas suas várias fases foi objeto de muitas investigações que se iniciaram praticamente com a descoberta do efeito Raman em 1928. O espectro Raman do hidrogênio líquido foi observado pela primeira vez por Mc Lennan e McLeod⁴¹, sendo estudado posteriormente por Allin e colaboradores⁴² nas fases líquida e sólida.

As primeiras observações do efeito Raman no hidrogênio sob pressão foram feitas por Rasetti⁴³ e um estudo quantitativo das relações da intensidade entre as várias linhas foi feito por Bhagavantam⁴⁴. Os espectros Raman do hidrogênio e suas formas isotópicas, HD e D₂, foram obtidos a baixas pressões por Teal e Mc Wood⁴⁵ e posteriormente por Stoicheff⁴⁶. Este último trabalho, feito com alta resolução espectral, fornece, junto com os espectros infravermelho quadrupolares^{5,47} e os espectros estimulados por Raman⁴⁸, os valores mais precisos das constantes vibracionais e rotacionais das moléculas de H₂, HD e O₂ no seu estado eletrônico fundamental.

A perturbação da frequência vibracional do hidrogênio pelas forças intermoleculares foi estudada por May e colaboradores^{49,50} no espectro Raman do hidrogênio a altas pressões; o espectro infravermelho induzido por campo⁴⁸ e o espectro estimulado por Raman^{48,51} também foram utilizados nessas investigações.

O espectro Raman do hidrogênio sólido, observado inicialmente por Allin e colaboradores⁴², confirmou a rotação molecular livre observada no espectro infravermelho⁵².

II.5.2. Deutério

Uma investigação detalhada na região fundamental da absorção induzida por colisão do deutério gasoso foi feita à temperatura ambiente por Reddy e Cho¹³ e em baixas temperaturas por Watanabe e Welsh¹⁴, no gás puro e em misturas com hélio, argônio e nitrogênio, à temperatura ambiente, por Pai e colaboradores⁵³. Penney, Prasad e Reddy⁵⁴, estudando ainda o deutério na fase gasosa, obtiveram os espectros induzidos por colisão na região da banda fundamental do deutério, para densidades de até 60 amagat nas temperaturas 77, 196 e 298 K, com um caminho de absorção de 2 m. Eles fizeram uma análise dos perfis de absorção, o que tornou possível separar as contribuições dos dois tipos de transições (*transição induzida por superposição ("overlap"), de curto alcance e transição induzida por quadrupolo, de longo alcance*).

Crane e Gush⁵⁵ obtiveram as bandas de absorção do deutério normal e orto-D₂ sólidos na região fundamental. Esses espectros apresentaram características que correspondem às transições rotacionais-vibracionais numa única molécula, em pares de moléculas e às transições moleculares acompanhadas pela criação de fonons.

Na região dos harmônicos foram feitos estudos na fase gasosa⁵⁶ e na fase sólida⁴⁰. Reddy e Kuo⁵⁶ observaram a banda de absorção infravermelha induzida por colisão na região do segundo harmônico à temperatura ambiente. Essa banda foi estudada no gás puro e em misturas binárias com argônio e nitrogênio, com um caminho de absorção de 194,3 cm, em pressões de até 800 atm. Os perfis de absorção da banda observados não apresentam divisão no ramo Q, o que indica que a contribuição das forças de superposição de curto alcance é desprezível. A principal contribuição para a intensidade dos perfis de absorção do deutério puro vem das transições duplas $Q_1(J) + Q_1(J)$, $Q_1(J) + S_1(J)$ e $Q_2(J) + S_0(J)$ nos pares de moléculas de D₂ em colisão. Jean-Louis e colaboradores⁴⁰ estudaram misturas sólidas de 50% H₂ + 50% D₂ à 4 K, na região dos primeiros harmônicos das duas moléculas. Eles apresentaram uma comparação entre os espectros do H₂ e D₂ puros e o da mistura H₂ + D₂. Foram observadas transições simples e duplas, acompanhadas das bandas de fonon.

II.5.3. Hidrogênio Deuterado

O espectro rotacional-vibracional do HD, que é fraco, foi observado pela primeira vez por Herzberg⁵⁷, que obteve os espectros das bandas do segundo e terceiro sobretons do infravermelho fotográfico, utilizando caminhos de absorção de até 1000 m. atm. Um estudo abrangente dessas bandas e das bandas da região fundamental e do primeiro sobreton foi feito posteriormente por Durie e Herzberg⁵⁸. Esse trabalho e os espectros Raman obtidos por Stoicheff⁴⁶, ainda são as principais fontes das constantes moleculares do HD no seu estado eletrônico fundamental. Entretanto, Durie e Herzberg⁵⁸ fizeram somente esti

mativas qualitativas das intensidades das linhas de absorção no infravermelho. Trefler e colaboradores^{59, 60} investigaram o espectro no infravermelho distante e obtiveram o espectro rotacional devido ao dipolo elétrico permanente e o espectro rotacional induzido por colisão. Trefler e Gush⁵⁹ mediram as intensidades do espectro rotacional puro, obtendo então o primeiro valor experimental para o momento de dipolo do HD ($\sim 5,85 \times 10^{-4}$ D).

As intensidades das várias transições rotacionais-vibracionais foram medidas por McKellar¹⁶ (linhas $P_1(1)$, $R_1(0)$, $R_1(1)$ e $R_2(0)$) e Bejar e Gush⁶¹ (linhas $R_1(0)$, $R_1(1)$, $R_1(2)$, $R_1(3)$ e $R_1(4)$), sendo feitas estimativas teóricas por vários autores⁶²⁻⁶⁴. Trauger e colaboradores⁶⁵ detectaram HD na atmosfera de Jupiter por meio da linha de absorção $P_4(1)$.

McKellar⁶⁶ estudou as bandas rotacionais-vibracionais 1-0, 2-0, 3-0 e 4-0, nas temperaturas de 77 e 184 K e com caminhos de absorção no intervalo de 6 a 66 m.

McKellar e colaboradores⁶⁷ mediram as bandas do segundo ao quinto sobretom do espectro rotacional-vibracional devido ao dipolo elétrico, utilizando caminhos de absorção de até 3 km à 1 atm (o que exigia cerca de 500 l de gás) e 295 K. Eles obtiveram pela primeira vez, as bandas do quarto (~ 6100 Å) e quinto (~ 5200 Å) sobretoms do espectro rotacional-vibracional do HD.

Dalby e Vigué⁶⁸, utilizando espectroscopia fotoacústica, obtiveram o espectro rotacional-vibracional do quarto sobretom da molécula livre do HD, com uma célula de volume 1,2 cm³ e caminho de absorção de 4 cm.

Reddy e Prasad estudaram os espectros de absorção no infravermelho da banda fundamental do HD no gás puro à 298 K⁶⁹ e à 196 e 77 K⁷⁰ para várias densidades até 50 amagat. Além das características comuns (bandas largas) dos espectros induzidos por colisão de um gás diatômico simétrico, na região fundamental, os espectros à 77 e 19 K apresentaram as transições $R_1(0)$ e $R_1(1)$, bem definidas, que são devidas ao dipolo elétrico permanente das moléculas individuais. As contribuições das interações de superposição ("overlap") e quadrupolo, para a intensidade, foram separadas pelo método de análise do perfil.

Crane e Gush⁵⁵ obtiveram as bandas de absorção na região fundamental do HD sólido à 1,9 K. Eles observaram várias características que provêm do fato do HD ser heteronuclear: uma linha de absorção bem definida, devida à transição $\Delta J = 1$ numa molécula, e uma divisão ("splitting") incomum na banda de fonons. O mesmo efeito foi observado por Trefler e colaboradores⁶⁰ no espectro rotacional puro do HD sólido. Uma divisão similar foi observada posteriormente por Souers e colaboradores⁷¹ nos espectros do HD e HT líquidos e sólidos, em mistura com T₂.

Rich e colaboradores⁷² fizeram um estudo de alta resolução da banda fundamental do HD à temperatura ambiente e pressão relativamente baixa (0,6 atm), utilizando um caminho de absorção longo (48 m). Eles observaram nove

transições de dipolo ($\Delta J = \pm 1$) e três transições de quadrupolo ($\Delta J = 2$) no intervalo 3350 a 4210 cm^{-1} , estendendo consideravelmente esse intervalo em relação a estudos anteriores.

Trauger e Mickelson⁷³ obtiveram as bandas vibracionais do terceiro, quarto e quinto sobretons do HD a temperatura ambiente variando de 0,3 a 1,7 amagat.

II.5.4. H₂, HD e D₂ em Matrizes Líquidas e Sólidas

Soluções de H₂ em gases raros, na fase líquida, foram bastante estudadas por Ewing e colaboradores⁷⁴⁻⁷⁶, enquanto que as soluções sólidas correspondentes foram examinadas por Welsh e colaboradores^{77, 78} e Vu e colaboradores^{40, 79}.

Warren e colaboradores⁸⁰ estudaram as absorções na região fundamental do H₂, HD e D₂ em matrizes de Ar e mais tarde estenderam esses estudos⁸¹ para incluir os espectros puramente rotacionais do H₂ e D₂ em várias outras matrizes além do Ar.

CAPÍTULO III

ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA

III.1. Introdução

O efeito fotoacústico (FA) ou optoacústico (OA) consiste na geração de uma onda acústica transitória devido à absorção de um pulso de luz. Esse efeito foi descoberto por Bell⁸² há cem anos atrás. Ele demonstrou que quando um feixe de luz solar interrompida periodicamente incidia sobre discos finos de certas substâncias contidos num volume fechado era produzido um som audível. Alguns trabalhos posteriores mostraram que este efeito FA também ocorria com amostras líquidas e gasosas^{83 - 85}.

A espectroscopia fotoacústica distingue-se das técnicas convencionais principalmente pelo fato de que embora a energia incidente esteja sob a forma de fótons, o estudo da interação desses fótons com a amostra em questão não é feito pela detecção e análise posterior desses fótons, mas pela medida direta da energia absorvida pelo material devido à sua interação com o feixe de fótons.

A partir de 1968 ressurgiu o interesse no efeito FA. Esse crescimento na utilização da técnica foi devido principalmente à disponibilidade de fontes de luz de alta intensidade (*lasers* e *lâmpadas de arco*) e o desenvolvimento de detectores de som altamente sensíveis, tais como transdutores piezoelétricos, detectores piezoelétricos de filmes finos, microfones, etc. Além disso, foi demonstrada a alta sensibilidade da técnica na detecção de absorções pouco intensas em amostras líquidas ou sólidas. Essa rápida expansão nos estudos da EFA e suas aplicações se reflete nos vários artigos de revisão e livros publicados a esse respeito^{86 - 103}.

A espectroscopia fotoacústica (EFA) tem muitas aplicações incomuns. Essas aplicações incluem estudos espectroscópicos de materiais opacos ou sob a forma de pó, estudos de processos de conversão de energia, análise de traço, espectroscopia de transições ópticas bem pouco intensas, testes de materiais opticamente espessos, medida dos tempos de relaxação vibracional de moléculas gasosas e mapeamento subsuperficial não-destrutivo. Novas aplicações experimentais dos efeitos FA em vários meios são publicadas quase que diariamente.

A principal vantagem da EFA sobre as técnicas convencionais é a possibilidade de se obter espectros, similares aos espectros de absorção óptica, de materiais sólidos ou semi-sólidos, sob a forma cristalina, pó, amorfos ou

gel.

III.2. Princípios Básicos^{94, 98, 101}

A teoria básica envolvida na detecção FA é bastante simples. A luz proveniente de uma fonte de radiação periódica é absorvida por uma amostra, sendo então uma fração da população excitada do estado fundamental para níveis de energia mais altos. Esses estados excitados relaxam posteriormente por meio de uma combinação de processos de desexcitação radiativa e não-radiativa. A componente não radiativa gera calor na região específica da excitação pelo feixe de luz, produzindo uma onda de pressão que se propaga a partir da fonte. Essa onda de pressão é então detectada com um sensor adequado, como um microfone ou um transdutor piezoelétrico. O parâmetro importante na geração de um sinal FA é a rápida conversão da energia absorvida em calor por meio de processos de relaxação não-radiativa.

A fonte de radiação periódica pode ser um feixe contínuo modulado ou um feixe pulsado. A diferença entre os arranjos pulsado e contínuo está basicamente na fonte de luz utilizada, que quando pulsada é capaz de gerar radiação com potências de pico altas para a amostra, enquanto que lasers contínuos permitem a obtenção de radiação monocromática mais facilmente. Esses picos de alta intensidade tornam realizáveis uma variedade de aplicações impossíveis de serem feitas utilizando-se um arranjo CW. Foi mostrado¹⁰⁴ que fontes de excitação pulsadas aumentam a sensibilidade de detecção quando se tem amostras na fase condensada. Desse modo, em nosso estudo dos hidrogênios sólidos utilizou-se um feixe de laser pulsado como excitação.

III.3. Espectroscopia Fotoacústica Pulsada

A geração de um sinal FA devido à excitação pulsada de materiais com absorção óptica pouco intensa foi estudada teoricamente por alguns autores^{94, 105-107} com vários graus de rigor matemático.

Nosso interesse principal está na utilização da EFA na medida de absorções fracas em materiais na fase condensada e portanto serão seguidos aqui os desenvolvimentos feitos por Patel e colaboradores^{94, 108, 109}.

Há dois casos a serem considerados na EFA pulsada:

- (i) excitação na faixa de microsegundos e;
- (ii) excitação na faixa de nanosegundos.

(i) Excitação na Faixa de Microsegundos

Patel e Tam consideraram o caso no qual a duração de pulso do laser τ_p é grande em comparação com o tempo de trânsito acústico da perturbação local da pressão (*através da região aquecida*), resultante do aquecimento transitório da amostra. Devido à simetria axial é necessário que:

$$\tau_p \gg \omega / v_a \equiv \tau_a \quad (\text{III.1})$$

onde ω é a cintura do laser, v_a é a velocidade do som e τ_a o tempo de trânsito (acústico) característico para uma onda acústica se propagar através da região da amostra iluminada pelo laser. Na análise feita eles também assumiram que a duração do pulso é muito maior que o tempo de relaxação não radiativa τ_{NR} e que o tempo de resposta do transdutor piezoelétrico, τ_{ptz} , i.e. ,

$$\begin{aligned} \tau_p &\gg \tau_{NR} \\ \tau_p &\gg \tau_{ptz} \end{aligned} \quad (\text{III.2})$$

Sob estas condições, que podem ser obtidas quando se utiliza um dye laser bombeado por uma "flash-lamp" e sendo E_0 a energia por pulso do feixe incidente, a energia absorvida pelo meio, que possui um coeficiente de absorção α e comprimento ℓ é dada por:

$$E_{abs} = E_0 (1 - e^{-\alpha \ell}) \quad (\text{III.3})$$

Para absorções pouco intensas, $\alpha \ell \ll 1$, a energia absorvida pode ser escrita como:

$$E_{abs} = E_0 \alpha \ell \quad (\text{III.4})$$

Assumindo-se que a relaxação não-radiativa é predominante no meio, a energia absorvida também é igual ao calor gerado no meio, dado por:

$$E_{abs} = \rho C_p V \Delta T \quad (\text{III.5})$$

onde ρ é a densidade do material, C_p é o calor específico à pressão constante, V é o volume iluminado e ΔT é o aumento na temperatura. Se R é o raio do feixe de luz, então:

$$V = \pi R^2 \ell$$

Assumindo-se uma expansão adiabática, isobárica, a expansão ΔR do volume

iluminado é dada por:

$$\pi (R + \Delta R)^2 \ell - \pi R^2 \ell = \beta V \Delta T, \quad (\text{III.6})$$

onde β é o coeficiente de expansão volumétrica.

Uma vez que $\Delta R \ll R$ na maioria dos casos, combinando-se as equações anteriores obtêm-se:

$$\Delta R \cong \frac{E_0 \alpha \beta}{2 \pi R C_p \rho} \quad (\text{III.7})$$

Essa expansão cria uma onda de pressão que viaja radialmente a partir do cilindro iluminado com a velocidade do som. A variação da pressão criada num ponto relaciona-se com a frequência f da onda sonora e o deslocamento d por meio da expressão:

$$p = 2 \pi f v_a d \rho \quad (\text{III.8})$$

Uma vez que d a uma certa distância radial r do cilindro iluminado é proporcional a ΔR (ou seja, $d \approx \Delta R (R/r)^{1/2}$), conclui-se a partir das duas últimas equações que:

$$p = \frac{\beta v_a}{C_p} E_0 \alpha \frac{f}{R} \quad (\text{III.9})$$

Uma vez que a geometria e as características do laser sejam mantidas fixas, f e R podem ser englobados numa constante. Desse modo nós temos:

$$p = \text{cte} \frac{\beta v_a}{C_p} E_0 \alpha \quad (\text{III.10})$$

Uma vez que o sinal fotoacústico V_{FA} observável com um transdutor piezoelétrico é proporcional a p , têm-se:

$$V_{FA} = K \frac{\beta v_a}{C_p} E_0 \alpha \quad (\text{III.11})$$

onde K é uma constante para um transdutor, forma de pulso e geometria fixa dos.

Definindo-se o sinal FA normalizado S como V_{FA} / E_0 obtêm-se:

$$S = K \frac{\beta v_a}{C_p} \alpha \quad (\text{III.12})$$

Essa equação é a base da EFA pulsada. Observa-se que para um dado material, onde $(\beta v_a / C_p)$ é uma constante, S é proporcional ao coeficiente de absorção α . Fazendo-se uma varredura com um laser pulsado ou outra fonte de luz pulsada, obtém-se um espectro F.A., proporcional ao coeficiente de absorção. A constante de proporcionalidade pode ser obtida determinando-se α independentemente para um determinado comprimento de onda e medindo-se S nesse mesmo comprimento de onda. Uma vez que a constante de proporcionalidade K é obtida para um dado material, pode-se obter uma calibração absoluta para um outro material. Isso pode ser feito se a geometria, forma do pulso e transdutor utilizados permanecerem inalterados no estudo desse outro material, e se $(\beta v_a / C_p)$ for conhecido para os dois materiais. Em outras palavras a calibração absoluta pode ser ajustada de amostra para amostra por meio do fator dependente do material $(\beta v_a / C_p)$.

(ii) Excitação na Faixa de Nanosegundos

Nelson e Patel¹⁰⁸ consideraram a situação da excitação na faixa de nanosegundos na qual o volume aquecido da amostra não sofre uma expansão quasi-isobárica. Neste caso, o cilindro iluminado é "espesso" comparado com a distância de propagação do pulso acústico durante o pulso de excitação, ou seja,

$$\tau_a \gg \tau_p$$

Eles também assumiram que a relaxação é rápida comparada com a duração do pulso do laser, i.e.,

$$\tau_{NR} \ll \tau_p$$

Eles verificaram que a cintura do laser é um parâmetro importante na determinação da dependência temporal da onda acústica e da resposta global do transdutor.

O resultado é quase o mesmo que o obtido por Patel e Tam⁹⁴, exceto que v_a é substituído por v_a^2 .

Nelson e Patel¹⁰⁸ consideraram também a interação da onda acústica com o transdutor, em duas situações. No primeiro caso, o tempo de resposta do transdutor piezoelétrico (τ_r) é longo comparado com a duração do pulso acústico (τ_a), enquanto que no segundo caso mantém-se a relação inversa. Em ambos os casos assumiu-se que a impedância acústica do transdutor é muito maior que a da fonte. Os resultados que eles obtiveram são resumidos a seguir:

(a) Para $\tau_r \gg \tau_a$

$$V_a = \frac{G(t) A e_{33}}{C c_{33}} T \frac{\beta v_a^2 E \alpha}{C_p} \quad (\text{III.13})$$

onde:

$$T = \frac{2 Z_{abs}}{Z_{abs} + Z_{ptz}},$$

$G(t)$ expressa a dependência temporal da oscilação do transdutor;

A é a área do transdutor;

C é a capacitância efetiva do transdutor e da entrada do pré-amplificador;

e_{33} e c_{33} .. são constantes piezoelétricas.

Essa expressão difere da obtida por Patel e Tam⁹⁴ pela inclusão explícita dos parâmetros piezoelétricos e o fator de transmissão T entre o absorvedor e o transdutor piezoelétrico.

(b) Para $\tau_a \gg \tau_r$

Neste caso, onde o tempo de resposta do transdutor é muito menor do que τ_a , a resposta do transdutor relaciona-se à pressão incidente pela expressão¹¹⁰

$$V_a(t) = \frac{e_{33}}{c_{33}} \frac{A}{C} \frac{\beta v_a^2}{C_p} E \alpha F(t) \quad (\text{III.14})$$

Esse resultado difere dos resultados de Patel e Tam⁹⁴ por um fator v_a .

Kuo, Vieira e Patel¹⁰⁹ também consideraram o caso da excitação na faixa de nanosegundos. Foi feito um cálculo generalizado do pulso ultrassônico gerado na espectroscopia fotoacústica no caso de excitação cilíndrica. Esses resultados foram comparados com resultados experimentais por nós obtidos utilizando-se um transdutor de filme fino sem oscilações amortecidas ("nonringing"). Mostrou-se também, a partir dos cálculos, que os tempos de vida das espécies excitadas podem ser inferidos a partir da forma dos pulsos ultrassônicos.

Assumiu-se que o coeficiente de absorção α no meio é pequeno, a fim de se assegurar uma deposição uniforme de energia ao longo do feixe do laser. Neste caso tem-se a simetria cilíndrica, ao contrário do que ocorre num meio fortemente absorvedor, onde se tem a simetria esférica (as ondas acústicas esféricas se originam a partir do ponto de incidência na superfície). O com

portamento das ondas ultrasônicas geradas por uma perturbação causada pelo calor ao longo de uma linha pode ser descrito pela seguinte equação diferencial¹¹¹:

$$\frac{\partial^2 p(\vec{r}, t)}{\partial t^2} - v_a^2 \nabla^2 p(\vec{r}, t) = \frac{\partial Q(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (\text{III.15})$$

onde p é a flutuação da pressão, e Q descreve a deposição de energia pelo laser. Num sólido isotrópico, a velocidade do som será uma função das constantes elásticas, mas essa equação continuará a ser aplicável. A quantidade Q pode ser escrita como:

$$Q(\vec{r}, t) = \frac{\frac{\partial P}{\partial \Theta} \rho_0 \alpha I(\vec{r}) T(t)}{\rho_0 C_V} = K I(\vec{r}) T(t) \quad (\text{III.16})$$

e representa o efeito do aquecimento devido ao laser com intensidade $I(\vec{r})$.

C_V é o calor específico à volume constante e ρ_0 é a densidade não perturbada;

$T(t)$... é uma função combinada da largura do pulso do laser e da taxa de relaxação;

P é a pressão de equilíbrio;

K contém todas as constantes que não estão relacionadas à dependência espacial e temporal. Deve-se notar que a difusão térmica e a electrostrição foram desprezadas da equação original da referencial¹¹¹.

A quantidade Θ é a temperatura em Kelvin.

A solução geral para essa equação, com contorno infinito, é resolvida encontrando-se inicialmente a função de Green que satisfaz a equação:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 G(\vec{r} - \vec{r}', t - t')}{\partial t^2} - v_a^2 \nabla^2 G(\vec{r} - \vec{r}', t - t') \\ = \frac{1}{2\pi |\vec{r} - \vec{r}'|} \delta(\vec{r} - \vec{r}') \delta(t - t') \end{aligned} \quad (\text{III.17})$$

onde o vetor $\vec{r}$ é um vetor posição bidimensional. A função $\delta(\vec{r} - \vec{r}')$ é uma função delta bidimensional. A convolução da função de Green com a da fonte dá então a solução geral. A função de Green dessa equação diferencial foi resolvida por Morse e Feshbach.¹¹²

$$G(\vec{r} - \vec{r}', t - t') = \frac{2 v_a}{\sqrt{v_a^2 (t - t')^2 - |\vec{r} - \vec{r}'|^2}} \quad (\text{III.18})$$

para $|\vec{r} - \vec{r}'| < v_a (t - t')$ e $= 0$ para $|\vec{r} - \vec{r}'| > v_a (t - t')$. A onda de pressão ultrasônica é então dada por:

$$p(\vec{r}, t) = K \iint r' G I(\vec{r}') \frac{\partial T(t')}{\partial t'} dr' dt' \quad (\text{III.19})$$

Para um pulso do laser de curta duração comparada ao tempo de propagação acústica através do diâmetro iluminado ($\tau_p \ll \tau_a$) e para uma relaxação rápida comparada com o tempo de duração do pulso ($\tau_{NR} \ll \tau_p$), a nossa solução deve se reduzir aos resultados obtidos por Nelson e Patel.¹⁰⁸ Sob estas condições, a função $T(t)$ é tratada como uma função delta e a integral na equação para a onda de pressão pode ser escrita como:

$$p(\vec{r}, t) = K \int r' I(r') \frac{\partial}{\partial t} \frac{2 v_a}{\sqrt{v_a^2 t^2 - |\vec{r} - \vec{r}'|^2}} dr' \quad (\text{III.20})$$

Essa expressão foi integrada numericamente para um conjunto de parâmetros e o resultado é mostrado na figura III.1. Esse gráfico da flutuação da pressão mostra uma das características mais importantes dos pulsos de simetria cilíndrica: como no caso de uma onda esférica, há uma pressão positiva, correspondendo à expansão do meio pela região aquecida, seguida por uma pressão negativa correspondente à contração do meio que se segue à expansão. Mas a onda cilíndrica difere da onda esférica pois o pulso positivo da primeira tem uma amplitude maior com uma largura menor, seguido por uma decompressão mais fraca e alargada. Os cálculos feitos mostraram também que as amplitudes da onda de pressão são inversamente proporcionais à raiz quadrada das distâncias ao feixe do laser. Esta relação surge como consequência da conservação de energia quando a superfície do pulso cilíndrico se expande através do meio. Essa dependência com a distância foi constatada qualitativamente por Patel e Tam⁹⁴ e anteriormente por Landau e Lifshitz¹¹³, sendo verificada em nossas experiências.

Considerou-se também, em nossos estudos, a situação onde o tempo de relaxação é da ordem ou maior que o tempo de propagação acústica ($\tau_{NR} \gtrsim \tau_a$), mas o pulso do laser ainda possui curta duração. Neste caso, a forma funcional da quantidade $T(t)$ pode ser escrita como:

$$T(t) = T_0 e^{-t/\tau_{NR}}$$

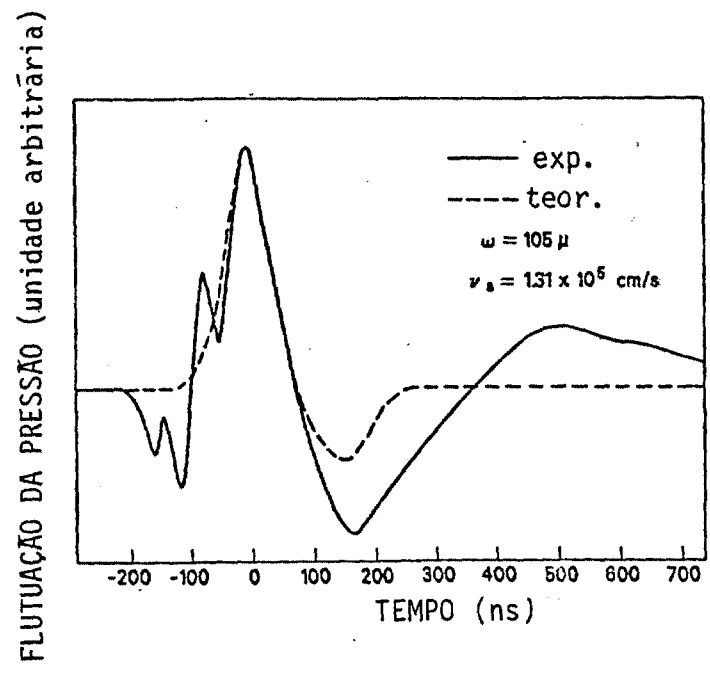


FIGURA III.1. Formas teórica e experimental do pulso utilizando-se como parâmetros a velocidade do som no benzeno e a largura medida do feixe. O eixo temporal é considerado em relação ao valor $t-(r/v_a)$ com $r = 2 \text{ mm}$.

A forma do pulso de pressão é obtida integrando-se novamente a equação (III.19). Foram feitos gráficos para vários tempos de decaimento (Figura III.2).

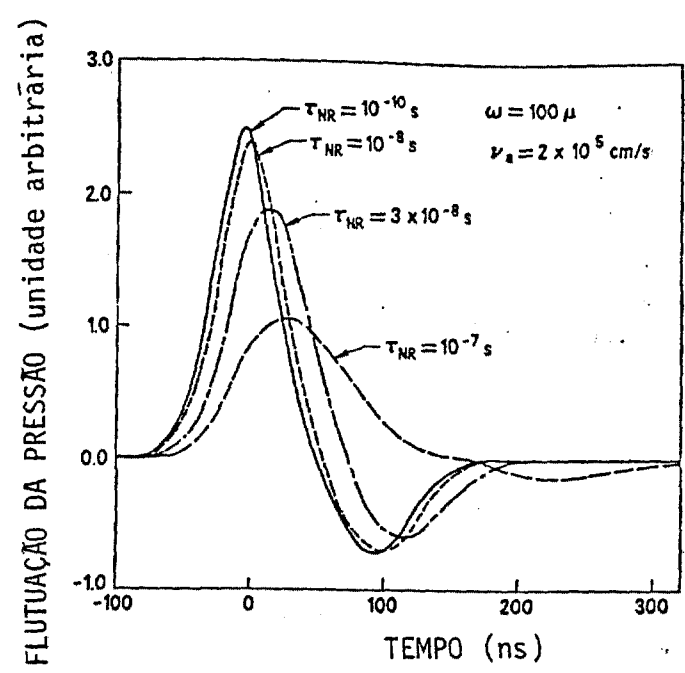


FIGURA III.2. Curvas Teóricas para Vários Tempos de Decaimento.

sendo que, as larguras de pulso são determinadas pelos processos de decaimento. A tendência geral observada é que para um tempo de decaimento maior, a energia absorvida desloca-se mais lentamente no meio. Eventualmente pode acontecer desse deslocamento não ser suficientemente rápido para acompanhar a difusão, não havendo portanto a geração de ondas acústicas.

O arranjo experimental utilizado para se testar os cálculos descritos anteriormente incluía um transdutor de filme fino, um amplificador rápido de baixo ruído e um meio fracamente absorvedor. O pulso obtido experimentalmente ajusta-se razoavelmente ao calculado teoricamente, com pequenas diferenças (figura III.1).

Observou-se a presença de um pequeno pulso negativo inicial, não explicado, e o fato da amplitude observada do pulso negativo, correspondente à descompressão, ser maior do que a calculada teoricamente. Especulou-se que provavelmente a frequência de corte do filme fino ocorre para valores relativamente baixos (~ 10 MHz), reduzindo a resposta para o pico positivo que é mais rápido. Apesar dessas discrepâncias verificou-se o comportamento cilíndrico das ondas, com uma dependência linear da amplitude do pico com o inverso da raiz quadrada da distância ($r^{-1/2}$) (figura III.3).

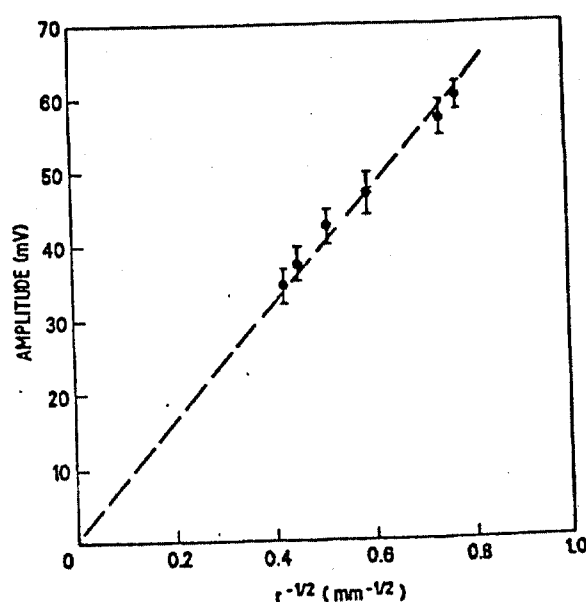


FIGURA III.3. Amplitudes dos pulsos acústicos como função de $r^{-1/2}$. A linha reta serve como um guia.

III.4. Sensibilidade

Os fatores que afetam e limitam a sensibilidade da espectroscopia FA

incluem:

1. Sinais FA provenientes de absorção pelas janelas da célula FA;
2. Espalhamento de luz devido às partículas em suspensão numa amostra líquida ou às imperfeições no caso de um sólido;
3. Electrostrição.

Os sinais provenientes dos dois primeiros itens podem ser minimizados pelo uso de janelas de baixa perda ("low-loss"), preparação cuidadosa das amostras e uma escolha temporal adequada da parte do sinal fotoacústico proveniente do transdutor piezoelétrico a ser considerada. Essa "janela" temporal é muito importante, uma vez que a luz espalhada viaja com a velocidade da luz no meio, $v_c = c/n$, onde n é o índice de refração do material, enquanto que o sinal acústico gerado na amostra viaja com a velocidade acústica v_a no meio. Desse modo, os sinais provenientes da luz espalhada que são detectados pelo transdutor ocorrerão imediatamente após o pulso do laser, enquanto que o sinal acústico proveniente da amostra estará atrasado um tempo τ_d dado por $\tau_d = r/v_a$, onde r é a distância mínima entre o cilindro iluminado e o transdutor. Os sinais da absorção óptica pelas janelas ocorrerão depois daqueles originados pela amostra.

A electrostrição¹¹⁴ é devida basicamente à polarizabilidade das moléculas na amostra, de modo que elas tendem a se mover para dentro ou para fora das regiões de alta intensidade luminosa, dependendo da polarizabilidade delas ser positiva ou negativa. Os movimentos atômicos produzem um gradiente na densidade ocasionando, portanto, efeitos fotoacústicos e fotorefrativos. Isso foi notado por Bechuck e colaboradores. Eles também ressaltaram que a mudança volumétrica $(\delta V/V)$ es devida à electrostrição é dada por $(\delta V/V)$ es $\propto I/B$, onde:

I é a intensidade do feixe de excitação;

B é a compressibilidade do material.

Lai e Young¹¹⁶ mostraram teoricamente que, utilizando-se uma detecção com janela temporal adequada⁹⁴, é possível suprimir-se a componente devida à electrostrição.

Brueck e colaboradores¹¹⁷ obtiveram as expressões que fornecem os valores mínimos detectáveis dos coeficientes de absorção no caso da espectroscopia FA e fotorefrativa (FR). Em ambos os casos ocorre uma dependência com o inverso da cintura do laser. Os resultados de Brueck sugerem que a electrostrição pode limitar a sensibilidade da detecção FA ao valor mínimo de 10^{-5} cm^{-1} para amostras na fase condensada, enquanto que para a espectroscopia

pia FR as limitações impostas pela electrostrição seriam bem menos severas. Entretanto, os estudos de Brueck tinham como objetivo mostrar a superioridade da técnica fotorefrativa sobre a EFA pulsada. Nesses estudos eles utilizaram um pulso de curta duração ($\sim 70 \text{ nseg}$) e uma focalização intensa do feixe incidente (200μ de diâmetro), o que ocasionava campos elétricos intensos, atuando os efeitos da electrostrição. No entanto, para estudos fotoacústicos lineares típicos não há necessidade dessa focalização intensa, podendo-se utilizar uma cintura do laser da ordem de milímetros. Nesse caso, o sinal acústico proveniente da electrostrição será igual ao proveniente do efeito fotoacústico para um coeficiente de absorção óptica $\sim 6 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$. Além disso, o sinal proveniente da electrostrição não depende do comprimento de onda e portanto equivale a um sinal constante que pode ser subtraído eletronicamente para fornecer os picos de absorção em função do comprimento de onda.

Os estudos de Patel e Tam⁹⁴ mostraram que a electrostrição não interfere no sinal fotoacústico para coeficientes de absorção de até 10^{-7} cm^{-1} . Isso equivale a dizer que com essa técnica é possível a detecção de impurezas em sólidos com concentração de uma parte em 10^{12} para transições de dipolo elétrico e uma parte em 10^9 para transições de dipolo magnético ou quadrupolo elétrico.

III.5. Comparação entre Espectroscopia Fotoacústica e Espectroscopia Fotorefrativa

Uma outra técnica, igualmente conveniente para o estudo de materiais de baixa absorção, e que está intimamente relacionada à EFA é a espectroscopia fotorefrativa (EFR), também conhecida como espectroscopia de deflexão foto-térmica^{118 - 120}.

O efeito fotorefrativo (FR) consiste na produção de um gradiente do índice de refração devido ao gradiente de calor gerado pela absorção de um feixe de luz (o feixe de excitação) que pode ou não ser modulado. Na EFR utilizam-se, em geral, dois feixes de laser: o feixe de excitação, discutido acima, e um "feixe de prova" CW fraco que é defletido pelo gradiente do índice de refração. Quando se tem excitação pulsada, o ângulo de deflexão Φ é dado por¹¹⁸:

$$\Phi = \frac{dn}{dT} \frac{P}{\omega \rho c \pi^2 a^2} [1 - \exp(-\alpha \ell)] [-2(x_0/a^2) \exp(-x_0^2/a^2)]$$

no caso em que o comprimento de difusão térmica é muito menor que o raio do feixe bombeador gaussiano, e:

$$\Phi = \frac{dn}{dT} \frac{P}{K \pi^2 x_0} [1 - \exp(-\alpha \ell)] [1 - \exp(-x_0^2/a^2)]$$

quando o comprimento de difusão térmica é muito maior que o raio do feixe bombeador.

Nas expressões anteriores:

- dn/dT coeficiente de temperatura do índice de refração do meio;
 P potência do laser incidente;
 ω frequência de modulação do feixe bombeador;
 ρc capacidade calorífica por unidade de volume;
 a raio do feixe bombeador na intensidade $1/e^2$;
 x_0 separação entre os máximos de intensidade dos feixes bombeador e de prova;
 K condutividade térmica do meio;
 α coeficiente de absorção óptica;
 ℓ comprimento do caminho óptico no meio absorvedor.

Portanto, para $\alpha \ell$ pequeno, a amplitude da deflexão é proporcional ao coeficiente de absorção óptica.

O feixe de prova deve ser suficientemente fraco para não gerar nenhum gradiente do índice de refração. Se o feixe de excitação e o de prova são coincidentes, o método fotorefrativo é chamado de método de lente térmica (LT) ("thermal lensing") que foi desenvolvido por Albrecht e colaboradores¹²¹ como uma ferramenta espectroscópica sensível. Boccara e colaboradores¹¹⁸ ressaltaram que a sensibilidade da espectroscopia FR pode ser maior para a detecção FR não-coincidente comparada com a detecção de lente térmica; isso é possível porque no método LT o feixe de prova está situado numa distribuição do gradiente do índice de refração enquanto que no método FR o feixe de prova pode ser posicionado no ponto máximo do gradiente do índice de refração.

As vantagens da EFA comparada com a EFR são:

1. Sensibilidade comparável (a espectroscopia FA excitada por laser pulsado e detectada com um transdutor piezoelétrico mostrou-se capaz de medir coeficientes de absorção α da ordem de 10^{-7} cm^{-1}).
2. Simplicidade no alinhamento e interpretação direta dos dados (nos métodos LT e FR o alinhamento é complexo e a interpretação dos dados requer o formalismo de lente espessa¹²² e correções para todas as possíveis fontes de efeitos de distorção ópticos).
3. A velocidade de aquisição de dados é limitada pelo tempo de oscilação amortecida do transdutor cujo valor típico é menor que $100 \mu\text{s}$ (no

método FR o tempo que uma lente térmica leva para se difundir e de saparacer é em geral menor que 0,1 seg e portanto a aquisição de dados é pelo menos 100 vezes mais lenta comparada com o método FA).

Por outro lado, os métodos FR apresentam uma vantagem distinta quando um transdutor não pode ser acoplado à amostra, como por exemplo no caso de uma micro-amostra ou uma amostra de um gás altamente corrosivo; neste caso, a característica da técnica FR de ser um sensor à distância, sem necessidade de contacto, é uma vantagem importante.

CAPÍTULO IV

PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo são descritos os aspectos referentes ao desenvolvimento experimental deste trabalho, incluindo detalhes da célula F.A., e do criostato. São igualmente fornecidos detalhes do processo de conversão orto/para H_2 e para/orto D_2 , assim como do crescimento dos cristais de H_2 , D_2 e HD. São também discutidos o arranjo experimental e o sistema de aquisição de dados.

IV.1. Célula Fotoacústica

A célula fotoacústica utilizada era feita de aço inox tendo a superfície interna bem polida para evitar absorção de luz espalhada pelas paredes da célula. As janelas ópticas, de quartzo, eram seladas ao corpo da célula com anéis de vedação de índio. No topo da célula estava localizado um tubo para a introdução da amostra gasosa. Um diagrama esquemático da célula F.A. pode ser visto na figura IV.1.

O transdutor utilizado foi uma piezo-cerâmica de titanato-zirconato de chumbo (LTZ-2), na forma cilíndrica, com um pico de sensibilidade em 300 KHz, fabricado pela Transducer Products. Ele estava contido num invólucro metálico, feito de aço inox, com uma membrana de aço inox bem polida no topo para fazer o isolamento entre o cristal piezo-elétrico e a amostra (ver figura IV.1.b). Esse invólucro metálico blindava, de certa forma, o transdutor das correntes induzidas por rádio-frequência associadas a lasers pulsados operando no regime Q-switch num local próximo à montagem, o que era o nosso caso. A membrana de aço inox bem polida minimiza o problema da absorção pelo transdutor de sinais de interferência provenientes da luz espalhada pela amostra.

O transdutor fica ligeiramente saliente, formando a base da célula, sendo esse acoplamento feito utilizando-se um anel de vedação de ouro. O transdutor constitui a parte mais fria da célula e é a partir daí que são crescidos os cristais. Desse modo fica garantido o melhor acoplamento possível entre a amostra e o transdutor.

O caminho óptico proporcionado pela célula F.A., era de 8 mm.

Todo o conjunto da célula F.A., era introduzido num criostato Janis de temperatura variável e a temperatura da célula era monitorada por um servomecanismo utilizando como sensor de temperatura um diodo de silício preso diretamente à amostra. O controlador de temperatura utilizado foi o Digital Cryogenic Thermometer/Controller, Modelo DRC 80 C da Lake Shore Cryotronics

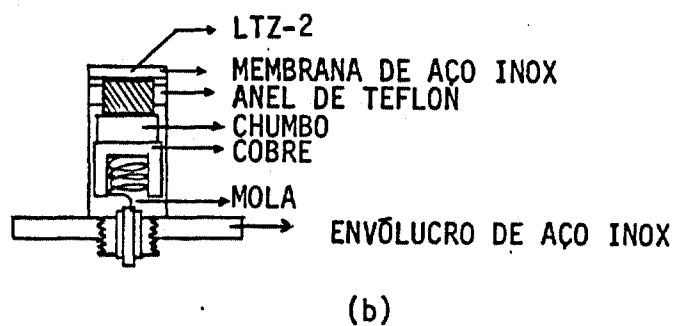
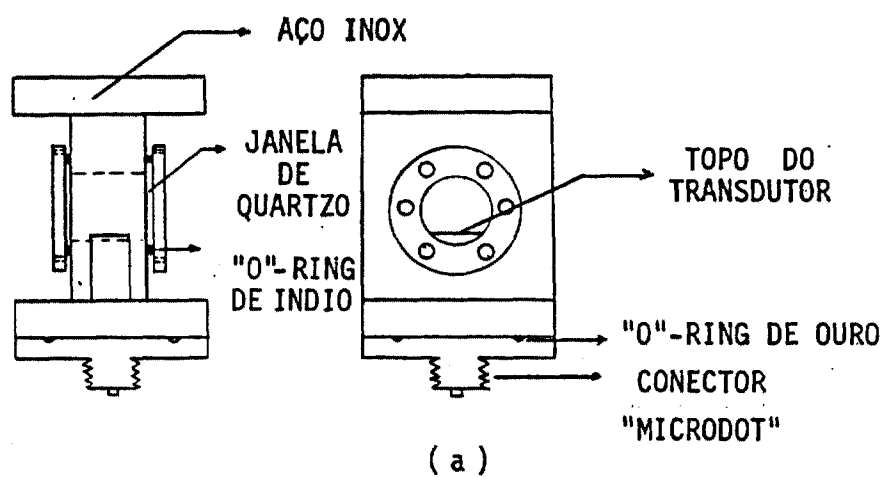


FIGURA IV.1. DIAGRAMAS ESQUEMÁTICOS DA CÉLULA FOTOACÚSTICA (a) E DO ENVOLUCRO DO TRANSDUTOR (b).

Inc. Obtinha-se desse modo uma estabilidade da temperatura melhor do que 0.1 K.

IV.2. Criostato

Utilizou-se o criostato de temperatura variável (*Vari-temp dewar*) da Janis cujo diagrama esquemático pode ser visto na figura IV.2.

IV.3. Gases Utilizados

Utilizou-se o hidrogênio ultra-puro (99.999 mol %) e o deutério com 99.5% mínimo de pureza isotrópica, ambos da Matheson. O HD utilizado foi fornecido pela Merck, Sharp and Dohme, com pureza de 97%.

IV.4. Conversão Orto-Para

A conversão orto-para era feita utilizando-se o catalizador paramagnético à base de níquel e sílica, cujo nome comercial é Apachi, HSC-197, fornecido pela Houdry Division of Air Products and Chem. Inc. A ativação desse catalizador era feita aquecendo-se o material, que se apresentava na forma de grânulos, a 150-175°C por algumas horas, fazendo-se ao mesmo tempo passar um fluxo de hidrogênio gasoso pelo catalizador. A ativação remove o ar e a água absorvidos que saturariam as superfícies disponíveis, atrapalhando o processo. O catalizador Apachi apresenta uma área superficial efetiva de 500-600 m²/g.

O parahidrogênio ou o ortodeutério eram preparados liquefazendo-se o hidrogênio ou o deutério gasosos num frasco de pirex contendo o catalizador. Esse frasco de pirex estava contido num outro frasco, também de pirex, o qual era preenchido com hidrogênio ou deutério líquidos para assegurar que durante o processo de conversão as amostras seriam mantidas na fase líquida, em contacto com o catalizador, o que é uma condição básica para a conversão. Esse conjunto dos dois frascos de pirex, conforme figura IV.3., constituía a célula de conversão, que era localizada num outro criostato Janis de temperatura controlável.

A conversão orto-parahidrogênio era bem mais rápida que a conversão para-ortodeutério, levando apenas algumas horas enquanto para o deutério eram necessários de dois a três dias para a efetivação da conversão. A conversão também era mais eficiente para o hidrogenio do que para o deutério. Não tínhamos meios efetivos para avaliar o grau de conversão, sendo para isso utilizados os espectros obtidos, verificando-se a presença ou não de linhas correspondentes às espécies ímpares (*ortohidrogênio e paradeutério*). Desse modo, estimava-se que no caso do parahidrogênio tenhamos atingido uma concentração razoavelmente próxima da concentração de equilíbrio (99.8% *p-H₂*) enquanto que para o

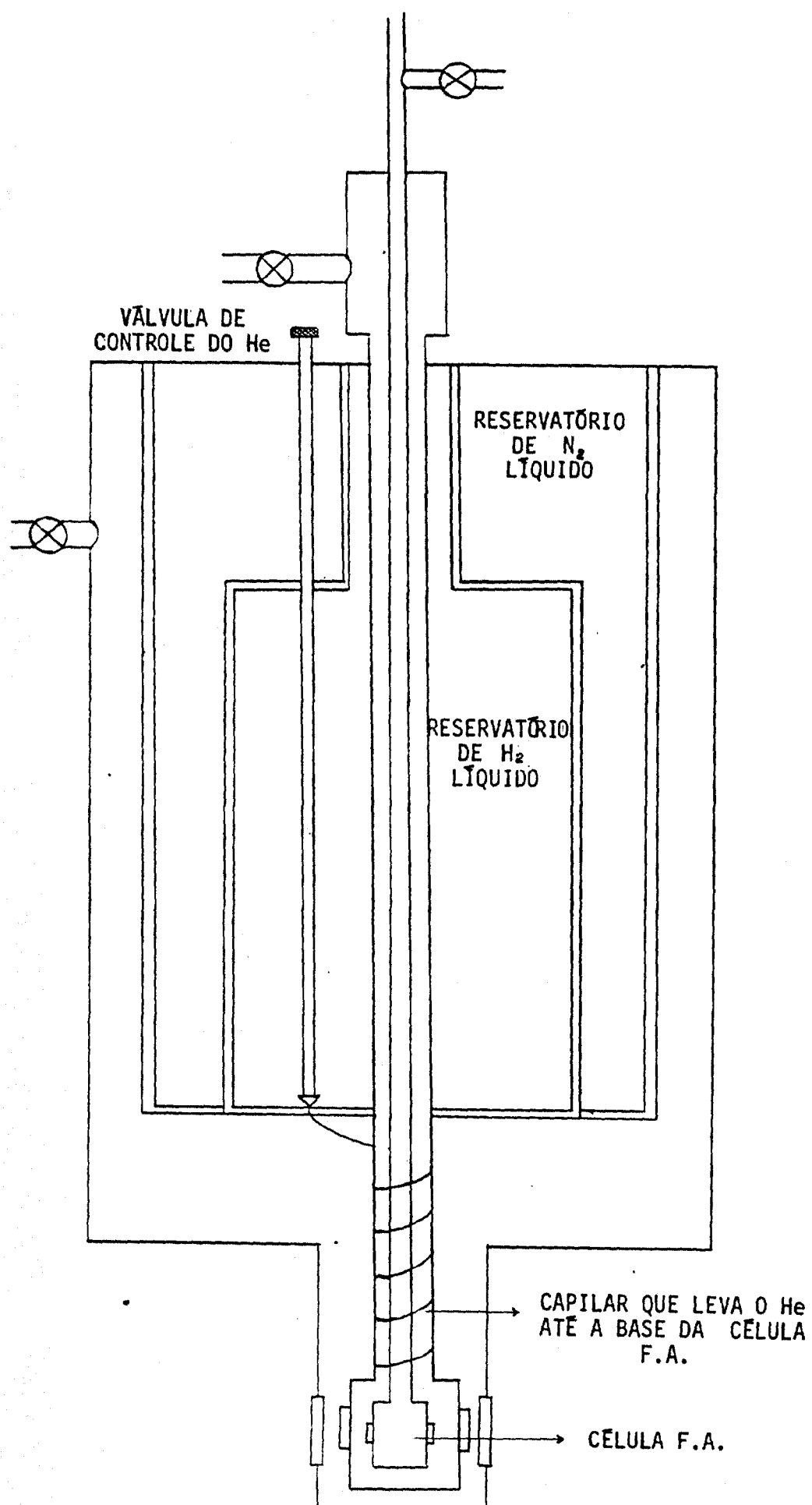


FIGURA IV.2. DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO CRIOSTATO.

entrada do H_2 ou D_2
gasoso

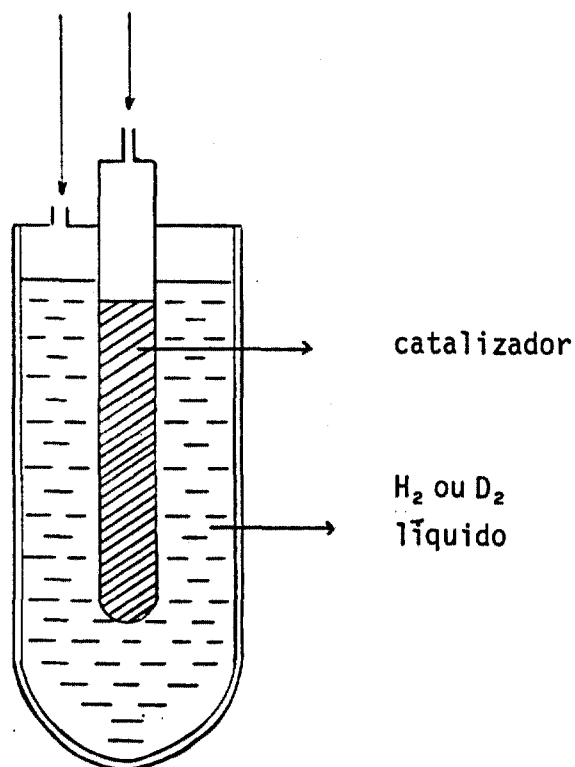


FIGURA IV. 3. DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DA CÉLULA DE CONVERSÃO ORTO/PARA.

deutério estima-se que a concentração de orto-D₂ tenha sido aumentada somente para 80%.

IV.5. Crescimento dos Cristais

Uma vez completado o processo de conversão, a amostra de gás já convertido era transferida para a célula fotoacústica. Nessa célula o gás era solidificado pelo abaixamento lento da temperatura da célula. Esse resfriamento lento era obtido pela efusão de hélio gasoso a partir da base do criostato, estabelecendo-se, dessa forma, o gradiente de temperatura na direção vertical necessário para o crescimento de cristais de boa qualidade de hidrogênio e seus isótopos. Como já foi dito anteriormente, esses cristais cresciam a partir da base da célula, que era o próprio transdutor.

As dificuldades foram muitas até o estabelecimento de um processo rotineiro para o crescimento dos cristais, sendo que uma pequena variação da temperatura ou a presença de sujeira na célula F.A., ocasionavam fraturas nos cristais.

IV.6. Arranjo Experimental

O arranjo experimental mostrado na figura IV.4., foi projetado para permitir a sua utilização numa região espectral ampla e num intervalo de temperaturas de 2 a 300 K. A técnica utilizada em nossos estudos foi a espectroscopia fotoacústica induzida por laser pulsado e detectada com um transdutor piezoelétrico (PULPIT OAS - *Pulsed Laser Piezoelectric Transducer Optoacoustic Spectroscopy*). O princípio de operação consiste na excitação da amostra com radiação pulsada medindo-se a seguir o sinal acústico gerado pela relaxação não radiativa.

Obtinha-se radiação laser pulsada sintonizável e linearmente polarizada a partir do dye laser da Quantel International bombeado com o segundo harmônico do laser de Nd:YAG, YG 481 c também da Quantel International. A taxa de repetição utilizada era de 10 Hz. As energias de pico do pulso eram da ordem de 90 mJ com uma largura de 7 ns. A largura de linha do laser era menor que 0.2 cm^{-1} o que nos possibilitava obter espectros de absorção de alta resolução.

Para estender a região espectral coberta pela fonte de excitação, utilizou-se uma célula de hidrogênio a alta pressão para obtenção das linhas estimuladas por espalhamento Raman¹²³⁻¹²⁵. Essa técnica permite uma versatilidade grande do arranjo experimental sem modificações trabalhosas, tais como a mudança do corante ou mesmo a utilização de outros tipos de laser, como por exemplo lasers de centros de cor.

O feixe de laser era então focalizado no centro de uma célula de hidrogênio a alta pressão ($\sim 300 \text{ psi}$) de 70 cm de comprimento sofrendo espalhamento

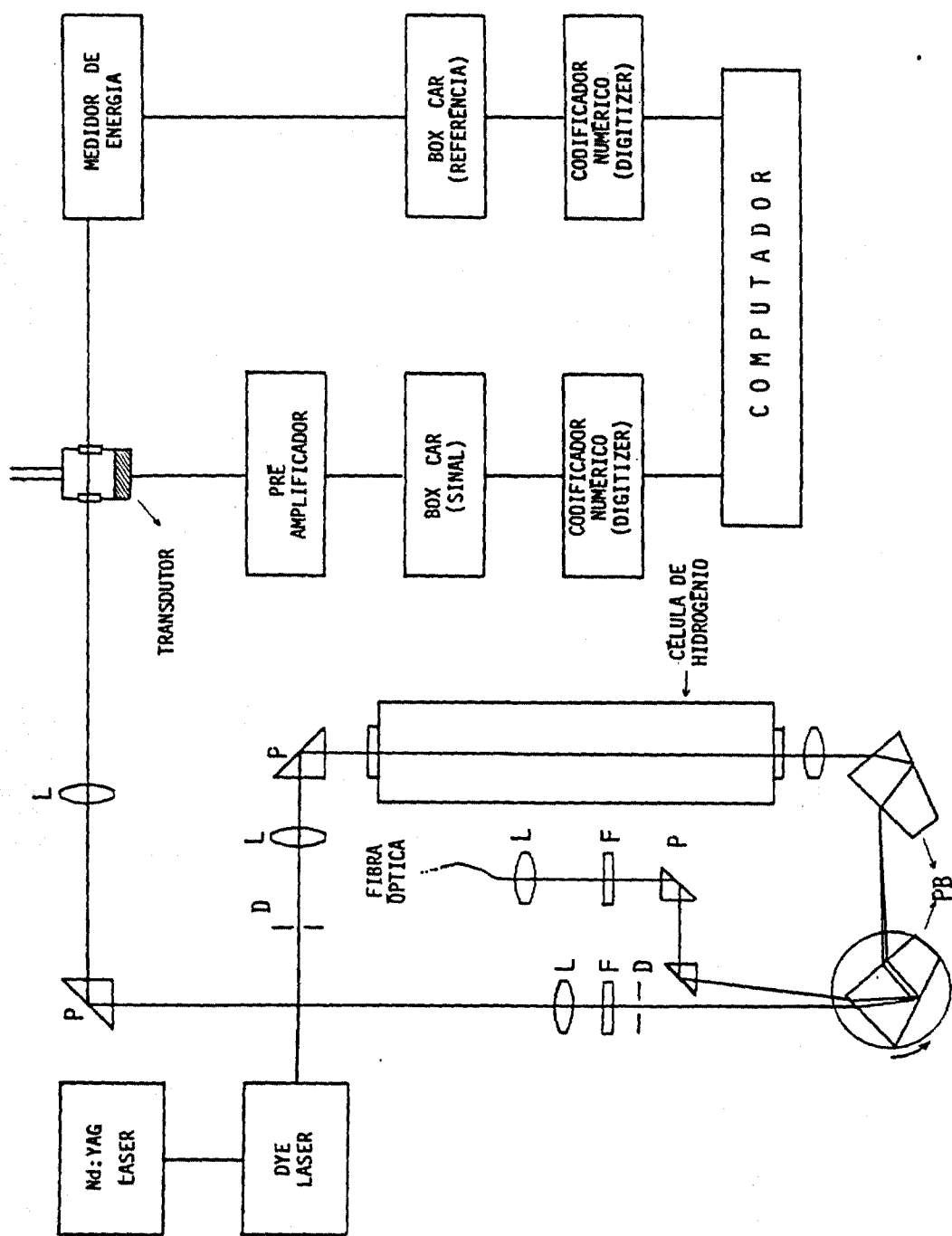


FIGURA IV.4. DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO ARRANJO EXPERIMENTAL (L= lente; F= filtro; D= diafragma; P= prisma; PB= prima Pellin - Broca).

Raman estimulado. A radiação fundamental e as várias ordens de Stokes e anti-Stokes emergentes eram colimadas e separadas utilizando-se dois prismas Pellin-Broca, sendo que o segundo era girado por um motor de passo controlado pelo computador para manter a orientação da ordem desejada através da montagem experimental à medida em que a frequência fundamental (*dye laser*) era sintonizada. Esse deslocamento da frequência fundamental tinha como objetivo fornecer a radiação laser nas regiões de interesse para o estudo dos harmônicos de ordem mais baixa do hidrogênio e seus isótopos. A Tabela IV.1 mostra as regiões que foram estudadas para cada um dos isótopos e qual o corante e a ordem do deslocamento Stokes, gerado pelo espalhamento Raman estimulado na célula de hidrogênio à alta pressão, utilizados. Tipicamente, a energia do feixe na entrada da célula F.A., era de 1 mJ, apresentando um feixe colimado de 1 mm de diâmetro.

A frequência do laser era medida por comparação com o espectro de uma lâmpada de neônio de baixa pressão, utilizando-se para isso um espectrômetro de 2 m o que permitia uma exatidão de $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$. Para essa identificação a radiação fundamental era levada ao espectrômetro utilizando-se uma fibra óptica. Uma câmera de TV localizada na saída do espectrômetro permitia a visualização das linhas da lâmpada de neônio (*linhas de referência*) bem como da radiação laser em questão num monitor de TV, facilitando desse modo a identificação.

Os cristais de hidrogênio, deutério e hidrogênio deuterado eram obtidos com o eixo *c* (*estrutura hcp*) predominantemente ao longo do eixo vertical, coincidindo com a polarização do laser que também era nessa direção. Para evitar efeitos de interferência (*"etalon effect"*) a célula da amostra era desalinhada intencionalmente em relação ao laser, uma vez que mesmo pequenas flutuações poderiam resultar num sinal acústico oscilante com respeito à frequência do laser.

O sinal fotoacústico obtido (*detectado pelo transdutor localizado na base da célula fotoacústica*) era amplificado inicialmente por um pré-amplificador de fabricação caseira⁹⁴, sendo então amplificado pelo 1201- Low Noise Pre-amplifier Ithaco. Esse sinal era processado por um "Box-car Integrator"-PAR - Mod. 160 sendo então codificado numericamente e introduzido no computador Data General. Como sinal de referência detectava-se o feixe que atravessava a amostra utilizando-se o medidor de energia Rj-7200 -Energy Radiometer da Laser Precision Corporation. Esse sinal também era processado e codificado numericamente, sendo então introduzido no computador que fornecia o sinal fotoacústico normalizado em função da energia do laser.

A figura IV.5., mostra um sinal F.A., típico. O sinal começa após um tempo de atraso *t* depois da ocorrência do pico do laser. Esse tempo *t* varia

TABELA IV.1 SUMÁRIO DAS REGIÕES ESPECTRAIS ESTUDADAS COM OS CORRESPONDENTES CORANTES UTILIZADOS E A ORDEM DO DESLOCAMENTO STOKES GERADO PELO ESPALHAMENTO RAMAN ESTIMULADO NA CÉLULA DE H₂ À ALTA PRESSÃO.

HARMÔNICO		PARA - H ₂ NORMAL - H ₂	ORTO - D ₂	HD
2ª	região espectral	8000- 9200 cm ⁻¹	6000-6340 cm ⁻¹	7000- 8000 cm ⁻¹
	corante/ ordem do Stokes	Rh 590 / SII Rh 610 / SII	LDS 698 / SII	Rh 640 / SII
3ª	região espectral	11700-13000 cm ⁻¹	8950-9050 cm ⁻¹	10920-10980 cm ⁻¹
	corante/ ordem do Stokes	Rh 590 / SI Rh 610 / SI	Rh 590 / SII	DCM / SI
4ª	região espectral	16200-16500 cm ⁻¹	-	-
	corante/ ordem do Stokes	Rh 610 / F	-	-

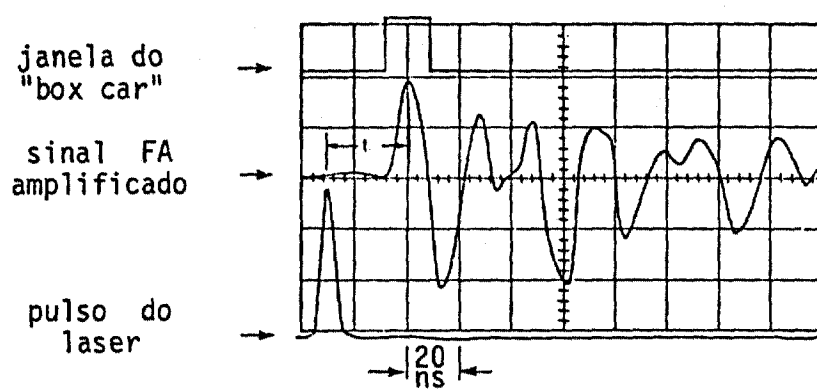


FIGURA IV.5. SINAL FOTOACÚSTICO TÍPICO

linearmente com a distância entre o feixe do laser e a superfície do transdutor. A janela do boxcar é posicionada de modo a ser detectada a amplitude da parte inicial do sinal FA. Isso porque as partes posteriores estão mais sujeitas a absorções espúrias, como por exemplo absorções nas janelas da célula.

Os espectros foram obtidos no intervalo de temperatura de 10 a 18 K dependendo da amostra em estudo. O limite inferior de temperatura não era determinado pelo intervalo de temperatura operacional do transdutor piezoelétrico mas pelo fato dos cristais de hidrogênios sólidos apresentarem uma forte tendência de se trincarem quando a temperatura é diminuída até 4 K. Essa tendência se deve ao fato do abaixamento da temperatura ser feito por passos cujo controle é mecânico, havendo flutuações em torno da temperatura escolhida que podem eventualmente ocasionar a fratura do cristal.

IV.7. Aquisição de Dados

A aquisição de dados era totalmente comandada pelo computador Data General que controlava os passos do laser bem como todo o processo de integração e normalização do sinal fotoacústico, passando esse sinal para um registrador que fornecia o espectro de absorção em função da energia do laser. Esses dados eram armazenados permitindo um tratamento posterior.

Todos os dados apresentados aqui representam uma média sobre pelo menos 10 disparos ("*shots*") do laser.

A precisão na determinação das frequências de pico dos espectros obtidos é limitada pelos passos do controlador de frequência do dye laser, cujo valor mínimo é $\sim 0.27 \text{ cm}^{-1}$ e pela leitura da frequência de calibração. Para se melhorar a leitura colocava-se marcadores de frequência ao longo do espectro nos pontos correspondentes às linhas da lâmpada de neônio.

CAPÍTULO V

RESULTADOS E CONCLUSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos para o hidrogênio normal, para- H_2 , orto- D_2 e HD, sendo mostradas as características individuais assim como as propriedades comuns a todos isótopos. Da correlação dessas características comuns e individuais, foi proposto um mecanismo para a relaxação não-radiativa (que é rápida de acordo com nossos estudos) no hidrogênio sólido.

V.I. Aspectos Gerais

Os espectros obtidos para o hidrogênio normal, para- H_2 , orto- D_2 e HD são mostrados nas Figuras V.1. a V.13. Como característica geral eles apresentam um grande número de transições simples e duplas. Transição simples é aquela que envolve apenas uma molécula. Transição dupla é aquela na qual a transição rotacional-vibracional numa molécula é acompanhada por uma mudança no estado rotacional de uma das moléculas circunvizinhas¹²⁶. A excitação rotacional não está localizada em nenhuma molécula em particular, mas viaja através da rede, passando de uma molécula para outra. Como resultado, o estado superior desta transição dupla é uma banda de excitons larga⁹.

As transições simples das moléculas no sólido se apresentam bem menos intensas que as transições duplas, resultado este que contraria as observações experimentais na fase gasosa⁷. Esse fato é explicado¹²⁷ considerando-se que a molécula deve ter um momento de dipolo induzido não nulo para efetuar a transição. No sólido, esse momento de dipolo é induzido pelas interações intermoleculares e portanto depende da simetria pontual da molécula. Quanto mais alta a simetria, maior será o cancelamento do momento de dipolo induzido e portanto menor a sua intensidade. De fato, quando a rede possui um centro de simetria de inversão, a transição é totalmente suprimida. As transições duplas, e de ordem superior, que envolvem uma mudança de estado em duas ou mais moléculas, não são afetadas por esse efeito de cancelamento, no sentido de que não há correlação entre os movimentos rotacional e vibracional em moléculas diferentes.

As características espectrais observadas podem ser divididas em duas categorias. A primeira inclui as transições bem definidas que provêm da excitação dos graus de liberdade internos das moléculas envolvidas (excitação

puramente molecular) e são as transições mais semelhantes às aquelas observadas nos espectros de absorção do hidrogênio gasoso à alta pressão. Essas linhas, chamadas de linhas de fonon-zero, provêm dos momentos de dipolo induzidos por interações do tipo quadrupolo-quadrupolo elétrico (QQE) entre as moléculas de hidrogênio (ou D_2 ou HD). A outra categoria inclui as bandas largas que possuem larguras típicas da ordem de 50 a 100 cm^{-1} . Elas aparecem à aproximadamente $45 - 70\text{ cm}^{-1}$ em relação às linhas de fonon-zero, no lado das frequências mais altas, e são identificadas como sendo provenientes da combinação de uma excitação molecular e uma excitação da rede do hidrogênio (ou D_2 ou HD) sólido. Essas transições, chamadas de bandas de fonons, têm sua origem nos momentos de dipolo induzidos por interações de superposição ("overlap").

Baseando-nos apenas nas frequências das transições foi possível atribuir uma transição molecular a cada uma das linhas observadas nos espectros obtidos. Isso era feito por comparação das frequências observadas com as calculadas para a molécula isolada. Nesses cálculos utiliza-se a equação do rotor-vibrante²⁶ que dá os níveis rotacionais-vibracionais numa molécula diatômica e as constantes determinadas por Stoicheff⁴⁶ para o H_2 e o D_2 , e as dadas por Durie e Herzberg¹⁵ para o HD. Assumiu-se nesses cálculos que as constantes rotacionais não são perturbadas num meio mais denso.

No H_2 , D_2 e HD sólidos foi observado um desvio para frequências mais baixas em relação às frequências calculadas com moléculas isoladas, na fase gasosa. Esses desvios são devidos às fortes interações intermoleculares isotrópicas que afetam os potenciais intramoleculares produzindo um efeito de achatamento nesses potenciais. Os desvios observados estão indicados nas tabelas V.1, V.2, V.7 e V.8. Deve-se ressaltar que o fato desses desvios não serem muito grandes indica que o efeito do estado sólido (ou seja, o fato dessas moléculas estarem localizadas nos pontos da rede) nos números quânticos vibracional e rotacional é pequeno. Deve-se notar também que esses desvios são compatíveis com os calculados considerando-se a parte isotrópica da perturbação dos vizinhos na molécula. Isso no caso do primeiro sobretudo, pois até o presente não existem cálculos feitos para as regiões do segundo e terceiro sobretons.

Nas tabelas também são mostradas as frequências observadas junto com a identificação das transições com base na frequência, assim como as frequências das transições moleculares das moléculas livres, calculadas como descrito anteriormente.

De acordo com a equação III.11, verifica-se que há uma dependência do sinal fotoacústico com o inverso do calor específico à pressão constante (C_p). Por sua vez, a variação de C_p com a temperatura é bem grande. Valores conhecidos do calor específico do para- H_2 sólido¹²⁸ ($C_p = 1,21 \times 10^{-3} T^3 + 8,5 \times 10^{-6} T^5\text{ J. mol}^{-1} \cdot \text{grau}^{-1}$) indicam que o sinal FA deveria aumentar substancialmente quando a temperatura é abaixada de 10 para 4 K .

Foi realizado um estudo da variação do sinal FA em função da temperatura. Esse estudo foi feito para a transição $Q_1(1,0) + S_1(1)^*$ do hidrogênio normal. Não foram observadas mudanças significativas, quer na largura, quer na amplitude das linhas obtidas. Uma possível explicação para isso seria o fato do sistema de detecção (*transdutor e eletrônica de amplificação*) ter resposta lenta. Neste caso, o sistema pode detectar a energia total absorvida, não sendo sensível à amplitude.

V.2. Descrição dos Resultados

V.2.1. Hidrogênio Normal

A Figura V.1. mostra o espectro FA normalizado na região do primeiro sobretom ($8000 - 9200 \text{ cm}^{-1}$). Observam-se várias transições simples ($Q_2(1)$, $Q_2(0)$ e $S_2(1)$ e duplas ($Q_1(1) + Q_1(1)$, $Q_2(1) + S_0(0)$, $Q_1(1) + S_1(0)$, $Q_1(1) + S_1(1)$ e $S_1(0) + S_1(0)$ sendo as transições duplas bem mais intensas que as transições simples. Os desvios em relação à frequência de transição da molécula livre encontram-se na Tabela V.1, sendo em média da ordem de 11 cm^{-1} . Nessa tabela também são dados os valores das larguras de linha e dos coeficientes de absorção. As linhas são largas, sendo a largura de linha média da ordem de 12 cm^{-1} . O maior coeficiente de absorção observado foi de $0,29 \text{ cm}^{-1}$ para a transição $Q_1(1,0) + S_1(1)$.

A região do segundo sobretom ($11700 - 12800 \text{ cm}^{-1}$), mostrada na Figura V.2, apresenta apenas uma transição simples ($Q_3(1)$), sendo duplas todas as outras transições ($Q_3(1) + S_0(0)$, $Q_2(1) + Q_1(1)$, $Q_3(1) + S_0(1)$, $Q_1(1) + S_2(0)$, $Q_1(1) + S_2(1)$ e $Q_2(1) + S_1(1)$). O desvio médio em relação a frequência de transição da molécula isolada é da ordem de 16 cm^{-1} e a largura de linha média é da ordem de 11 cm^{-1} (*conforme a Tabela V.1*). Essas larguras de linha são devidas às fortes interações anisotrópicas das moléculas de orto- D_2 que levam a um alargamento não homogêneo significativo dos sobretons vibracionais, mesmo quando a excitação envolve apenas moléculas de para- H_2 .

Convém ressaltar que a ampla distribuição em intensidade das transições para o hidrogênio normal resulta da superposição de várias transições diferentes, devidas às moléculas orto e para- H_2 e que ocorrem em frequências muito próximas.

* A notação Q, R e S refere-se à transição rotacional de $\Delta J = 0, 1$ e 2 , respectivamente. O subscrito indica o valor da mudança no número quântico vibracional (Δv) e o número entre parênteses indica o número quântico rotacional inicial da molécula absorvedora. Por exemplo, $Q_1(0)$ refere-se a uma transição com $\Delta J = 0$, $\Delta v = 1$ e $J_{\text{inicial}} = 0$ e $S_2(1)$ refere-se a uma transição com $\Delta J = 2$, $\Delta v = 2$ e $J_{\text{inicial}} = 1$.

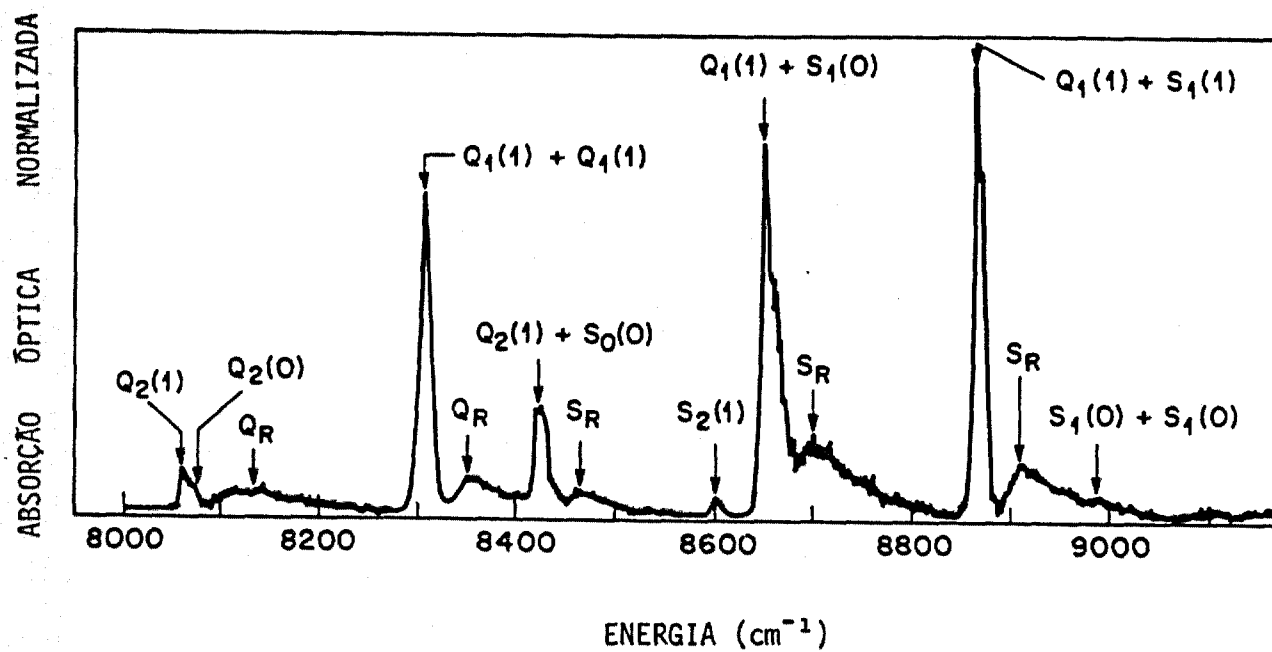


FIGURA V.1. ESPECTRO DE ABSORÇÃO FOTOACÚSTICO NORMALIZADO DA REGIÃO DO PRI MEIRO SOBRETOM DO HIDROGÊNIO NORMAL SÓLIDO.

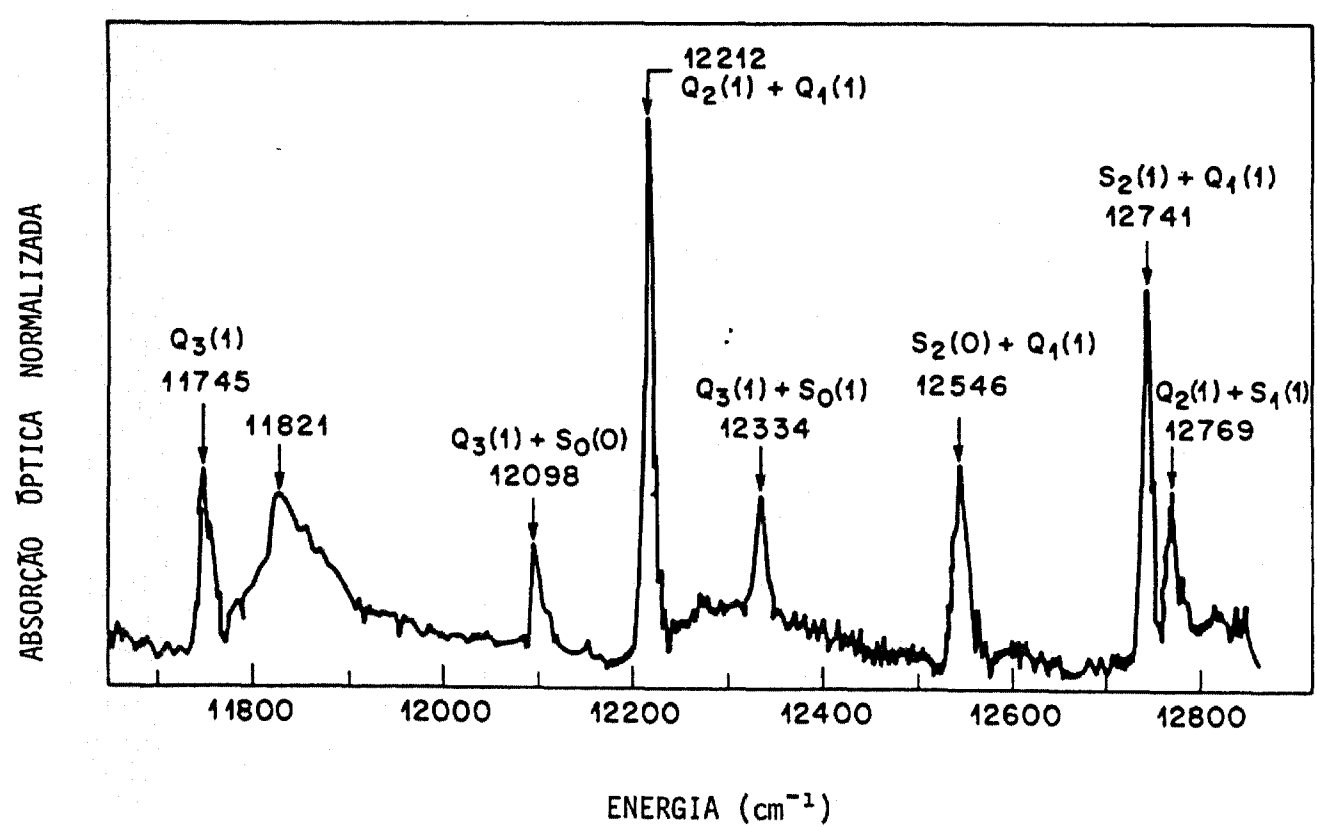


FIGURA V.2. ESPECTRO DE ABSORÇÃO FOTOACÚSTICO NORMALIZADO DA REGIÃO DO SEGUNDO SOBRETOM DO HIDROGÊNIO NORMAL SÓLIDO.

TABELA V.1. HIDROGÊNIO NORMAL SÓLIDO

Δv	TRANSIÇÃO	FREQUÊNCIA OBSERVADA (cm^{-1})	FREQUÊNCIA CALCULADA ¹ (cm^{-1})	DESVIO ² (cm^{-1})	COEFICIENTE DE ABSORÇÃO (cm^{-1})	LARGURA DE LINHA (cm^{-1})
2	$Q_2(1)$	8 062	8 075	13	0,26	7
	$Q_2(0)$	8 076	8 087	11		5
	$Q_1(1) + Q_1(1)$		8 311	7		
	$Q_1(0) + Q_1(1)$	8 304	8 316	12		13
	$Q_1(0) + Q_1(0)$		8 322	18		
	$Q_2(1) + S_0(0)$	8 420	8 435	15	0,08	17
	$S_2(1)$	8 598	8 605	7	0,01	12
	$Q_1(1) + S_1(0)$	8 643	8 653	10	0,25	18
	$Q_1(0) + S_1(0)$		8 659	16		
	$S_2(0) + S_0(0)$	8 754	8 761	7	0,01	
	$Q_1(1) + S_1(1)$	8 857	8 868	11	0,29	13
	$Q_1(0) + S_1(1)$		8 874	17		
	$S_1(0) + S_1(0)$	8 982	8 996	14	0,01	7
	$S_2(1) + S_0(1)$	9 182	9 191	9	0,01	12
	$S_1(0) + S_1(1)$	9 201	9 211	10	0,01	13
3	$Q_3(1)$	11 749	11 765	16	0,015	10
	$Q_3(1) + S_0(0)$	12 102	12 119	17	0,010	14
	$Q_2(1) + Q_1(1)$	12 214	12 231	17	0,040	12
	$Q_3(1) + S_0(1)$	12 334	12 352	18	0,015	14
	$S_2(0) + Q_1(1)$	12 553	12 562	9	0,015	16
	$S_2(1) + Q_1(1)$	12 744	12 760	16	0,030	12
	$Q_2(1) + S_1(1)$	12 772	12 788	16	0,015	8
	$Q_2(0) + S_1(1)$	12 784	12 800	16	0,010	2

1. Frequência calculada para a molécula isolada.

2. Desvio em relação à frequência calculada para a molécula isolada.

As bandas $Q_2(1)$ e $Q_2(0)$ podem ser interpretadas como sendo provenientes da presença de uma molécula de orto- H_2 num meio de moléculas para- H_2 , em analogia à interpretação dada por Sears e Van Kranendonk¹²⁹ para as componentes $Q_1(1)$ e $Q_1(0)$ no H_2 sólido. A linha $Q_2(0)$ provém das transições para os estados de exciton $v=2$, $J=0$ no cristal para- H_2 acompanhadas por uma mudança na orientação de uma molécula orto. A componente $Q_2(1)$ corresponde à criação de uma excitação vibracional na molécula orto que, em boa aproximação, permanece nessa molécula. A separação entre as componentes $Q_2(0)$ e $Q_2(1)$, da ordem de 14 cm^{-1} , é causada principalmente pela interação rotacional vibracional da molécula no estado $J=1$.

A linha $S_2(1)$ resulta da transição rotacional-vibracional numa molécula orto com $\Delta J=2$.

As linhas $Q_1(J) + Q_1(J)$, por outro lado, correspondem a transições vibracionais fundamentais em cada uma das moléculas do par em colisão, enquanto que as linhas $Q_2(J) + S_0(J)$ correspondem a uma transição de primeiro sobretom numa das moléculas do par e uma transição rotacional pura na outra.

Nas transições $S_1(J) + S_1(J)$ cada uma das moléculas envolvidas na colisão faz uma transição rotacional-vibracional.

As transições $Q_1(J) + S_2(J)$ correspondem a uma transição vibracional $Q_1(J)$ numa molécula e uma transição rotacional-vibracional na outra, ocorrendo simultaneamente no par envolvido na colisão, e analogamente para as demais transições duplas.

Na região do segundo sobretom não foi observada a banda $Q_3(0)$, tendo sido observada a banda $Q_3(1)$ acompanhada de uma banda de fonons bastante intensa, num espectro muito semelhante ao observado para o D_2 normal na região fundamental⁵⁵.

As bandas de absorção $S(0)$ e $S(1)$ são atribuídas à transição rotacional-vibracional com $\Delta v=2$, $\Delta J=2$. Essas transições podem ocorrer numa única molécula dando origem às componentes $S_2(0)$ e $S_2(1)$ ou duas moléculas podem participar simultaneamente dando origem às componentes $Q_2(1) + S_0(0)$, $Q_2(0) + S_0(0)$, $Q_1(1) + S_1(0)$, $Q_1(0) + S_1(0)$, $Q_1(1) + S_1(1)$ e $Q_1(0) + S_1(1)$. No espectro obtido não foi observada a transição $S_2(0)$, possivelmente encoberta pela banda fundamental de fonons. A maioria das transições duplas observada é larga porque envolve a superposição de linhas devidas às moléculas orto e para. A banda $S(1)$ depende da existência de moléculas orto- H_2 no cristal. Consequentemente, a intensidade e a largura dessa banda decrescem com a diminuição na concentração de moléculas orto. No para- H_2 observa-se somente a transição $Q_1(0) + S_1(0)$, como será visto posteriormente.

As bandas de fonons associadas às linhas de fonon-zero resultam da excitação dos modos vibracionais da rede cristalina. Em nossos estudos foi observado um comportamento seletivo nas bandas de fonons que será posteriormente discutido em maiores detalhes (Secção V.2.3.).

V.2.2. Parahidrogênio

No espectro de absorção do para- H_2 há várias linhas com largura da ordem de $0,1\text{ cm}^{-1}$. Essas linhas finas resultam das transições de fonon-zero para estados nos quais as excitações rotacionais e vibracionais estão localizadas juntas em uma ou mais moléculas.

Como pode ser visto na Tabela V.2, os coeficientes de absorção para as transições observadas variam de 10^{-3} a 10^0 cm^{-1} .

A Figura V.3., mostra o espectro FA normalizado na região do primeiro sobretom ($8000 - 9000\text{ cm}^{-1}$). Observa-se a predominância das transições duplas, tendo sido observada a presença de apenas uma transição simples $S_2(0)$.

Comparando-se com o hidrogênio normal observa-se que no para- H_2 a banda $Q_2(0) + S_0(0)$ ganha intensidade, destacando-se também a linha $S_2(0)$ bastante intensa, com uma largura de 2 cm^{-1} . Essa transição dupla, $Q_2(0) + S_0(0)$, apresenta uma estrutura de multipletto centrada em 8431 cm^{-1} , semelhante à observada na região fundamental do orto- D_2 ⁵⁵. Essa estrutura de multipletto é mostrada em detalhes na Figura V.4., onde são também mostrados os espectros detalhados das transições $Q_1(0) + Q_1(0)$, $Q_1(0) + S_1(0)$ e $S_1(0) + S_1(0)$.

Na região do segundo sobretom ($11700 - 13000\text{ cm}^{-1}$), mostrada na Figura V.5., o espectro obtido apresenta apenas transições duplas. Na Figura V.6., são apresentados espectros detalhados das transições $Q_2(0) + Q_1(0)$, $Q_1(0) + S_2(0)$, $Q_2(0) + S_1(0)$ e $S_1(0) + S_2(0)$.

Convém ressaltar aqui que as transições na região do terceiro sobretom ($\Delta v = 4$) foram observadas no para- H_2 sólido pela primeira vez.

A figura V.7., mostra os espectros FA normalizados nas regiões de 16200 e 16450 cm^{-1} . Na região de 16200 cm^{-1} , a linha de absorção é identificada como sendo proveniente da transição $Q_1(0) + S_3(0)$. A frequência de transição da molécula livre é 16247 cm^{-1} , sendo esse valor 30 cm^{-1} maior que o da frequência observada (Conforme a Tabela V.2.). O espectro de absorção na região de 16450 cm^{-1} apresenta uma estrutura de multipletto que foi atribuída à transição $Q_2(0) + S_2(0)$. O centro de gravidade desse multipletto localiza-se em 16458 cm^{-1} . O valor calculado para a molécula livre é 16495 cm^{-1} , valor este $\sim 37\text{ cm}^{-1}$ maior que o observado. Estas transições, junto com as transições das regiões do primeiro e segundo sobretons, estão relacionadas na Tabela V.2.. Nessa tabela também se encontram relacionados os coeficientes de absorção, que variam no intervalo de $\sim 10^{-3}$ a 10^0 cm^{-1} .

Os coeficientes de absorção da região do terceiro sobretom foram obtidos fazendo-se a proporção do sinal FA medido (normalizado), em relação aos coeficientes de absorção conhecidos, correspondentes aos sinais FA medidos para as transições com $\Delta v = 2$ e 3 . Além disso, encontram-se nessa tabela as larguras de linha medidas, cujos valores variam de $\sim 0,4$ a $2,1\text{ cm}^{-1}$.

No caso específico do parahidrogênio existe um formalismo desenvolvido

TABELA V.2. PARAHIROGÊNIO SÓLIDO

Δv	TRANSIÇÃO	FREQUÊNCIA OBSERVADA (cm^{-1})	FREQUENCIA CALCULADA ¹ (cm^{-1})	DESVIO ² (cm^{-1})	COEFICIENTE DE ABSORÇÃO (cm^{-1})	LARGURA DE LINHA (cm^{-1})
2	$Q_2(0)$	8 075	8 087	11	0,01	
	$Q_1(0) + Q_1(0)$	8 307	8 322	15	0,12	0,62
	$S_2(0)$	8 394	8 407	13	0,17	2,10
		8 424				
		8 425				
		8 426				
		8 427				
		8 429				
	$Q_2(0) + S_0(0)$	8 431	8 441	10		
		8 434				
		8 437				
		8 439				
	$Q_1(0) + S_1(0)$	8 643	8 659	16	0,98	0,54
		8 647				0,81
3	$S_1(0) + S_1(0)$	8 981	8 996	14	0,09	1,12
		8 983				0,98
		12 119				
	$Q_3(0) + S_0(0)$	12 123			0,04	
		12 129				
	$Q_2(0) + Q_1(0)$	12 231	12 248	17	0,01	0,84
	$Q_1(0) + S_2(0)$	12 545	12 567	22	0,11	1,44
	$Q_2(0) + S_1(0)$	12 561	12 585	24	0,02	1,73
	$S_1(0) + S_2(0)$	12 884	12 905	21	0,02	
4	$Q_1(0) + S_3(0)$	16 217	16 247	30	0,072	0,74
	$Q_2(0) + S_2(0)$	16 458	16 495	37	0,024	0,38
		16 465			0,016	0,64

1. Frequência calculada para a molécula isolada.

2. Desvio em relação à frequência calculada para a molécula isolada.

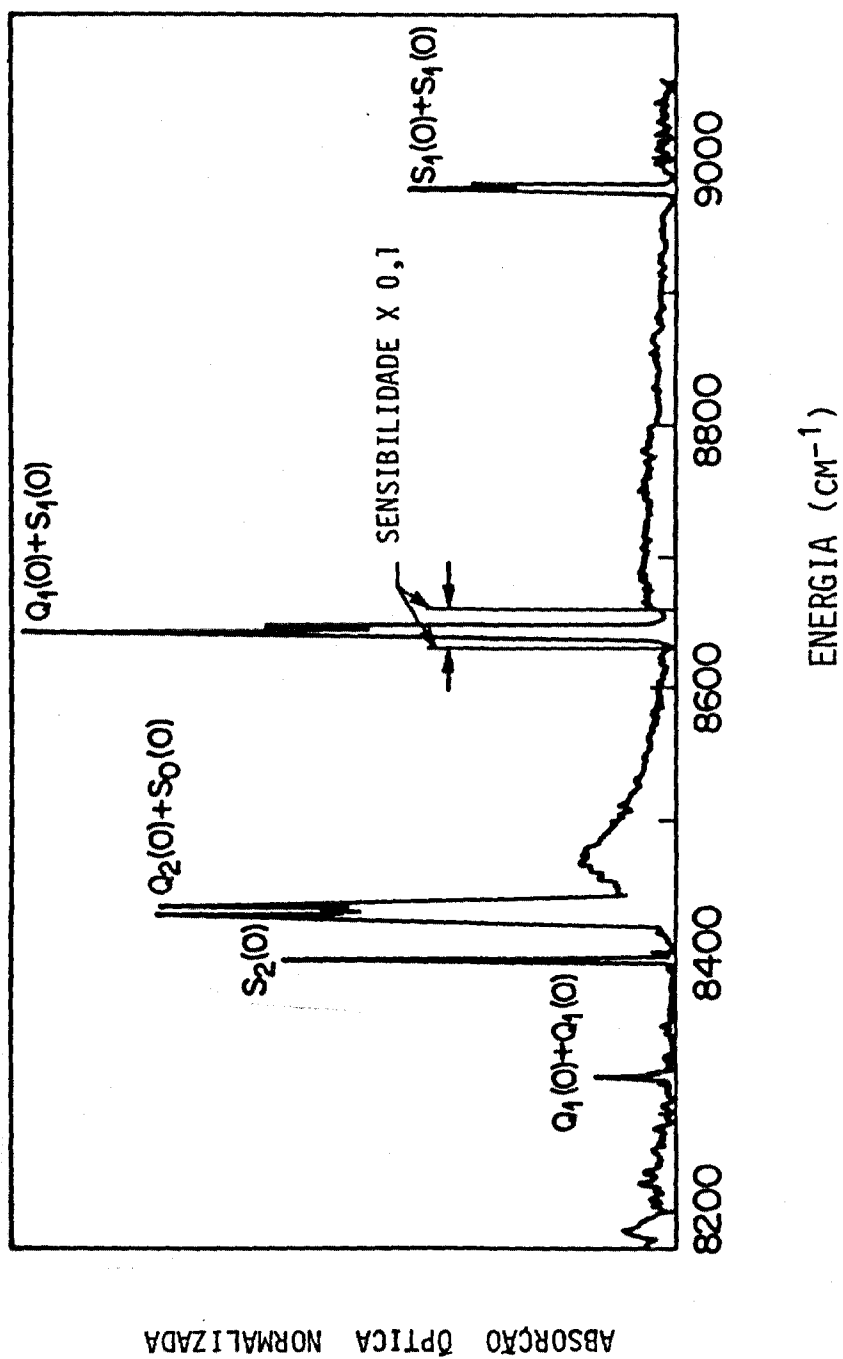


FIGURA V.3. ESPECTRO DE ABSORÇÃO FOTOACÚSTICO NORMALIZADO DA REGIÃO DO PRIMEIRO SOBRETOM DO PARAHIDROGÊNIO SÓLIDO.

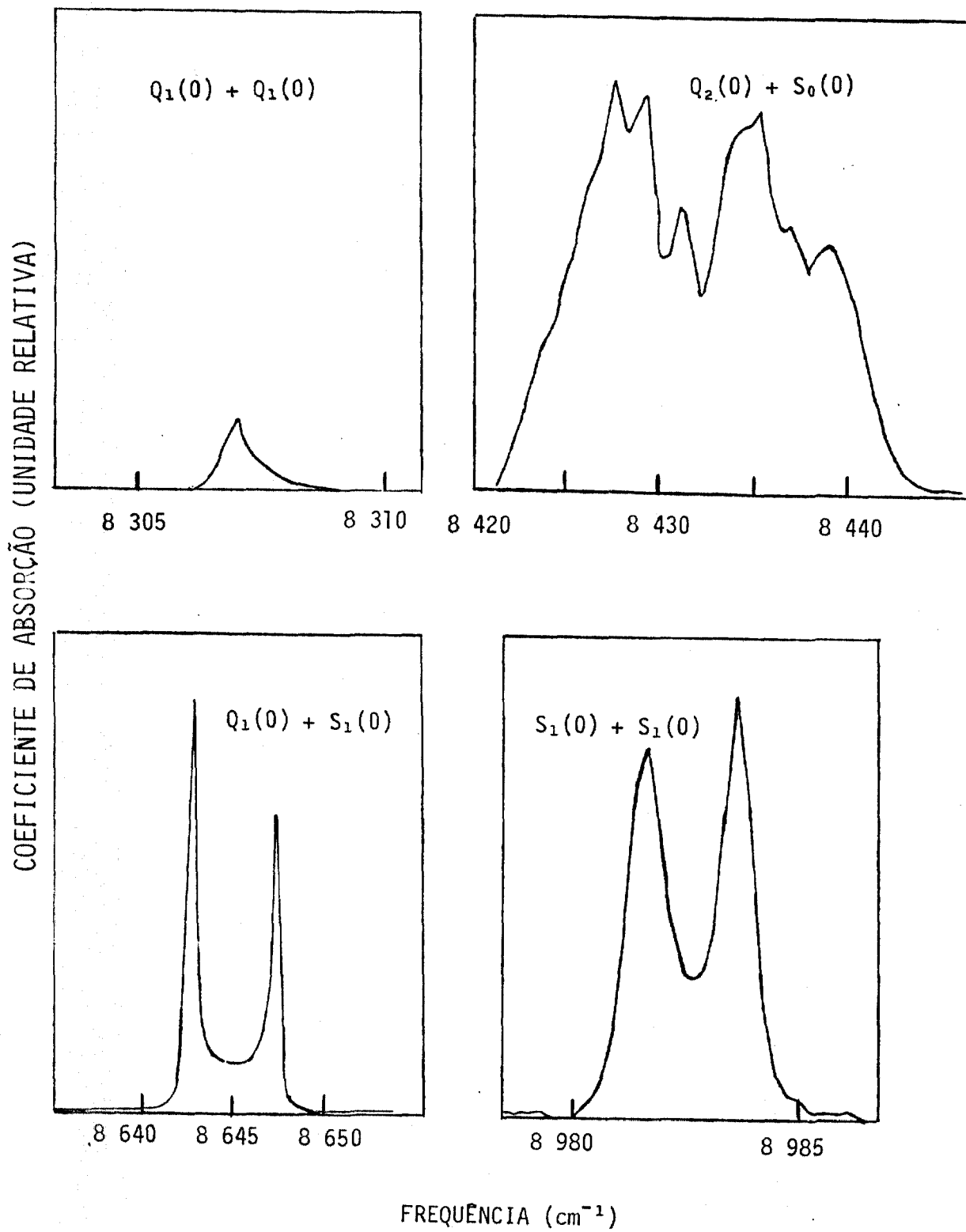


FIGURA V.4. ESPECTROS DETALHADOS DOS DESDOBRAMENTOS DE ALGUMAS TRANSIÇÕES DA REGIÃO DO PRIMEIRO SOBRETOM DO PARAHIODRÔGÊNIO SÓLIDO.

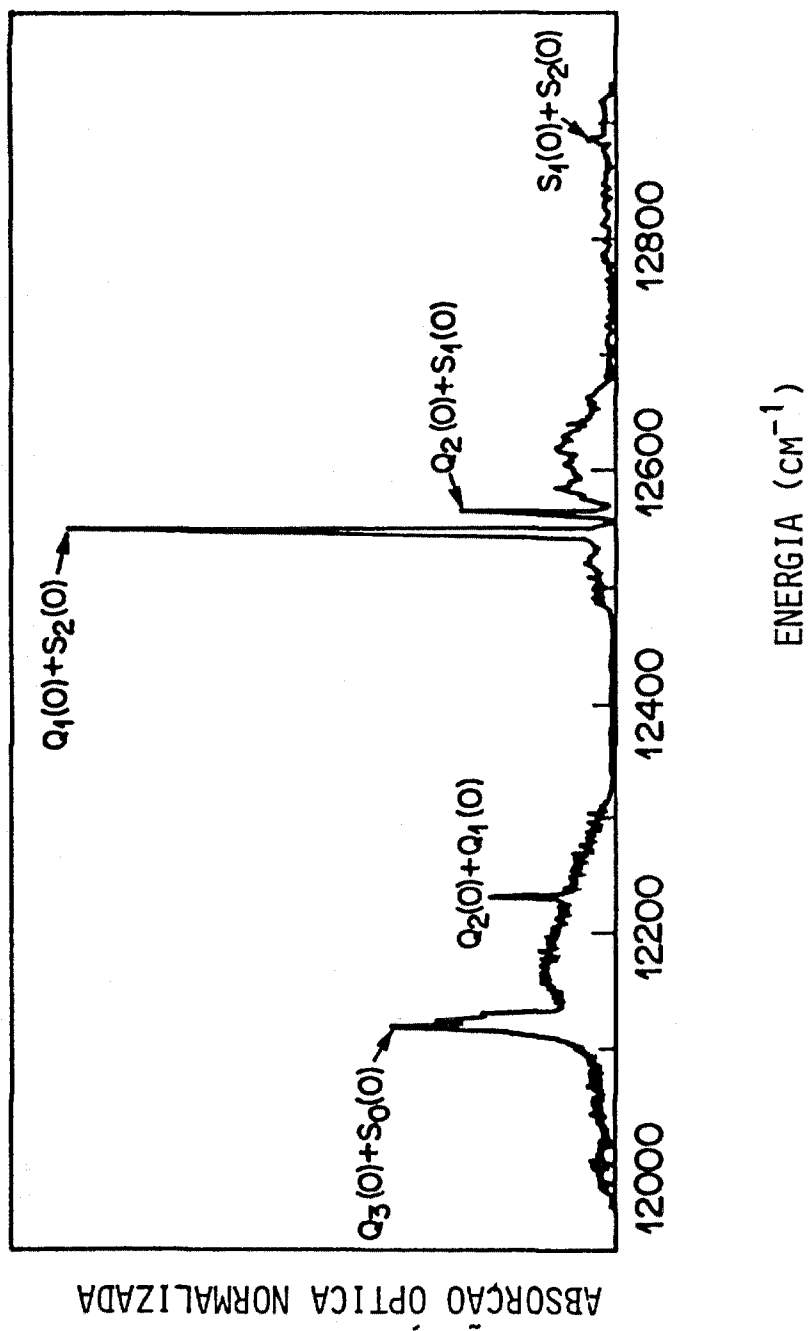


FIGURA V.5. ESPECTRO DE ABSORÇÃO FOTOACÚSTICO NORMALIZADO DA REGIÃO DO SEGUNDO SOBRETOM DO PARAHIROGÊNIO SÓLIDO.

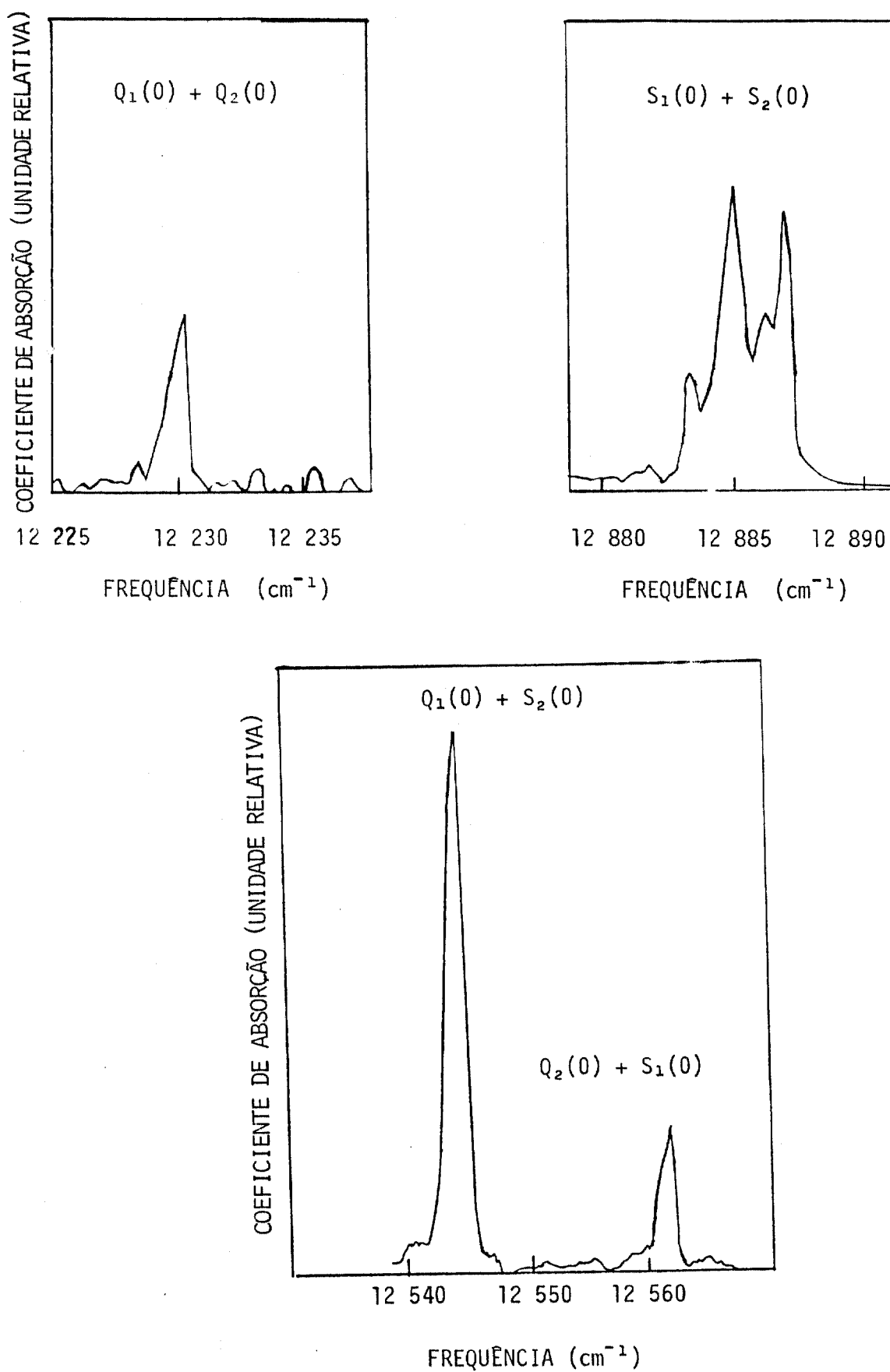


FIGURA V.6. ESPECTROS DETALHADOS DOS DESDOBRAMENTOS DE ALGUMAS TRANSIÇÕES DA REGIÃO DO SEGUNDO SOBRETOM DO PARAHIODGÊNIO SÓLIDO.

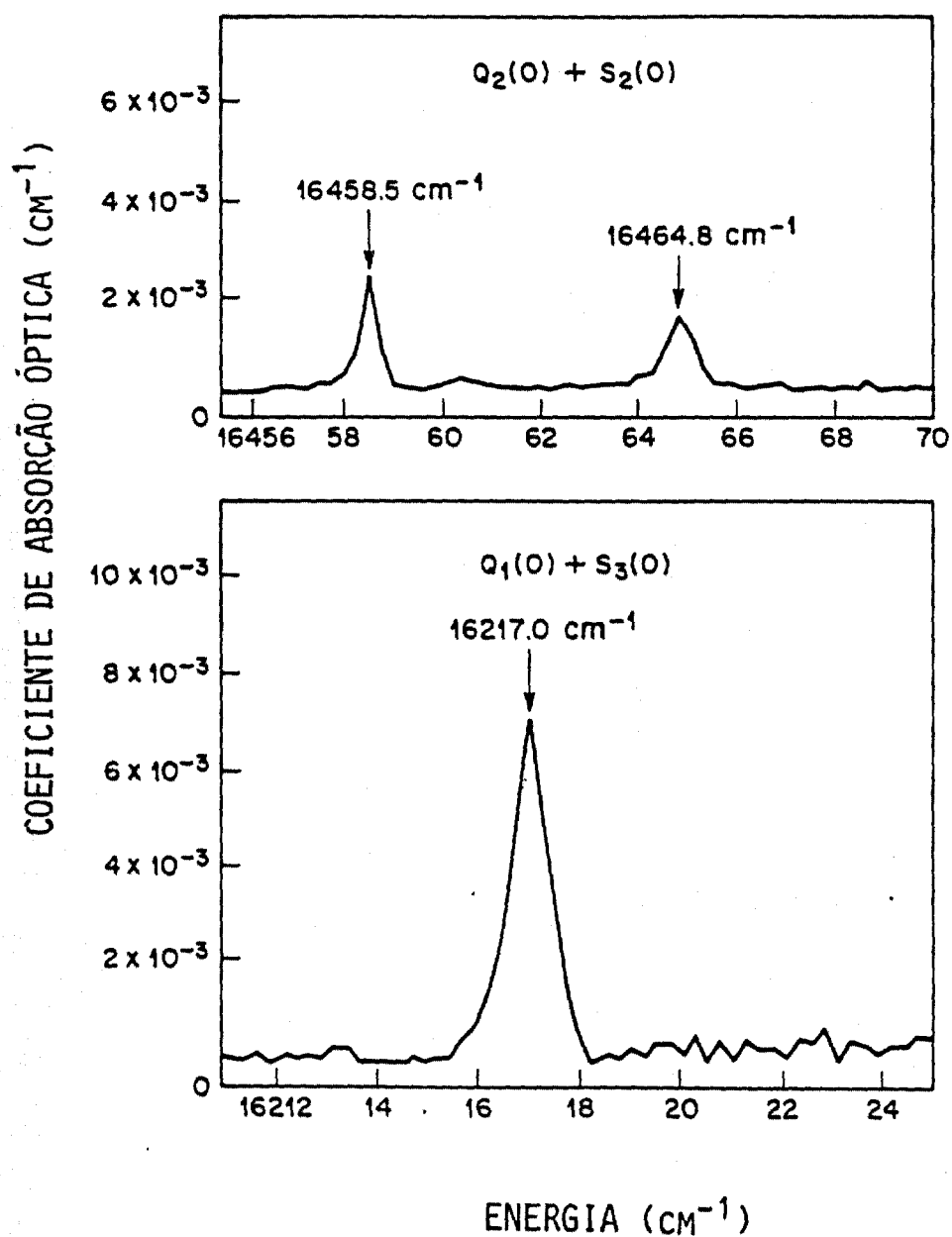


FIGURA V.7. ESPECTRO DE ABSORÇÃO FOTOACÚSTICO NORMALIZADO DAS TRANSIÇÕES Q₂(0) + S₂(0) E Q₁(0) + S₃(0) DO PARAHIODRÓGENIO SÓLIDO (TERCEIRO SOBRETOM).

por Van Kranendonk e Karl⁹, para a região do primeiro sobreton, e que permite a realização de cálculos que fornecem os valores previstos para a frequência das transições no sólido. Nesse formalismo considera-se inicialmente a molécula de para- H_2 como um rotor vibrante, analisando-se então, de que maneira os níveis rotacionais-vibracionais das moléculas são afetados pelas forças intermoleculares operantes no sólido. Nesses cálculos considera-se um cristal puro de parahidrogênio, e em alguns casos um cristal de parahidrogênio contendo uma baixa concentração de ortohidrogênio. Os valores das frequências obtidos utilizando-se esse formalismo são apresentados na Tabela V.3., junto com os valores observados no hidrogênio normal e no parahidrogênio sólidos. Os valores calculados concordam com os obtidos experimentalmente dentro de no máximo 0,05%, o que indica que esse tratamento teórico descreve adequadamente o hidrogênio sólido.

De um modo geral observa-se que os espectros dos sobretons no para- H_2 sólido apresentam vários desdobramentos ("*splittings*") nas transições moleculares devido à remoção das degenerescências quando as moléculas são colocadas na rede, sendo permitido que elas interajam isotropicamente e anisotropicamente. Verifica-se o aparecimento de dubletos nas regiões $\Delta v = 2$ e 4 do espectro: $S_1(0) + S_1(0)$, $S_1(0) + Q_1(0)$ e $Q_2(0) + S_2(0)$. Um fato interessante é que todos os dubletos observados estão associados com transições duplas, tendo Δv idêntico para ambas transições. A estrutura fina da linha $S_1(0) + S_1(0)$, resultante do levantamento da degenerescência do estado superior (degenerado 25 vezes) pela interação combinada quadrupolo-quadrupolo e quadrupolo-hexadecapolo elétrico foi calculada por Gush e Van Kranendonk¹³⁰. Observa-se que o desdobramento e a intensidade relativa das duas componentes da estrutura de dubleto apresentam boa concordância com os resultados obtidos por nós, conforme pode ser visto na Tabela V.4.

Foi feito também o cálculo do desdobramento e da intensidade relativa para a linha $Q_1(0) + S_1(0)$ por Van Kranendonk¹³¹, a nosso pedido e aqui também os valores calculados apresentam boa concordância com os resultados obtidos por nós. Para a transição $Q_2(0) + S_2(0)$, o valor calculado para o desdobramento, derivado do momento de quadrupolo teórico, é $8,4 \text{ cm}^{-1}$, enquanto que o valor observado é $\sim 6,3 \text{ cm}^{-1}$. Convém ressaltar que nos cálculos feitos para as transições $Q_1(0) + S_1(0)$ e $Q_2(0) + S_2(0)$, considerou-se apenas a interação de quadrupolo-quadrupolo elétrico. A partir desses dados verifica-se que a interação anisotrópica de quadrupolo-quadrupolo elétrico pura é responsável apenas por $\sim 75\%$ do desdobramento, indicando a importância das interações de superposição e de quadrupolo-hexadecapolo elétrico.

TABELA V.3. HIDROGÊNIO SÓLIDO - PRIMEIRO SOBRETOM

TRANSIÇÃO	FREQUÊNCIA OBSERVADA (cm ⁻¹)		FREQUÊNCIA CALCULADA ¹ (cm ⁻¹)
	HIDROGÊNIO NORMAL	PARA HIDROGÊNIO	
Q ₁ (1) + Q ₁ (1)			8 294
Q ₁ (0) + Q ₁ (1)	8 304		8 300
Q ₁ (0) + Q ₁ (0)		8 307	8 307
Q ₁ (1) + S ₁ (0)			8 636
Q ₁ (0) + S ₁ (0)	8 643	8 643	8 642
S ₁ (0) + S ₁ (0)	8 982	8 981	8 978

1. Valores calculados utilizando-se o formalismo de Van Kranendonk .

TABELA V.4. DESDOBRAMENTO E RAZÃO DAS INTENSIDADES DOS DUBLETOS OBSERVADOS NO PARAHI DROGÊNIO SÓLIDO.

TRANSIÇÃO	SEPARAÇÃO EM ENERGIA (cm ⁻¹)		RAZÃO DAS INTENSIDADES (cm ⁻¹)	
	CALCULADA	EXPERIMENTAL	CALCULADA	EXPERIMENTAL
S ₁ (0) + S ₁ (0)	2,0	2,0	1,5	1,4
Q ₁ (0) + S ₁ (0)	6,0	4,0	1,7	1,2
Q ₂ (0) + S ₂ (0)	8,4	6,3		

V.2.3. Bandas de Fonons no Hidrogênio¹³²

As bandas de fonons associadas às linhas de fonon-zero resultam da excitação dos modos vibracionais da rede cristalina.

Uma característica notável do espectro de fonons é a grande extensão do perfil, além do máximo da banda, para frequências mais altas. Isso é interpretado como resultado da criação múltipla de fonons^{7, 133}. De acordo com cálculos existentes¹³³, a intensidade integrada do n -ésimo ramo de fonons cresce rapidamente com a ordem de n . Além disso, uma vez que a distribuição do espectro do n -ésimo fonon se estende por um intervalo de frequências igual a n vezes aquele associado a um fonon (*todos eles têm a mesma origem*), a estrutura que é revelada na banda associada a um fonon estará dispersa e os picos de absorção serão bem menores para os ramos de ordem superior. Uma comparação detalhada com a teoria é muito difícil devido à intensa superposição de bandas, que impede uma separação precisa das várias componentes da banda de fonons.

Um fato interessante observado é que a intensidade da banda de fonons associada a transições simples é maior que a das bandas associadas a transições duplas. Esse fato é bem marcante no espectro da região $\Delta v = 3$ para o hidrogênio normal (veja, por exemplo, a banda de fonons associada à transição $Q_3(1)$). Essa diferença nas intensidades já havia sido observada anteriormente por Poll e Van Kranendonk¹³³. Como a maioria das transições observadas em nossos estudos é de transições duplas, e portanto com menor intensidade, está explicado o porquê da não observação de estrutura na banda de fonons.

As frequências e a densidade dos estados de fonons no hidrogênio sólido têm sido medidas por várias técnicas diferentes. Estas incluem espalhamento Raman¹³⁴⁻¹³⁶ e espalhamento por nêutrons.¹³⁷

Estudos por espalhamento Raman¹³⁵⁻¹³⁶ forneceram informação sobre a densidade de estados dos fonons transversais ópticos (TO). Foi mostrado ainda¹³⁵⁻¹³⁶ que a estrutura da banda de fonons (na região de frequências altas), obtida por espalhamento Raman, apresenta boa concordância com a densidade de estados de fonons observada nas experiências com espalhamento de nêutrons¹³⁷. Observações experimentais e considerações teóricas¹³⁸ parecem confirmar que a excitação de fonons longitudinais ópticos (LO) é proibida nos estudos por espalhamento Raman.

A espectroscopia por espalhamento de nêutrons fornece ambos: as frequências e a densidade de estados dos fonons para o hidrogênio sólido¹³⁷. As frequências dos fonons TO e LO são obtidas com precisão razoável, mas elas diferem para diferentes grupos de resultados. Além disso, os fonons TO e LO não são vistos consistentemente nos espectros, provavelmente como resultado da orientação relativa do cristal e do feixe de nêutrons. A densidade de fonons TO foi obtida mas apresenta muito ruído para altas energias. A densidade de fonons LO não foi obtida separadamente nas experiências de espalhamento com

nêutrons. Além disso, a espectroscopia de espalhamento por nêutrons não propicia boa resolução em energia para os sólidos quânticos porque estes sólidos apresentam secções de choque pequenas de espalhamento por nêutrons.

Como já foi dito anteriormente, a absorção no infravermelho devida às transições rotacionais-vibracionais dos sobretons provém das interações moleculares, de modo análogo ao caso do hidrogênio sob alta pressão. As linhas de fonon-zero provém somente das excitações internas das moléculas de hidrogênio e são devidas aos momentos de dipolo induzidos por interações intermoleculares. As bandas de fonons por outro lado, envolvem ambas, a excitação interna das moléculas de hidrogênio e as vibrações da rede cristalina. Elas ocorrem principalmente como um resultado dos momentos de dipolo induzidos por interações de superposição. Portanto, neste caso, a absorção nas bandas de fonons está livre da limitação da conservação do momento, característica da espectroscopia Raman e não está restrita aos fonons do centro da zona de Brillouin. Embora as regras de seleção para tais ramos dos fonons ainda não tenham sido desenvolvidas teoricamente, os dados experimentais existentes sugerem que ambos os ramos, T0 e L0 são permitidos.

A absorção no infravermelho foi utilizada anteriormente no estudo de fonons no hidrogênio sólido sob várias condições. Fonons T0 foram observados no parahidrogênio³⁷ acompanhando transições moleculares com $\Delta J = 4$. A densidade de estados dos fonons também foi obtida e apresenta boa concordância com os dados obtidos por espalhamento de nêutrons. Fonons L0 não foram observados, mas sua existência foi evidenciada pelos dados fornecidos por Gush e colaboradores⁷. No parahidrogênio puro os ramos ópticos dos fonons são resolvíveis para concentrações de ortohidrogênio menores que 50%. Acima dessa concentração, os fonons L0 dominam os espectros⁷.

As Figuras V.8. e V.9. mostram os espectros de absorção normalizados nas regiões de 8850 e 11800 cm^{-1} , respectivamente. Na Figura V.8., o pico bem pronunciado é identificado como sendo a transição dupla $Q_1(0) + S_1(1)$, associada com a absorção do primeiro sobretom no hidrogênio sólido. A banda de fonons que acompanha esse pico está 45 cm^{-1} distante dele. Ao contrário dos resultados obtidos por espalhamento Raman¹³⁴, a banda de fonons é bem larga, com uma largura da ordem de 40 cm^{-1} , enquanto que no espectro Raman a largura é $\sim 2 \text{ cm}^{-1}$. Entretanto, essa banda larga é consistente com observações por espalhamento Raman das bandas de fonons associadas com as transições moleculares $S_0(0)$ e $S_0(1)$ ¹³⁵⁻¹³⁶. A frequência dos fonons derivada da Figura V.8., e de outros fonons associados com transições duplas é dada por $45 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$ (ver Tabela V.5.). Deve-se destacar portanto que a evidência experimental sugere fortemente que os fonons associados com transições duplas são predominantemente fonons T0.

Na Figura V.9., a linha bem definida foi identificada como sendo a transição simples $Q_3(1)$ associada com o espectro de absorção do segundo

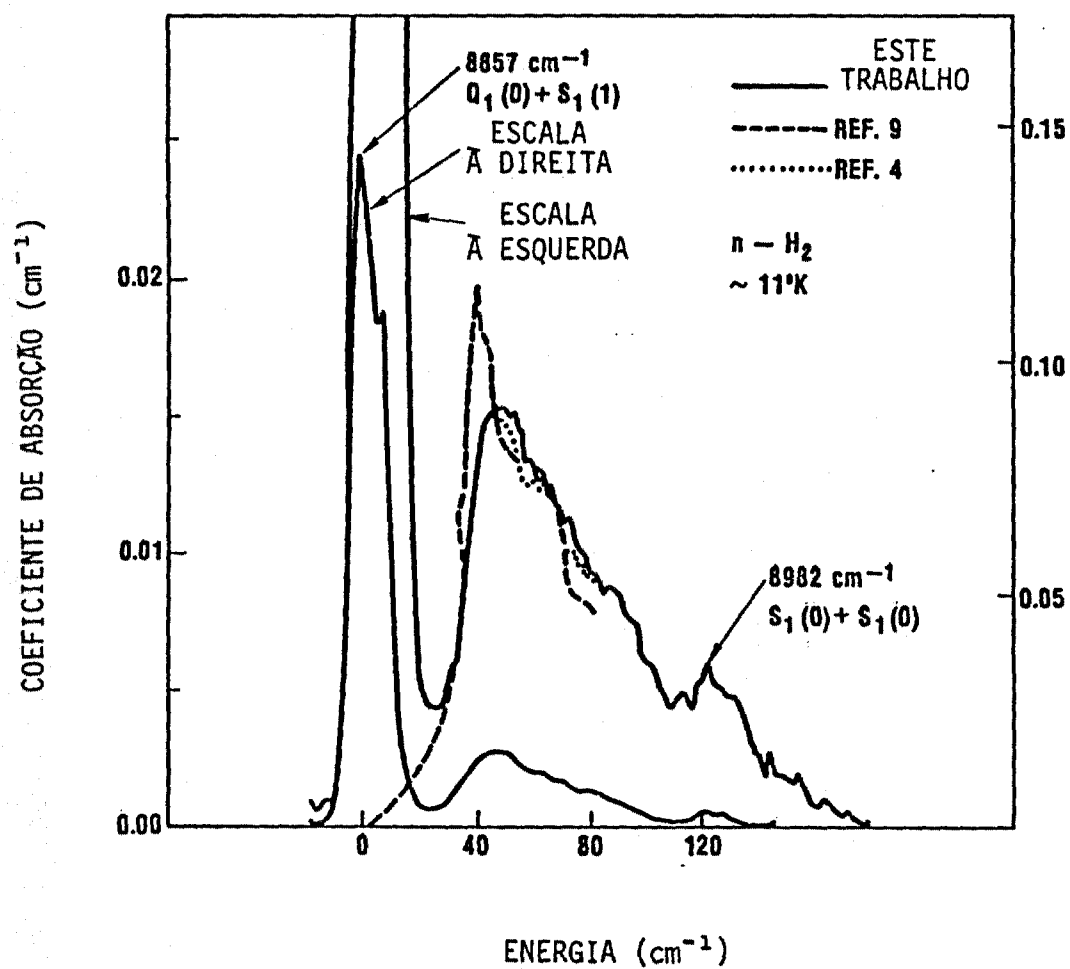


FIGURA V.8. ABSORÇÃO ÓPTICA DERIVADA DE DADOS DA EFA PROVENIENTE DE UM SOBRETOM VIBRACIONAL $\Delta v = 2$ E FONON TO NO HIDROGÊNIO SÓLIDO NORMAL.

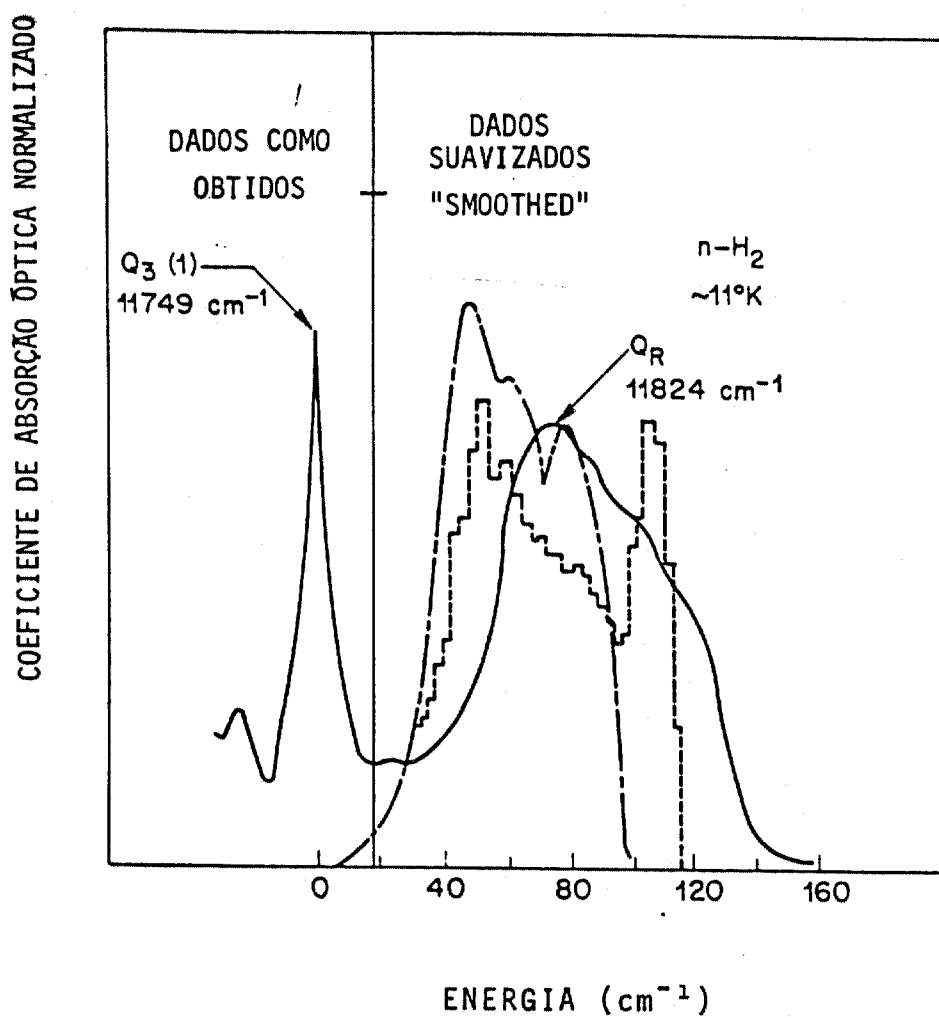


FIGURA V.9. SINAL FA NORMALIZADO PROVENIENTE DE UM SOBRETOM VIBRACIONAL $\Delta v=3$ E FONON LO NO HIDROGÊNIO SÓLIDO NORMAL.

sobretudo no hidrogênio sólido. A banda correspondente aos fonons foi suavizada ("smoothed") com um algoritmo fazendo-se uma média a cada intervalo espectral de 20 cm^{-1} e está localizada a 76 cm^{-1} da linha de fonon-zero. Na Tabela V.5., encontram-se algumas frequências adicionais de dados obtidos por nós.

Os valores observados para as frequências de fonon TO e LO, junto com os valores obtidos de estudos por espalhamento Raman¹³⁴ e espalhamento de nêutrons¹³⁷, encontram-se na Tabela V.6. Também se encontram aí os valores teóricos¹³⁹ das frequências dos fonons TO e LO. A frequência dos fonons TO apresenta boa concordância com os dados experimentais, mas os valores teóricos obtidos para os fonons LO são cerca de 40 a 50% mais elevados.

A banda de fonons do espectro envolve o produto da matriz de transição e a densidade de estados dos fonons. Se nós assumirmos que a matriz de transição não apresenta mudanças significativas na região do espectro de fonons, a intensidade de absorção observada é proporcional à densidade de estados. Na Figura V.8., os dados foram expandidos em escala para uma melhor comparação com os espectros obtidos por técnicas de espalhamento de nêutrons e por um método de espectroscopia óptica no infravermelho distante³⁷. A partir desses dados estimou-se a temperatura de Debye como sendo $115 \pm 5 \text{ K}$ utilizando-se a relação¹⁴⁰ $\Theta_D = \hbar \omega_D / K_B$, onde:

- Θ_D é a temperatura de Debye
- ω_D é a frequência de Debye
- $\hbar$ é a constante de Planck
- K_B é a constante de Boltzmann

O valor calculado apresenta boa concordância com o valor obtido a partir do calor específico, que é 116 K , obtido por Hill e Lounasmaa¹²⁸.

Na Figura V.9., a curva tracejada foi reproduzida de um estudo¹⁴¹ onde o espectro foi calculado para o parahidrogênio sólido a 0 K . Aí também se encontra o espectro obtido por espalhamento de nêutrons que apresenta ambos os ramos, TO e LO. É importante salientar que esses estudos iniciais apresentavam os fonons TO e LO no mesmo espectro enquanto que nos nossos estudos nós podemos observar apenas os fonons TO ou LO separadamente. Poderia-se tentar explicar esse fato pela orientação relativa entre o feixe de laser e o eixo cristalino, mas a natureza policristalina do cristal de hidrogênio utilizado em nossos estudos elimina essa possibilidade. A razão dessa ocorrência preferencial dos fonons TO ou LO, associados a diferentes linhas de fonon-zero nos vários sobretons, ainda não está clara, sendo necessário um trabalho teórico adicional.

Em resumo, observou-se excitações de fonons TO e LO associadas com transições moleculares do primeiro e segundo sobretons no hidrogênio sólido a 11 K . Os ramos TO estão associados principalmente a transições duplas

TABELA V.5. DETERMINAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DE FREQUÊNCIAS DE FONONS ADICIONAIS A PARTIR DA ANÁLISE DOS ESPECTROS DO PRIMEIRO E SEGUNDO SOBRETONS DO HIDROGÊNIO SÓLIDO.

TRANSIÇÃO	FREQUÊNCIA DOS FONONS ¹ (cm ⁻¹)	IDENTIFICAÇÃO
PRIMEIRO SOBRETOM		
Q ₂ (1)	60	L O
Q ₂ (0)	67	L O
Q ₁ (1) + Q ₁ (1)	45	T O
Q ₂ (1) + S ₀ (0)	41	T O
Q ₁ (1) + S ₁ (0)	48	T O
Q ₁ (1) + S ₁ (1)	45	T O
SEGUNDO SOBRETOM		
Q ₃ (1)	75	L O
Q ₂ (1) + Q ₁ (1)	78	L O
Q ₂ (0) + S ₀ (0)	45	T O
Q ₃ (0) + S ₀ (0)	50	T O

1. Frequência de máximo da banda de fonons associada a cada transição.

TABELA V.6. FREQUÊNCIAS (cm⁻¹) DOS FONONS TO E LO, EXPERIMENTAIS E TEÓRICAS, EM RELAÇÃO À LINHA DE FONON-ZERO.

ESPÉCIE	T(K)	MODO	INFRAVERMELHO	RAMAN ^a	NEUTRONS ^b	TEORIA ^c
n - H ₂	11	TO	45 ^d			
n - H ₂	11	LO	69 ^d			
n - H ₂	11		73 ^e			
n - H ₂	10	TO	45 ^f			
n - H ₂	13	TO	43 ^g			
O - H ₂	4,2	TO		38,6		40,8
O - H ₂	4,2	LO				119,2
p - H ₂	4,2	TO		38,6		40,5
p - H ₂	4,3	LO			87,9	118,3

a. Referência 134
b. Referência 137
c. Referência 139
d. Este trabalho. Posição da intensidade máxima.
e. Referência ?
f. Referência 38
g. Referência 37

enquanto que os ramos LO aparecem associados principalmente com transições simples.

V.2.4. Ortodeutério

O espectro do ortodeutério sólido difere do espectro do hidrogênio sólido pois a frequência vibracional é mais baixa e o espaçamento rotacional é menor. Além disso, os níveis rotacionais do deutério têm pesos estatísticos diferentes dos do hidrogênio porque o spin nuclear do dêuteron é um.

Nos nossos estudos^{do} orto-deutério enriquecido (*grau de conversão estimado em 80%*), nas regiões do primeiro e segundo sobretons ($\Delta v = 2$ e 3 *respectivamente*), foram observadas somente transições duplas (*Figuras V.10 e V.11*).

Analizando-se os espectros obtidos observa-se que as transições $Q_1(0) + S_1(0)$ e $Q_2(0) + S_1(0)$ apresentam, de modo semelhante ao que foi observado no hidrogênio, as linhas de fonon zero acompanhadas pelas bandas de fonons.

Como no ortodeutério não foi atingida uma conversão completa, observa-se, para algumas linhas, a contribuição de transições devidas à presença de moléculas para- D_2 . Esse fato é confirmado pelas larguras de linha das transições observadas. Estas se assemelham mais às observadas no hidrogênio normal que às obtidas no estudo do parahidrogênio.

As larguras de linha observadas, juntamente com as transições observadas e identificações respectivas encontram-se na Tabela V.7. Aí também se encontram tabelados os desvios das frequências obtidas experimentalmente em relação aos valores calculados para a molécula isolada.

A linha observada em 6140 cm^{-1} é claramente uma superposição das transições $Q_1(0) + S_1(0)$ e $Q_1(1) + S_1(0)$. A transição $S_1(0) + S_1(0)$, localizada em 6309 cm^{-1} é muito pouco intensa, permitindo apenas a sua identificação.

Na região de 6040 cm^{-1} observou-se uma linha bem larga, resultante da superposição das transições $Q_2(1) + S_0(0)$, $Q_2(0) + S_0(0)$ e $S_2(0)$.

Na região do segundo sobreton, por outro lado, observou-se apenas a transição $Q_2(0) + S_1(0)$, que se assemelha bastante às observadas no parahidrogênio e parece não apresentar mistura com transições devidas às moléculas para- D_2 .

É importante notar que, do mesmo modo que no hidrogênio normal, o dobramento das linhas não é resolvido, provavelmente devido à presença das impurezas de para- D_2 .

V.2.5. Hidrogênio Deuterado

Como no caso do H_2 e do D_2 , o espectro rotacional-vibracional do HD é proibido pela regra de seleção que determina que estados eletrônicos pares combinam apenas com estados ímpares, uma regra que se aplica a todas moléculas

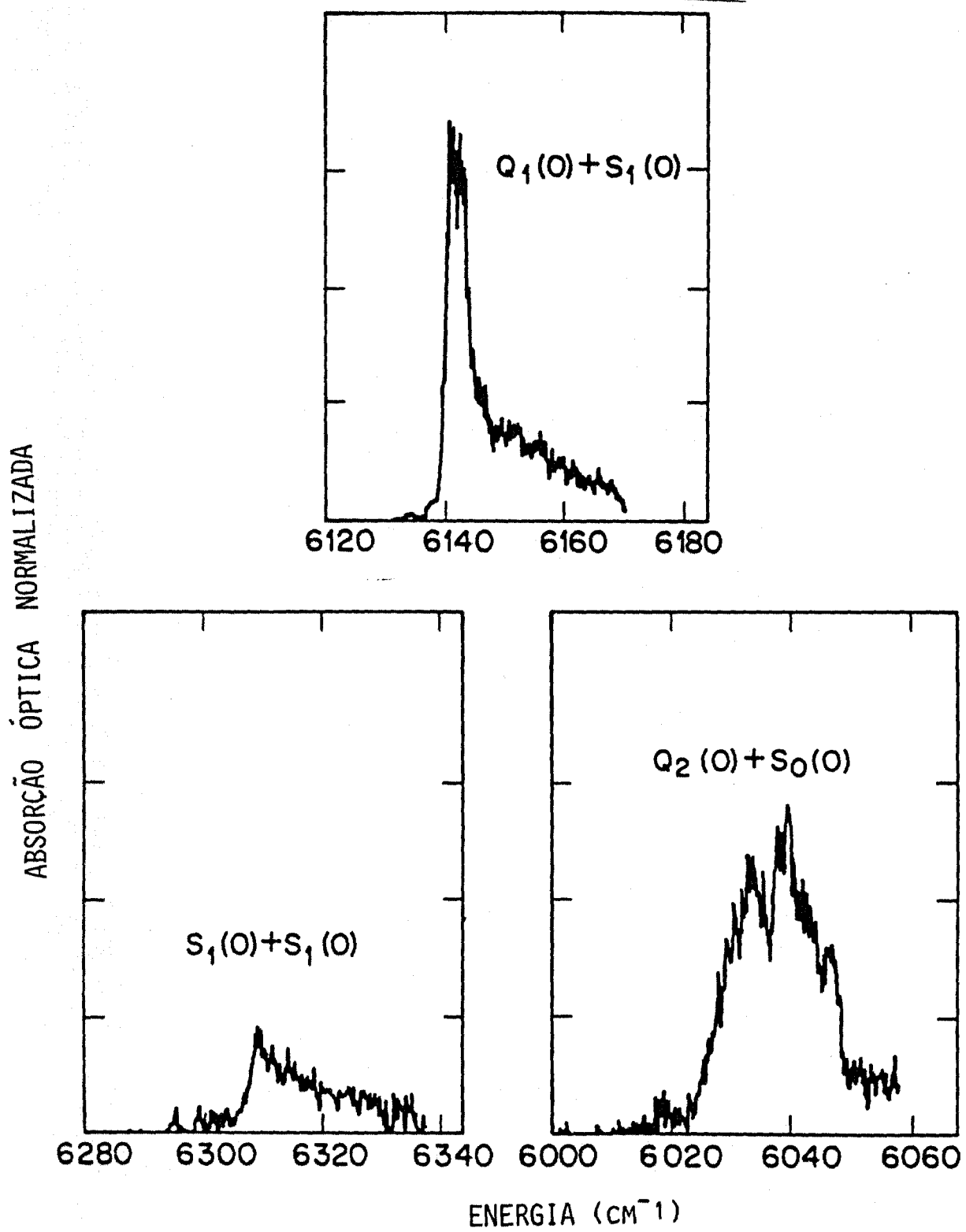


FIGURA V.10. ESPECTRO DE ABSORÇÃO FOTOACÚSTICO NORMALIZADO DA REGIÃO DO PRI MEIRO SOBRETOM DO ORTODEUTÉRIO SÓLIDO.

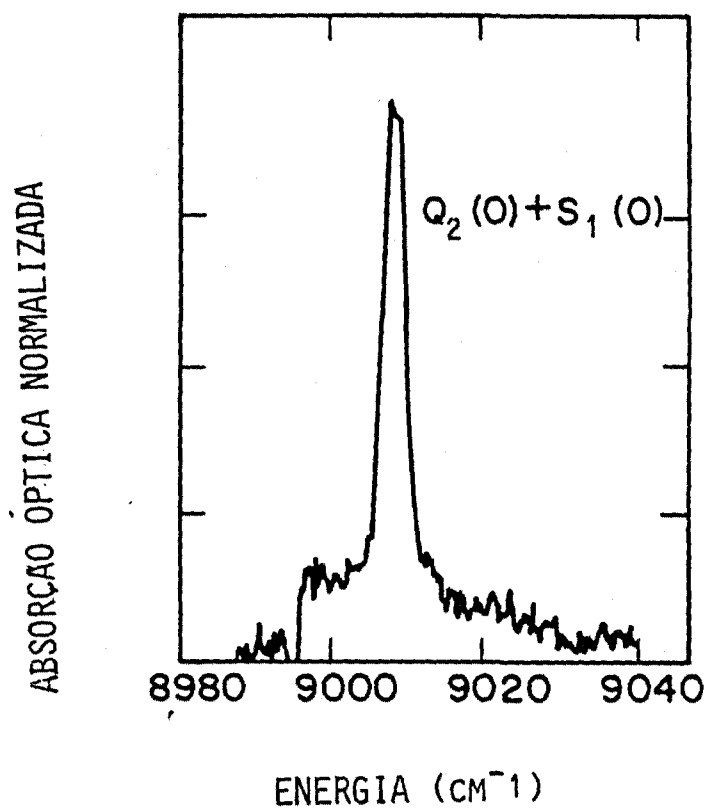


FIGURA V.11. ESPECTRO DE ABSORÇÃO FOTOACÚSTICO NORMALIZADO DA REGIÃO DO SEGUNDO SOBRETOM DO ORTODEUTÉRIO SÓLIDO.

TABELA V.7. ORTODEUTÉRIO SÓLIDO

Δv	TRANSIÇÃO	FREQUÊNCIA OBSERVADA (cm^{-1})	FREQUÊNCIA CALCULADA ¹ (cm^{-1})	DESVIO ² (cm^{-1})	LARGURA DE LINHA (cm^{-1})
2	$Q_2(1) + S_0(0)$		6 043	3	18,5 4,0
	$Q_2(0) + S_0(0)$	6 040	6 047	7	
	$Q_1(0) + S_1(0)$	6 140	6 160	20	
	$S_1(0) + S_1(0)$	6 309	6 333	24	
3	$Q_2(0) + S_1(0)$	9 008	9 034	26	3,5

1. Frequência calculada para a molécula isolada.
2. Desvio em relação à frequência calculada para a molécula isolada.

las cujos núcleos têm cargas iguais. Entretanto, essa regra é quebrada no caso do HD que possui um pequeno momento de dipolo, apresentando um espectro fraco no infravermelho¹⁵. O momento de dipolo da molécula de HD resulta do movimento vibracional da molécula de HD associado ao fato dos centros de massa e carga não serem coincidentes. Quando os núcleos vibram, ambos os centros de carga positiva e carga negativa oscilam mas, por causa da inércia dos elétrons, o centro de carga negativa fica atrasado em relação ao centro de carga positiva, originando um momento de dipolo.

A partir das medidas da intensidade das bandas rotacionais - vibracionais no hidrogênio gasoso, obtidas por Durie e Herzberg¹⁵, foi possível estimar-se a espessura do HD sólido necessária para revelar o espectro permitido. Esse valor é de 3 cm. Uma vez que em nossas experiências a espessura do cristal é 0,8 cm, o espectro observado é um espectro induzido, qualitativamente comparável ao do H_2 e do D_2 .

A molécula de HD é heteronuclear e portanto a distinção entre níveis rotacionais simétricos e assimétricos não existe. Ou seja, não ocorrem as modificações orto e para, e, a baixas temperaturas, quase todas as moléculas estão no estado rotacional $J=0$. Seria então de se esperar que o espectro do HD sólido se assemelhasse ao do para- H_2 ou do orto- D_2 . Embora de um modo geral haja bastante semelhança entre esses espectros, conforme as Figuras V.12., e V.13., há diferenças marcantes que dão um interesse especial ao espectro do HD. Essas diferenças estão relacionadas com a presença de transições com $\Delta J = 1$ e a observação de divisão nas bandas de fonons e serão discutidas em maiores detalhes posteriormente.

O espectro de absorção do HD, induzido por colisão, na região do primeiro sobretom (Figura V.12.) caracteriza-se pelas linhas de fonon zero acompanhadas pelas bandas de fonons. Há aqui, do mesmo modo que no parahidrogênio, hidrogênio normal e ortodeutério, a predominância de transições duplas sobre transições simples.

A maioria das bandas observadas no espectro do HD pôde ser identificada com base apenas na frequência.

A Tabela V.8., mostra as linhas observadas com a identificação correspondente e as frequências calculadas. No caso do HD, a frequência da linha $Q_2(0)$, determinada experimentalmente, foi tomada como origem da banda e as constantes moleculares utilizadas foram as determinadas por Durie e Herzberg¹⁵.

Foi observado um dubleto correspondente à transição $S_1(0) + S_1(0)$ semelhante ao observado no para- H_2 sólido, porém com uma separação maior entre as linhas. Isso era esperado pois no HD a distância ao vizinho mais próximo é menor que no H_2 ($R_0 = 3,789 \text{ \AA}$ para o H_2 e $R_0 = 3,642 \text{ \AA}$ para o D_2) e a interação de quadrupolo-quadrupolo elétrico, principal responsável pelo desdobramento, varia com R^{-5} .

A linha $Q_2(0)$ é proibida no HD puro porque os momentos de transição se

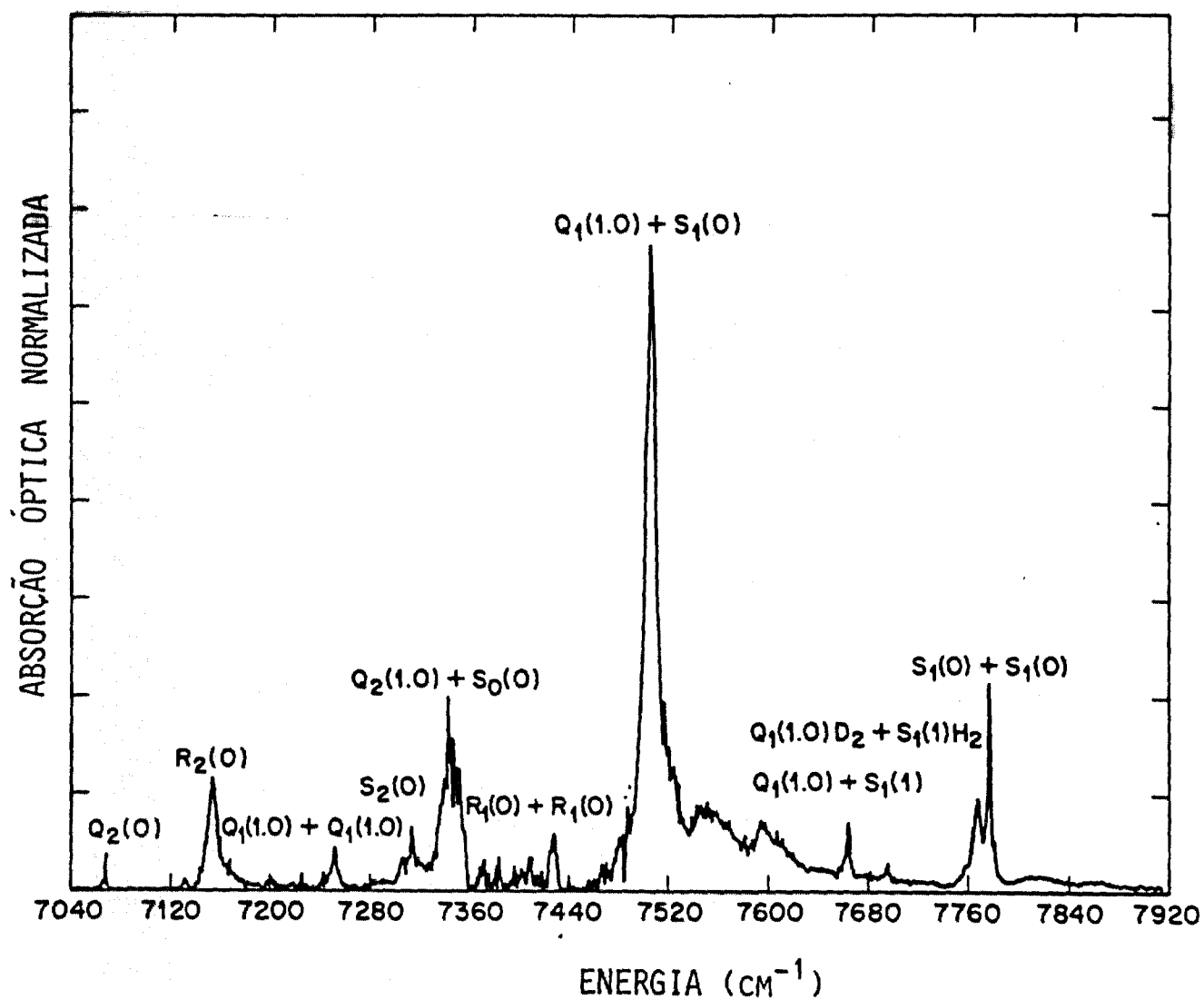


FIGURA V.12. ESPECTRO DE ABSORÇÃO FOTOACÚSTICO NORMALIZADO DA REGIÃO DO PRIMEIRO SOBRETOM DO HD SÓLIDO.

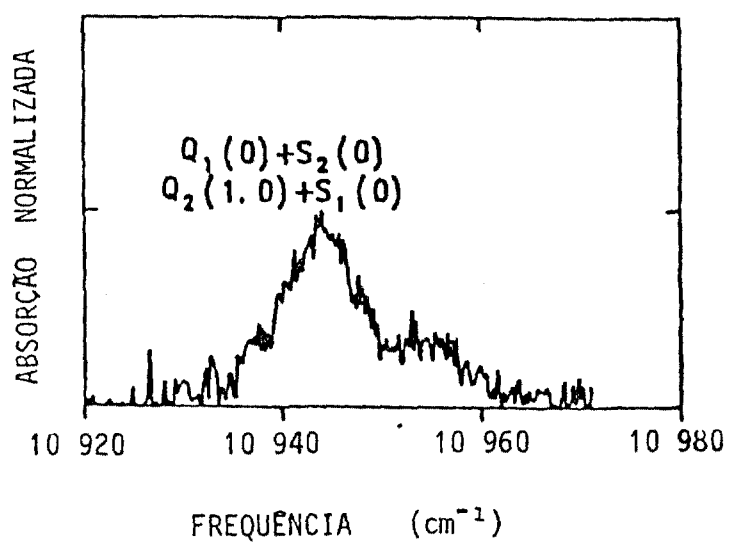


FIGURA V.13. ESPECTRO DE ABSORÇÃO FOTOACÚSTICO NORMALIZADO DA REGIÃO DO SE-
GUNDO SOBRETOM DO HD SÓLIDO.

TABELA V.8. HIDROGÊNIO DEUTERADO SÓLIDO

Δv	TRANSIÇÃO	FREQUÊNCIA OBSERVADA (cm^{-1})	FREQUÊNCIA CALCULADA ¹ (cm^{-1})	DESVIO ² (cm^{-1})	COEFICIENTE DE ABSORÇÃO (cm^{-1})
2	$Q_2(0)$	7 068	7 083	15	0,02
	$R_2(0)$	7 151	7 164	13	0,04
	$Q_1(0) + Q_1(0)$	7 251	7 265	14	0,02
	$S_2(0)$	7 313	7 327	14	0,02
	$Q_2(0) + S_0(0)$	7 343	7 350	7	0,09
	$R_1(0) + R_1(0)$	7 428	7 435	7	0,05
	$Q_1(1,0) + S_1(0)$	7 504	7 518	14	0,46
	$Q_1(0) + S_1(1)$	7 662	7 684	22	0,04
	$Q_1(0)D_2 + S_1(1)H_2$	7 694	7 706	12	0,02
	$S_1(0) + S_1(0)$	7 767	7 775	8	0,14
		7 774			
3	$Q_1(0) + S_2(0)$				
	$Q_2(1) + S_1(0)$	10 994	11 014	20	0,01
	$Q_2(0) + S_1(0)$				

1. Frequência calculada para a molécula isolada.
2. Desvio em relação à frequência calculada para a molécula isolada.

anulam quando somados sobre toda a rede. O aparecimento da linha $Q_2(0)$ no espectro é atribuído à presença de moléculas de orto- H_2 , que é a razão dada para o aparecimento da linha $Q_1(0)$ em cristais de parahidrogênio¹⁴² e hidrogênio deuterado.¹²⁹ Essa explicação foi testada¹²⁹ utilizando-se uma mistura na qual a concentração de H_2 foi aumentada deliberadamente. Foi verificado que o aumento na concentração de hidrogênio normal provocava um aumento na intensidade da linha enquanto que a variação na concentração de para- H_2 não ocasionava nenhum efeito. Assume-se, portanto, que a linha $Q_2(0)$ resulta de uma transição simultânea na qual uma transição $\Delta v = 2$, $\Delta J = 0$ na rede do HD é acompanhada por uma transição orientacional numa molécula de orto- H_2 . A frequência da linha $Q_2(0)$ é 7068 cm^{-1} , que é 15 cm^{-1} menor que o valor calculado para a molécula isolada. Esse abaixamento na frequência vibracional é ocasionado pelas forças intermoleculares.

As linhas de absorção $S_2(0)$ e $Q_2(1,0) + S_0(0)$ resultam da transição rotacional-vibracional $\Delta v = 2$, $\Delta J = 2$. Essa transição pode ocorrer numa única molécula, dando origem à componente $S_2(0)$, ou em duas moléculas, dando origem à componente $Q_2(1,0) + S_0(0)$. No último caso, uma molécula faz a transição $\Delta v = 2$, $\Delta J = 0$ e uma outra molécula faz a transição $\Delta v = 0$, $\Delta J = 2$. A linha $S_2(0)$ é bem definida enquanto que a linha $Q_2(1,0) + S_0(0)$ é bem larga e não apresenta picos bem definidos por ser uma mistura $Q_2(1) + S_0(0)$ e $Q_2(0) + S_0(0)$.

A linha $Q_1(1,0) + S_1(0)$ é a mais intensa mas também é alargada por ser uma mistura das transições $Q_1(1) + S_1(0)$ e $Q_1(0) + S_1(0)$.

Observou-se também uma transição bastante fraca, mas presente, que foi atribuída à presença de impurezas de D_2 e H_2 , e identificada como $Q_1(1,0)D_2 + S_1(1)H_2$.

Uma das características marcantes observada no espectro do HD, mas não observada nos espectros do H_2 e D_2 , é a presença das linhas $R_2(0)$, atribuída à transição simples $\Delta v = 2$, $\Delta J = 1$, e $R_1(0) + R_1(0)$, atribuída à transição dupla envolvendo duas moléculas com $\Delta v = 1$, $\Delta J = 1$. Essas transições, que são rigorosamente proibidas no caso do H_2 e do D_2 , são permitidas no HD por causa, de seu caráter heteronuclear.

O outro aspecto relevante, com relação ao espectro do HD, foi a observação de uma divisão na banda de fonons associada à transição $Q_1(1,0) + S_1(0)$. Essa divisão na banda de fonons foi observada anteriormente por Crane e Gush⁵⁵, na absorção fundamental associada à transição $Q_1(0) + S_0(0)$, tendo sido estudada teoricamente por Zaidi¹⁴³. Acredita-se que essa divisão na banda de fonons é causada por uma forte interação do movimento rotacional puro ($R_0 \sim 90\text{ cm}^{-1}$) com a vibração da rede (fonons $\sim 40\text{--}90\text{ cm}^{-1}$). De acordo com Zaidi¹⁴³, esse acoplamento é devido principalmente ao deslocamento do centro de carga em relação ao centro de massa na molécula heteronuclear do HD. A estimativa teórica desse acoplamento, feita utilizando-se os cálculos de Zaidi, dá um valor da ordem de 10^2 cm^{-1} . Essa forte interação da rotação das

moléculas com a vibração da rede tem um papel importante num mecanismo de relaxação proposto, a ser discutido posteriormente.

Na região do segundo sobretom (*Figura V.13*) observa-se uma banda larga, devida a várias transições localizadas bem próximas umas das outras, o que torna impossível uma identificação precisa.

V.3. Aplicação dos Resultados Obtidos na Região do Terceiro Sobretom ($\Delta v = 4$) do Parahidrogênio Sólido em Estudos Astronômicos

Os espectros de absorção dos harmônicos da vibração fundamental das moléculas de H_2 no hidrogênio sólido têm, por exemplo, papel importante na determinação da presença ou não de H_2 na atmosfera de outros planetas, a partir de observações astronômicas desses espectros. Embora haja dados sobre os espectros de absorção óptica induzidos por colisão para os primeiros harmônicos das bandas vibracionais do hidrogênio gasoso molecular, há necessidade de dados similares para harmônicos de ordem mais alta.

Foi observada uma transição em 642 nm nos espectros de Urânio e Neptuno ¹⁴⁴ que foi atribuída igualmente à presença de H_2 e CH_4 , sendo difícil uma identificação sem ambiguidade em virtude da inexistência de dados de laboratório sobre espectros induzidos por colisão na região do terceiro sobretom do H_2 (*região correspondente à transição observada*). É nesse ponto que surge uma aplicação importante de nossos estudos nessa região ($\Delta v = 4$), que por sua aplicação específica mereceram uma publicação separada. ¹⁴⁵

Para que os estudos da região $\Delta v = 4$ sejam úteis na interpretação dos espectros planetários observados, provenientes das transições de dipolo induzidas por colisões, o parâmetro importante é a intensidade da linha em unidades absolutas. Da comparação dos coeficientes de absorção óptica medidos para as transições $\Delta v = 2$ e 3 com o sinal FA normalizado (*Equação 14- Capítulo III*), deduz-se os coeficientes de absorção para as transições $\Delta v = 4$ relacionados na Tabela V.2. A *Figura V.14* mostra um gráfico do coeficiente de absorção α para as linhas mais intensas das transições moleculares nas regiões $\Delta v = 2, 3$ e 4 do para- H_2 sólido. Partindo-se da intensidade absoluta da linha $\Delta v = 4$ na fase sólida, é possível derivar-se a intensidade das linhas e a forma da banda na fase gasosa em temperaturas específicas, se for conhecida a densidade e a distância intermolecular. Para comparação são mostrados nessa mesma *Fig. V.2* as intensidades de absorção integradas calculadas ⁹ dos sobretoms vibracionais induzidos por pressão (*normalizados para o valor em $\Delta v = 2$*). A boa correlação observada indica que os valores medidos das intensidades da linha em $\Delta v = 4$ no para- H_2 sólido podem ser usados para conversão das linhas de dipolo induzidas por pressão observadas no H_2 em espectros planetários. Devido ao fato dessas absorções serem extramamente fracas, quando elas são identificadas com certeza como sendo provenientes das transições de dipolo no H_2

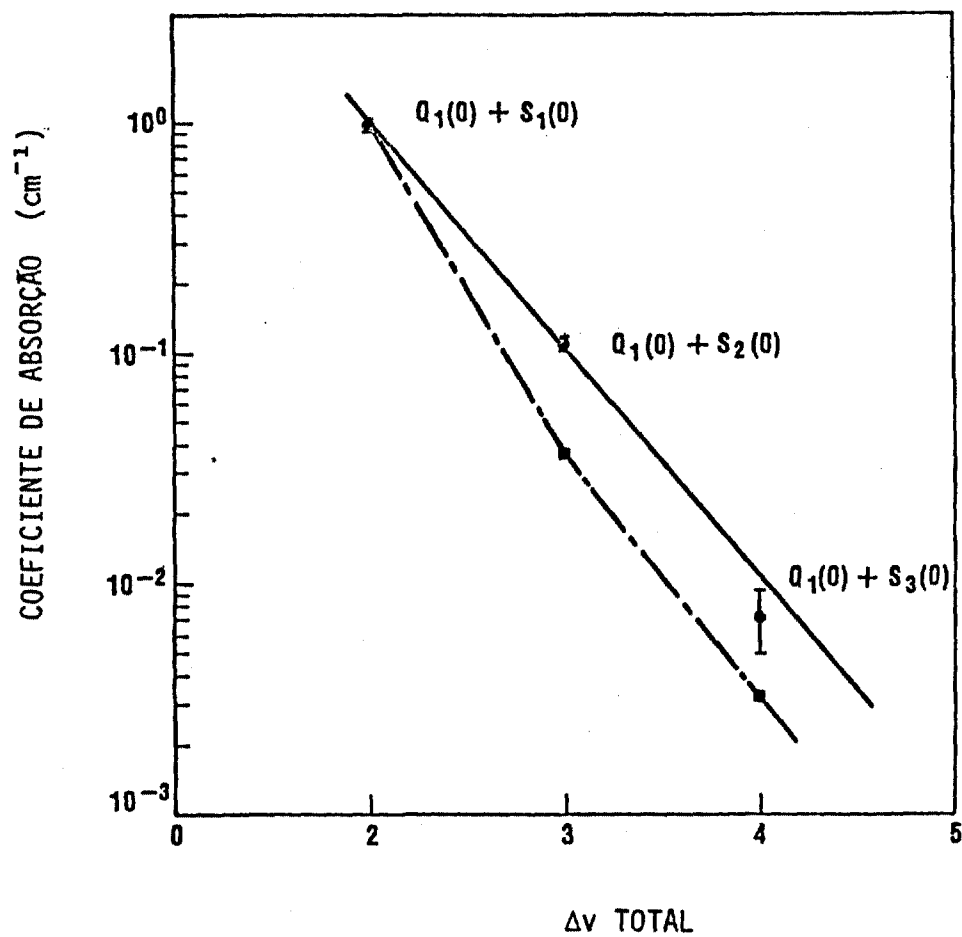


FIGURA V.14. COEFICIENTES DE ABSORÇÃO ABSOLUTOS MEDIDOS EM FUNÇÃO DE Δv , JUNTO COM VALORES CALCULADOS⁶ PARA A FASE GASOSA SOB ALTA PRESSÃO, NORMALIZADOS PARA OS VALORES MEDIDOS EM $\Delta v = 2$.

induzidas por colisão, elas podem ser consideradas opticamente finas, sem problemas de saturação e fornecem portanto, bons valores para a coluna de gradiente de densidades do hidrogênio nesses planetas.

V.4. Correlação H_2 , HD e D_2

V.4.1. Comparação entre a Fase Sólida e a Fase Gasosa

Nas figuras V.15 e V.16 pode ser vista uma comparação entre os espectros do hidrogênio nas fases sólida e gasosa, nas regiões do primeiro e segundo sobretons. Os espectros da fase gasosa foram obtidos por McKellar e Welsh⁶ utilizando um caminho de absorção de 137 m e densidades variando entre 30 e 38 amagat.

Os espectros de absorção na fase sólida apresentam linhas bem finas comparadas com as bandas alargadas obtidas na fase gasosa, o que facilita a determinação das posições em frequência, possibilitando, conseqüentemente, a identificação das transições envolvidas. Há, entretanto, o aparecimento das bandas de fonons que acompanham as linhas de fonon-zero.

Deve-se ressaltar que esse comportamento observado para o H_2 sólido, em relação à fase gasosa, é também observado para o HD e o D_2 .

Verificou-se ainda uma tendência generalizada de deslocamento, para frequências mais baixas, das transições observadas na fase sólida, em relação aos valores para a fase gasosa. Esses deslocamentos são devidos às fortes interações intermoleculares isotrópicas que afetam os potenciais intramoleculares, diminuindo as frequências rotacionais-vibracionais envolvidas.

V.4.2. Características Comuns a Todos Isótopos

Os espectros obtidos (H_2 , HD e D_2) são caracterizados por linhas de fonon zero bem finas, identificadas como transições moleculares puras, acompanhadas das bandas de fonons (alargadas). Os coeficientes de absorção típicos variam de 10^{-3} a 10^0 cm^{-1} . Esses coeficientes de absorção podem ser usados para calcular as vidas-médias de fluorescência. Foi feito esse cálculo utilizando-se o coeficiente de absorção para a linha de maior absorção medida, $Q_1(0) + S_1(0)$ na região do primeiro sobreton do para- H_2 , usando relações simples dos coeficientes de Einstein A e B. O valor calculado é da ordem de 10^5 s , e preenche os requisitos necessários para estudos utilizando espectros copia fotoacústica.

Como os espectros obtidos são espectros induzidos por colisão, a largura de linha é proporcional à intensidade da interação.

A característica mais importante observada, comum a todos isótopos, é o fato da largura de linha ser grande para transições envolvendo estados

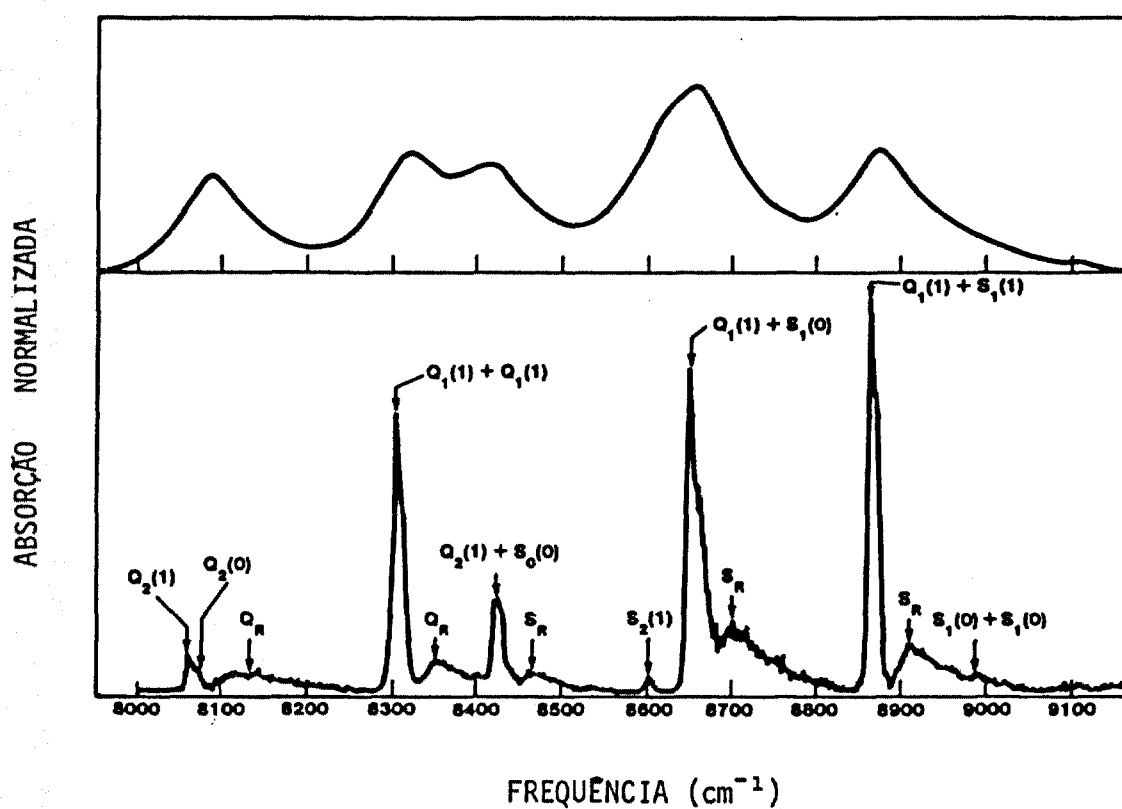


FIGURA V.15. COMPARAÇÃO DO ESPECTRO FA NORMALIZADO OBTIDO PARA A REGIÃO DO PRIMEIRO SOBRETOM DO HIDROGÊNIO NORMAL SÓLIDO COM O OBTIDO PARA A FASE GASOSA SOB ALTA PRESSÃO⁶.

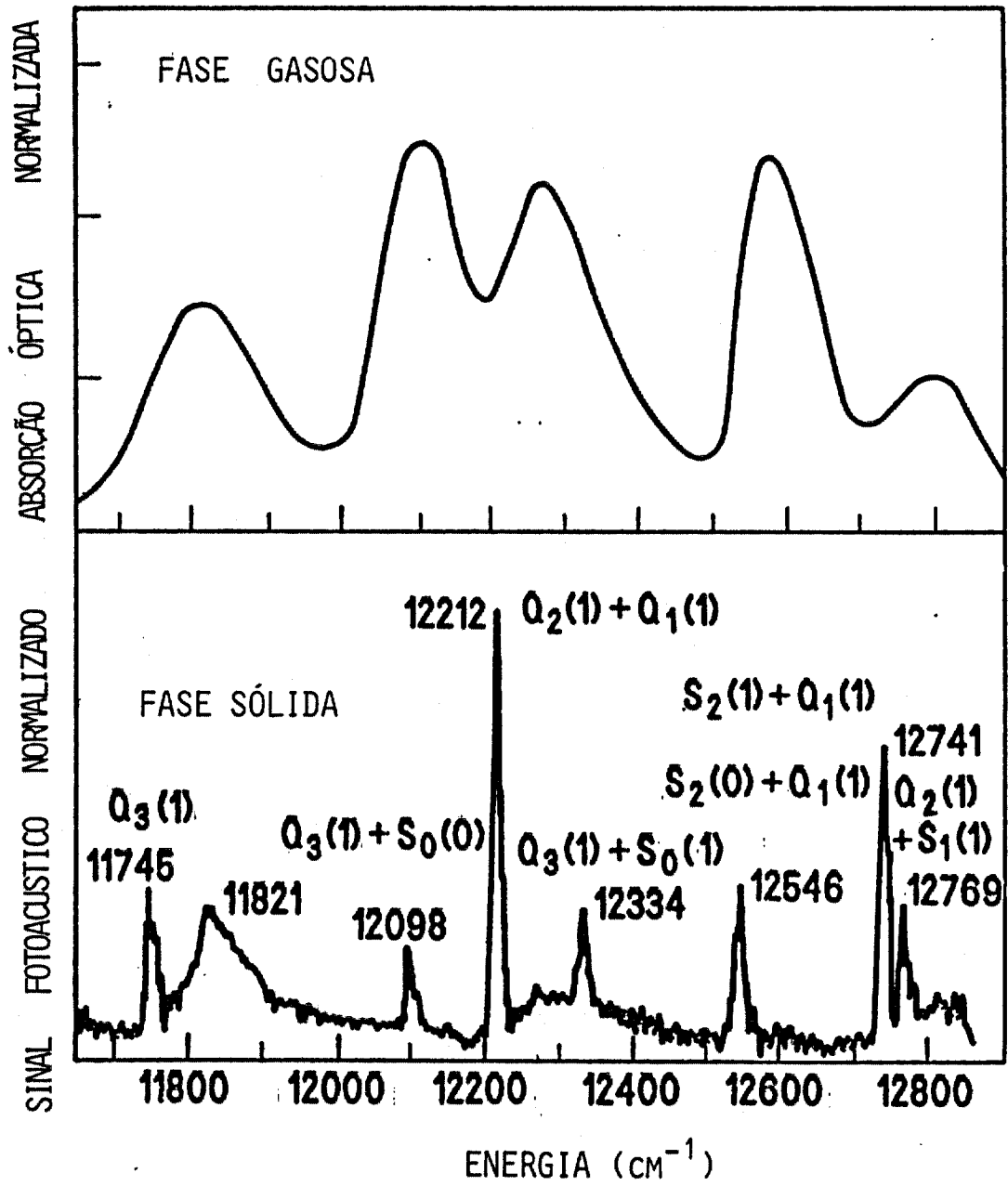


FIGURA V.16. COMPARAÇÃO DO ESPECTRO FA NORMALIZADO OBTIDO PARA A REGIÃO DO SEGUNDO SOBRETOM DO HIDROGÊNIO NORMAL SÓLIDO COM O OBTIDO PARA A FASE GASOSA SOB ALTA PRESSÃO⁶.

excitados rotacionais puros. Isso evidencia um forte acoplamento entre o movimento rotacional da molécula e as vibrações da rede.

V.4.3. Evidências de Relaxação Rápida

Foram observadas algumas evidências experimentais que indicam uma relaxação não radiativa rápida dos estados excitados.

Em primeiro lugar, a relaxação é suficientemente rápida para ser observada utilizando-se espectroscopia fotoacústica. Isso indica que essa relaxação ocorre num tempo menor que microsegundos porque a sensibilidade do nosso detector apresenta um pico em 300 kHz.

Em segundo lugar, a largura de linha do espectro de absorção da região $\Delta\nu = 4$ indica um tempo de vida maior que 100 picosegundos. A linha considerada, $Q_1(0) + S_3(0)$, não apresenta superposições e possui uma forma aproximadamente Lorentziana.

Esses dois fatos juntos determinam um limite para o tempo de vida da relaxação entre 100 picosegundos (*largura espectral*) e alguns microsegundos (*detectabilidade da EFA*).

Tendo em vista esses limites para o tempo de relaxação, observa-se que, comparado com outros sólidos moleculares como o nitrogênio e o monóxido de carbono¹⁴⁶, o tempo de relaxação para o hidrogênio é várias ordens de magnitude menor (*para o nitrogênio¹⁴⁶ o tempo de relaxação $\bar{t} \geq 56$ s*). Isso significa que nesses outros sólidos moleculares há um fraco acoplamento entre a vibração interna das moléculas e a rede.

V.4.4. Mecanismo de Relaxação Proposto

Tendo-se em mente todos os fatos mencionados nas seções anteriores, foi proposto um mecanismo que explica a rápida relaxação não radiativa no hidrogênio sólido.

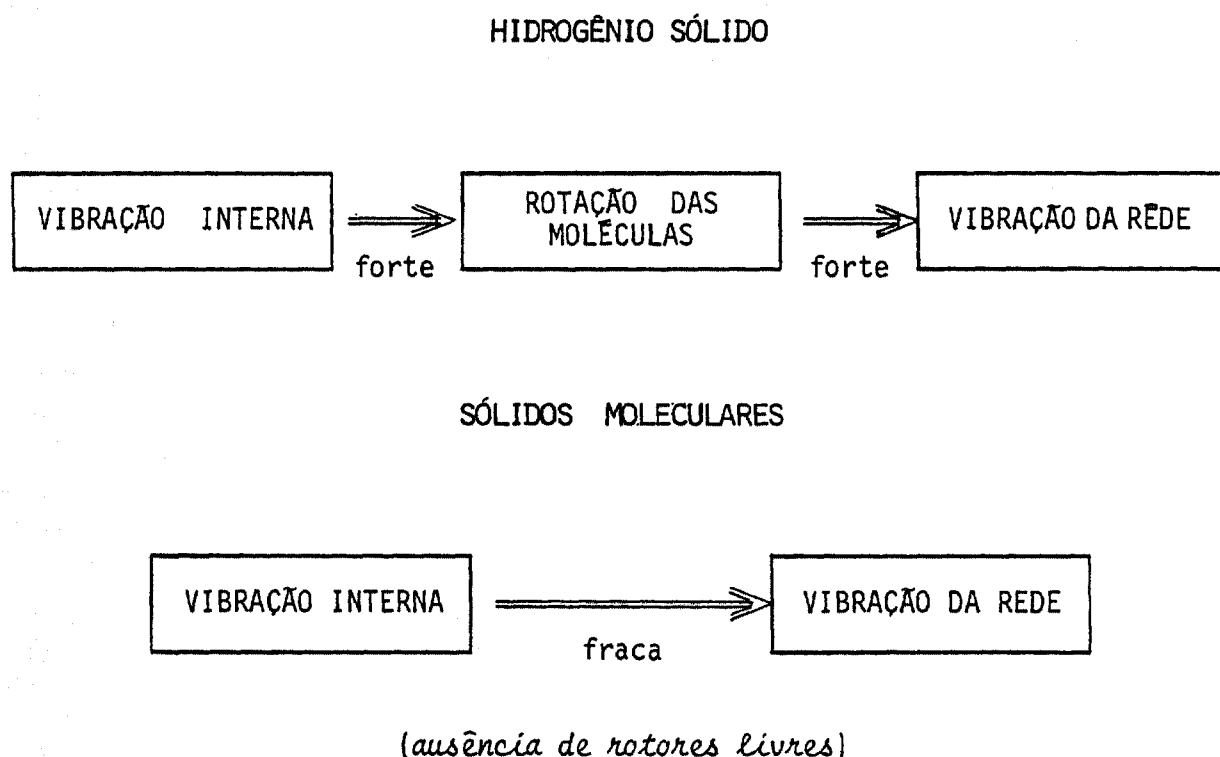
Inicialmente, assume-se que a energia absorvida relaxe principalmente por processos não radiativos, uma vez que a probabilidade de fluorescência é muito pequena ($\sim 10^{-5}$ s).

De acordo com a nossa proposição, essa relaxação ocorreria em duas etapas. Inicialmente haveria uma forte interação entre a vibração interna e o movimento rotacional das moléculas. Essa interação seria possível em função dos numerosos modos rotacionais disponíveis, visto que nos hidrogênios sólidos as moléculas podem ser consideradas como rotores livres. Aí está a diferença fundamental em relação a outros sólidos moleculares onde não há a presença desses modos rotacionais e a relaxação é lenta.

Em seguida à essa forte interação entre a vibração interna e o movimento rotacional, haveria um forte acoplamento entre o movimento rotacional das moléculas e a vibração da rede. A possibilidade desse acoplamento forte é

evidenciada pela divisão na banda de fonons observada no HD e pelo fato das larguras de linha das absorções que envolvem estados excitados rotacionais puros serem grandes.

O diagrama esquemático abaixo ilustra como seria esse mecanismo no hidrogênio sólido em comparação com outros sólidos moleculares:



Em suma, o mecanismo proposto acima explicaria a relaxação rápida evidenciada pelos resultados experimentais obtidos.

V.5. Conclusões

Foi apresentado um estudo da absorção óptica dos sobretons rotacionais vibracionais no hidrogênio, deutério e hidrogênio deuterado sólidos. Algumas destas transições moleculares foram observadas pela primeira vez.

Como uma característica geral observou-se uma tendência de deslocamento para frequência mais baixas quando comparadas com os valores calculados para a molécula isolada. Esses deslocamentos são devidos às fortes interações intermoleculares isotrópicas que afetam os potenciais intramoleculares efetivos de cada molécula, produzindo um efeito de achatamento desses potenciais, o que diminui as frequências rotacionais-vibracionais envolvidas. Entretanto, o fato desses deslocamentos serem pequenos indica que o efeito de estado sólido nos números quânticos rotacional e vibracional é pequeno.

Com relação à banda de fonons observou-se um comportamento seletivo onde os fonons associados com transições duplas são predominantemente fonons transversais ópticos (TO) enquanto que aqueles associados com transições moleculares simples são predominantemente fonons longitudinais ópticos.

Para o para- H_2 e o orto- D_2 foram observados desdobramentos múltiplos nas transições moleculares. Alguns dos desdobramentos indicaram a importância da contribuição das interações de superposição ("overlap") e quadrupolo-quadrupolo elétrico em adição à interação anisotrópica de quadrupolo-quadrupolo elétrico.

A divisão na banda de fonons do HD e a largura de linha grande das transições envolvendo excitação rotacional pura implica num forte acoplamento entre o movimento rotacional das moléculas e a rede. Esse acoplamento teve um papel muito importante na proposição de um mecanismo para explicar a relaxação não-radiativa da absorção vibracional dos hidrogênios sólidos. Nossas observações experimentais indicaram que essa relaxação não-radiativa é bem rápida, situando-se no intervalo de 100 picosegundos (*limite imposto pela largura espectral*) a alguns microsegundos (*limite imposto pela detectabilidade da espectroscopia fotoacústica*).

Um aspecto importante deste trabalho é que os dados experimentais fornecidos aqui, na região dos primeiros harmônicos, dão subsídios para estudos teóricos nessas regiões, uma vez que a maioria dos estudos da absorção rotacional-vibracional dos hidrogênios sólidos abrange principalmente a região fundamental.

Finalmente, em continuação a este trabalho, outros estudos possíveis seriam a determinação precisa do tempo de relaxação não-radiativa no hidrogênio sólido; o estudo dos hidrogênios sólidos sob pressão e em mistura com titânio e, utilizando o conhecimento adquirido, estudar o H_2 , HD e D_2 em matrizes sólidas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. C.T. CHANG, L.W. JORGENSEN, P. NIELSEN e L.L. LENGYEL, Nucl. Fusion 20, 859 (1980).
2. P.C. SOUERS, E.M. FEARON, R.L. STARK, R.T. TSUGAWA, J.D. POLL e J.L. HUNT, Can. J. Phys. 59, 1408 (1981).
3. F.B. MARCUS, D.R. BAKER e J.L. LUXON, Nucl. Fusion 21, 859 (1981).
4. A. ROSENCWAIG, Adv. Electron. Electron Phys. 46, 207 (1978).
5. G. HERZBERG, Can. J. Research A 28, 144 (1950).
6. A.R.W. Mc KELLAR e H.L. WELSH, Proc. Roy. Soc. (London) A 322, 421 (1971) e referências aí citadas.
7. H.P. GUSH, W.F.J. HARE, E.J. ALLIN e H.L. WELSH, Can. J. Phys. 38, 176 (1960).
8. I.F. SILVERA, Rev. Mod. Phys. 52, 393 (1980).
9. J. VAN KRANENDONK e G. KARL, Rev. Mod. Phys. 40, 531 (1968).
10. J. VAN KRANENDONK em "Solid Hydrogen", Plenum Press., N Y (1983).
11. E.J. ALLIN, A.D. MAY e B.P. STOICHEFF, Appl. Opt. 6, 1597 (1967).
12. S.P. REDDY, Phys. Rev. A 15, 975 (1977).
13. S.P. REDDY e C.W. CHO, Can. J. Phys. 43, 793 (1965).
14. A. WATANABE e H.L. WELSH, Can. J. Phys. 43, 818 (1965).
15. R.A. DURIE e G. HERZBERG, Can. J. Phys. 38, 806 (1960).
16. A.R.W. Mc KELLAR, Can. J. Phys. 51, 389 (1973).
17. C.K.N. PATEL, E.T. NELSON e R.J. KERL, Phys. Rev. Lett. 47, 1631 (1981).
18. C.K.N. PATEL e A.C. TAM, Appl. Phys. Lett. 34, 467 (1979).

19. J. VAN KRANENDONK, *Physica* 73, 156 (1974).
20. H.L. WELSH, M.T.P. *International Review of Science, Physical Chemistry, Series One* 3, 33 (1972).
21. H.L. WELSH, M.F. CRAWFORD, J.C.F. Mac DONALD e D.A. CHISHOLM, *Can. J. Phys.* 83, 1264 (1951).
22. J.L. HUNT e H.L. WELSH, *Phys. Rev. Lett.* 13, 810 (1964).
23. D.A. CHISHOLM and H.L. WELSH, *Can. J. Phys.* 32, 291 (1954).
24. J. DE REMIGIS, J.W. MACTAGGART e H.L. WELSH, *Can. J. Phys.* 49, 381 (1971).
25. I.F. SILVERA, *Proc. 14th Int. Conf. on Low Temp. Phys.* (North- Holland, Amsterdam), ed. M. KRUSIUS e M. VURIO, pag. 123 (1975).
26. G. HERZBERG em "Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules", Van Nostrand Reinhold Company Inc. (1950).
27. H.W. WOOLLEY, R.B. SCOTT e F.G. BRICKWEDDE, *J. Research N.B.S.* 41, 379 (1948).
28. H.F.P. KNAAP e J.J. BEENAKKER, *Physica* 27, 523 (1961).
29. J. VAN KRANENDONK e V.F. SEARS, *Can. J. Phys.* 44, 313 (1966).
30. M.F. CRAWFORD, H.L. WELSH e J.L. LOCKE, *Phys. Rev.* 75, 1607 (1949).
31. H.L. WELSH, M.F. CRAWFORD e J.L. LOCKE, *Phys. Rev.* 76, 580 (1949).
32. D.A. CHISHOLM e H.L. WELSH, *Can. J. Phys.* 32, 291 (1954).
33. W.F. HARE e H.L. WELSH, *Can. J. Phys.* 36, 88 (1958).
34. J.P. COLPA e J.A.A. KATELAAR, *Mol. Phys.* 1, 14 (1958).
35. J.L. HUNT e H.L. WELSH, *Can. J. Phys.* 42, 373 (1964).
36. W.F.J. HARE, E.J. ALLIN e H.L. WELSH, *Phys. Rev.* 99, 1187 (1955).

37. T.K. BALASUBRAMANIAN, C.-H. LIEN, K.N. RAO e R.J. Gaines, Phys. Rev. Lett. 47, 1277 (1981).
38. R.D.G. PRASAD, M.J. CLOUTER e S. PADDI REDDY, Phys Rev. A17, 1690(1978)
39. A. WATANABE, J.L.HUNT e H.L. WELSH, Can. J. Phys. 49, 860 (1971).
40. M. JEAN-LOUIS, M. BAHRETN e H. VU, C.R. Acad. Sc. Paris, Sect. B 268, 479(1979).
41. J.C. McLENNAN e J.H. Mc LEOD, Nature 123, 160 (1929).
42. E.J. ALLIN, T. FELDMAN e H.L. WELSH; J. Chem. Phys. 24, 1116 (1956).
43. F. RASETTI, Phys Rev. 34, 367 (1929).
44. S. BHAGAVANTAM, Ind. J. Phys. 7, 107 (1932); Proc. Indian Acad. Sci. 2, 303 (1935).
45. G.K. TEAL e G.E. Mc WOOD, J. Chem. Phys. 3, 760 (1955).
46. B.P. Stoicheff, Can. J. Phys. 35, 732 (1957).
47. U. FINK, T.A. WIGGINS e D.H.RANK; J. Molec. Spectr. 18, 384 (1965).
48. J.V. FOLTZ, D.H.RANK e T.A. WIGGINS, J. Molec. Spectr. 21, 203 (1966).
49. A.D. MAY, V. DEGEN, J.C. STRYLAND e H.L. WELSH, Can J. Phys. 39, 1769 - (1961).
50. A.D. MAY, G. VARGHESE, J.C. STRYLAND e H.L. WELSH, Can. J. Phys. 42 , 1058 (1964).
51. P. LALLEMAND e P.SIMOVA, J. Molec. Spectr. 26, 262 (1968).
52. E.J. ALLIN, W.F.J. HARE e R.E. Mac DONALD, Phys Rev. 98, 554 (1955).
53. S.J. PAI, S.PADDI REDDY e C.W. CHO; Can. J. Phys. 44, 2893 (1966).
54. R.J. PENNEY, R.D.G. PRASAD e S.PADDI REDDY, J. Chem. Phys. 77, 131 (1982).
55. A. CRANE e H.P. GUSH, Can. J. Phys. 44, 373 (1966).
56. S. PADDI REDDY e C.Z. KUO, J. Molec. Spectr. 37, 327 (1971).
57. G. HERZBERG, Nature 166, 563 (1950).
58. R.A. DURIE e G. HERZBERG, Can. J. Phys. 38, 806 (1960).

59. M. TREFLER e H.P. GUSH, Phys. Rev. Lett. 20, 703 (1968).
60. M.TREFLER, A. M. CAPPEL e H.P. GUSH, Can. J. Phys. 47,2115 (1969).
61. J. BEJAR e H.P. GUSH, Can. J. Phys. 52, 1669 (1974).
62. P.R. BUNKER, J. Molec. Spectr. 46,119 (1973).
63. J.D. POLL e G. KARL, Can. J. Phys. 51,594 (1973).
64. L. WOLNIEWICZ e T. KOWALSKI, Chem. Phys. Lett. 18, 55 (1973).
65. J.T. TRAUGER, F.L. ROESLER, N.P. CARLETON e W.A. TRAUB , Astrophys. J. 184, L 137 (1937).
66. A.R.W. McKELLAR; Can. J. Phys. 52, 1144 (1974).
67. A.R.W.Mc KELLAR W. GOETZ e D.A. RAMSEY, Astrophys. J. 207, 663 (1976).
68. F.W. DALBY e J. VIGNÉ, Phys. Rev. Lett. 43, 1310 (1979).
69. R.D.G. PRASAD e S.PADDI REDDY, J. Chem. Phys. 62,3582 (1975).
70. S. PADDI REDDY e R.D.G. PRASAD, J. Chem. Phys. 66,5259 (1977).
71. P.C. SOUERS, J. FUENTES, E.M. FEARON, P.E. ROBERTS, R.T. TSUGAWA , J.L. HUNT e J.D. POLL, J. Chem. Phys. 72, 1679 (1980).
72. N.H.RICH, J.W.C. JOHNS e A.R.W. McKELLAR, J. Molec. Spectr. 95, 432 (1982).
73. J.T. TRAUGER e M.E.M. MICKELSON, Icarus 56, 176 (1983).
74. G.E.EWING e S. TRAJMAR, J. Chem. Phys. 41,814 (1964).
75. G.E.EWING e S. TRAJMAR, J. Chem. Phys. 42, 4038 (1965).
76. G.W. HOLLEMAN e G.E.EWING, J. Chem. Phys. 47, 571 (1967).
77. J. De REMIGIS e H.L. WELSH; Can. J. Phys. 48,1622 (1970).
78. R.J. KRIEGLER e H.L. WELSH, Can. J. Phys. 46,1181 (1968).
79. H. VU, M.R. ATWOOD e E. STANDE, C.R. Acad. Sci. Paris 257,1771 (1963).
80. G.R. SMITH, J.A. WARREN e W.A GUILLORY, J. Chem. Phys. 65,1591 (1976).
81. J.A. WARREN, G.R. SMITH e W.A. GUILLORY, J. Chem. Phys. 72,4901 (1980).

82. A.G. BELL, Proc. Am. Assoc. Adv. Sci. 29, 115 (1880).
83. J. TYNDALL, Proc, Roy. Soc. London 31, 307 (1881).
84. W.C. RONTGEN, Phil. Mag. 11,308 (1881).
85. A. G. BELL, Phyl. Mag. 11 , 510 (1881).
86. M.J. COLLES, N.R. GEDDES e E. MEHDIZADEH, Contemp. Phys. 20,11 (1979).
87. C.F. DEWEY, Opt. Eng. 13,483 (1974).
88. W.R. HARSHBARGER e M.B.ROBIN, Acc. Chem. Res. 6,329 (1973).
89. A. HORDVIK, Appl. Opt. 16, 2827 (1977).
90. S.O. KANSTAD e P.E. NORDAL,Appl. Surf. Sci. 5,286 (1980).
91. S.O. KANSTAD e P.E. NORDAL, Appl. Surf. Sci. 6, 372 (1980).
92. G.F. KIRKBRIGHT e S.L. CASTLEDEN, Chem. Br. 16, 661 (1980).
93. C.K.N. Patel, Science 202,157 (1978).
94. C.K.N. PATEL e A.C. TAM, Rev. Mod. Phys. 53, 517 (1981).
95. M.B. ROBIN, J. Lumin. 13, 131 (1976).
96. A.ROSENCWAIG, Adv. Electron. Electron Phys. 46, 207 (1978).
97. R.B. SOMOANO, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 17,238 (1978).
98. Y.-H. PAO, "Optoacoustic Spectroscopy and Detection", Academic Press, New York (1977).
99. A. ROSENWAIG, Chem. Anal. (N.Y.) 57, (1980).
100. A. COUFAL, P. KORPIUM, E. LÜSCHER,S. SCHNEIDER e R. TILGNER,em "Photo-acoustic -Principles and applications" (ed. H.COUFAL),Vieweg Verlag, Braunschweig (1982).
101. A. C. TAM em "Ultrasensitive Laser Spectroscopy" (ed. D.S. KLIGER), Academic Press (1983).
102. G.A. WEST, J.J. BARRET, D.R. SIEBERT e K.V.REDDY, Rev. Sci. Instrum. 54, (7),797 (1983).
103. L.B. KREUZER, J. Appl. Phys. 42,2934 (1971).

104. C.K.N. PATEL e A.C. Tam, Appl. Phys. Lett. 34, 467 (1979).
105. S.G. KASOEV e L.M. LYAMSHEV, Sov. Phys. Acoust. 23,510 (1977).
106. K.A. NAUGOL' NYKH, Sov. Phys.-Acoust. 23,98 (1977).
107. A.C. TAM e C.K.N. PATEL, Appl. Opt. 18,3348 (1979).
108. E.T. NELSON e C.K.N. PATEL, Opt. Lett. 6, 354 (1981).
109. CHIEN-YU KUO, MARTHA M. F. VIEIRA e C.K.N. PATEL, J. Appl. Phys., 55, 3333, (1968).
110. M.W. SIGRIST e F.K. KNEUBUHL J. Acoust. Soc. Am. 64, 1652 (1978).
111. P.R. LONGAKER e M.M. LITVAK, J. Appl. Phys. 40,4033 (1969).
112. P.M. MORSE e H. FESHBACH em "Methods of Theoretical Physics",Vol.1 (Mc Graw Hill, New York, 1953),pag. 842.
113. L.D. LANDAU e E.M. LIFSHITZ em "Fluid Mechanics", pag.269 (ed. ing.).
114. P.W. FORSBERGH em "Handbuch der Physik", vol. 17,pag.264 (1956), ed. S. FLÜGGE, Springer -Verlag, Berlin and N.Y..
115. A.S. BEBCHUK, V.M. MIZIN e N. YA SALOVA,Opt.Spectr. 44,92 (1978).
116. H.M. LAI e K.YOUNG, J. Acoust. Soc. Am. 72, 2000 (1982).
117. S.R.J. BRUECK, H. KILDAL e L.J.BELANGER, Opt. Commun. 34,199 (1980).
118. A.C. BOCCARA, O. FOURNIER, W JACKSON e N.M. AMER, Opt. Lett. 5, 337 (1980).
119. W.B. JACKSON, N. M. AMER, A.C. BOCCARA e D. FOURNIER, Appl. Opt. 20, 1333 (1981).
120. G. BUSSE, Appl. Opt. 21,107 (1982).
121. R.L. SWOFFORD, M.E. LONG e A. C. ALBRECHT, J. Chem. Phys. 65,179(1976).
122. H.L.FANG e R.L.SWOFFORD, J. Appl. Phys. 50,6609 (1979).
123. A.Z. GRASIUK e I.G. ZUBAREV, Appl. Phys. 17,211 (1978).
124. Handbook of Lasers, pag. 256,Vol. 1, ed. R.J. Presley,CRC Cleveland, 1971.
125. W. HARTIG e W. SCHMIDT, Appl. Phys. 18,235 (1979).

126. J. VAN. KRANENDONK e H.P. GUSH, Phys. Lett. 1,22 (1962).
127. J.VAN KRANENDONK, Can. J. Phys. 38,240 (1960).
128. R.W. HILL e V.LOUNASMAA, Phys. Mag. 4,785 (1959).
129. V.F. SEARS e J. VAN KRANENDONK, Can. J. Phys. 42, 980 (1964).
130. H.P. GUSH e J. VAN KRANENDONK, Can J. Phys. 40,1461 (1962).
131. J. VAN KRANENDONK, comunicação privada.
132. CHIEN-YU KUO, MARTHA M.F. VIEIRA e C.K.N. PATEL, Phys Rev. Lett. 49, 1284 (1982).
133. J.D. POLL e J.VAN KRONENDONK, Can. J. Phys. 40,163 (1962).
134. I.F. SILVERA, W.N. HARDY e J.P. McTAGUE Phys. Rev. B 5, 1578 (1972).
135. P.A. FLEURY e J.P. McTAGUE Phys. Rev. Lett. 31, 914 (1973).
136. P.A. FLEURY e J.P. McTAGUE Phys. Rev. A 12,317 (1975).
137. H. STEIN, H. STILLER e R. STOCKMEYER, J. Chem. Phys. 57,1726 (1972).
138. N.R. WERTHAMER, Phys. Rev. 185, 348 (1969).
139. M.L.KLEIN e T.R. KOEHLER, J. Phys. C 3 , L 102 (1970).
140. C. KITTEL, "Introduction to Solid State Physics"John Wiley (1976).
141. W. BIEM e F.G. MERTENS, Proc. Int. Conf. on Phonons, Rennes, França (1971)ed. M.A. NUSIMOVICI (Flamarion, Paris,1972),pag.263 .
142. J. VAN KRANENDONK, Physica 23, 825 (1957).
143. H.R. ZAIDI, Can. J. Phys. 48,1539 (1970).
144. H. SPINRAD, Astrophys. J. 138, 1242 (1963).
145. C.-Y. KUO, MARTHA M.F. VIEIRA, R. J. KERL e C.K.N. PATEL, Phys. Rev. Lett. 50, 256 (1983).
146. F. LEGAY, " Vibrational Relaxation in Matrices",cap. do livro "Chemical and Biochemical applications do Lasers",ed. C. BRADLEY MOORE, Academic Press (1977).