



INSTITUTO DE FÍSICA
Universidade Federal Fluminense

Samuel Domenech de Cândido

ANÁLISE DE ALTA RESOLUÇÃO DE
TRÊS BANDAS DA TRANSIÇÃO
ELETRÔNICA $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ DO RADICAL
 N_2O^+ : 100–000, 000–001, E 001–001.

Volta Redonda

2015

Samuel Domenech de Cândido

**ANÁLISE DE ALTA RESOLUÇÃO DE
TRÊS BANDAS DA TRANSIÇÃO
ELETRÔNICA $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ DO RADICAL
 N_2O^+ : 100–000, 000–001, E 001–001.**

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Física.

Orientador:

Prof. Dr. Carlos Eduardo Fellows

Volta Redonda

2015

C651 Cândido, Samuel Domenech de.

Análise de alta resolução de três bandas da transição eletrônica $A^2F^+ - X^2II$ do radical N_2O^+ : 100-000, 000-001, e 001-001 / Samuel Domenech de Cândido ; orientador: Carlos Eduardo Fellows. -- Volta Redonda, 2015.

91 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Fluminense, Instituto de Física, Volta Redonda, 2015.

Bibliografia: p. 89-91.

1.ESPECTROSCOPIA MOLECULAR 2.TRANSIÇÃO ELETRÔNICA MOLECULAR. 3.CÂTION DE ÓXIDO NITROSO I. Fellows, Carlos Eduardo, Orientador. II.Universidade Federal Fluminense. Instituto de Física, Instituição responsável. III.Título.

CDD 541.28

“Faith is taking the first step even when you can’t see the whole staircase.”

Martin Luther King Jr.

Dedico este trabalho a minha mãe, Esméria Domenech,
exemplo de vida e dignidade.

Agradecimentos

A Deus por dar força nos momentos difíceis, mostrar o caminho nas horas incertas e me suprir em todas as minhas necessidades.

À minha mãe por ter me ensinado desde criança a andar em um caminho íntegro. Também agradeço pelo amor, carinho, conselhos e por sempre ter me apoiado.

À minha amada noiva Helen Liepkan Maranhão pelo amor, cumplicidade, compreensão e conselhos.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Carlos Eduardo Fellows não só pelo ensinamento acadêmico, mas também pela amizade, paciência, rigor e cobranças, e também pela oportunidade de trabalhar em seu grupo de pesquisa.

Aos meus amigos que sempre tiveram ao meu lado, Carlos Alberto, Denis Santana, Diego Patrick, Maisa Martins, Rodolfo Alvin e Yara Martins.

Aos grandes amigos que fiz em Volta Redonda, Andressa Lessa, Eduardo Carreiro, Guilherme Figueiredo, Júlia Rodrigues, Lucas Coutinho, Lucas Melo, Lídia Moura, Marcelo Melgaco, Matheus Coutinho, Rebeca Aguiar e Vitor Aguiar, pelo companheirismo e pelas muitas horas de descontração.

Aos colegas de trabalho Alan Maioli, Anderson Luiz, Hélio (in memoriam), Laís Lessa, Paulo Victor e Wagner Balthazar, pelas horas de estudos, discussões, descontrações e amizade.

Agradeço aos professores do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal Fluminense de Volta Redonda, Adriano S. Martins, Alexandre G. M. Schmidt, José Augusto O. Huguenin, Ladário da Silva, Thadeu J. P. Penna e Rogério M. de Almeida, pelos ensinamentos e disposição em ajudar sempre.

Aos meus amigos Diego Higa, Donavan Maia, Eder Sandim, Felipe Van Onselen, Fernando Martins, Lucas Carvalho e Wagner Rocamora, pelos pre-

ciosos momentos juntos na graduação em Física-UFMS e pela grande amizade que continua até hoje.

Agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

Sumário

1	Introdução	1
2	Fundamentos Teóricos	4
2.1	Aproximação Born-Oppenheimer.	5
2.2	Estados	9
2.2.1	Estados Rotacionais	12
2.2.2	Estados Vibracionais	17
2.2.3	Estados Eletrônicos	23
2.2.4	Acoplamento dos Movimentos Rotacional e Eletrônico .	28
2.3	Casos de Hund	33
2.3.1	Caso (a) de Hund	34
2.3.2	Caso (b) de Hund	35
2.3.3	Caso (c) de Hund	38
2.4	Regras de Seleção	39
2.4.1	Propriedades de Simetrias	39
2.4.2	Notação de Um Estado Eletrônico	41
2.4.3	Regras Gerais de Seleção	42
2.4.4	Regras de seleção validas no caso (a) ou (b) de Hund .	43
2.4.5	Regras de seleção validas somente no caso (a) de Hund	45
2.4.6	Regras de seleção validas somente no caso (b) de Hund	45

2.5	Radicais e Ions Triatômicos Lineares	46
2.5.1	Vibrações	46
2.5.2	Interação de Rotação com Vibração	49
2.5.3	Estados Eletrônicos	50
2.6	A Molécula N_2O^+	54
2.7	Transição Eletrônica $A^2 \Sigma^+ - X^2 \Pi$	55
3	Experimentação	62
3.1	Ionização Penning	63
3.2	Espectrômetro de Fourier	68
4	Análise	77
4.0.1	A Banda 100–000	79
4.0.2	A Banda 000–001	81
4.0.3	A Banda 001–001	83
5	Conclusões	85

Lista de Figuras

2.1	Níveis de energia vibracional e rotacional de dois estados eletrônicos A e B de uma molécula. <i>Figura retirada da bibliografia [8].</i> . . .	11
2.2	Autofunções (linhas tracejadas) e distribuições de probabilidades (linhas solidas) para os níveis de rotação $J = 0, 1, 2, 3$. <i>Figura retirada da bibliografia [8].</i>	16
2.3	Autofunções (linhas tracejadas) e distribuições de probabilidades (linhas solidas) do oscilador harmônico para $v = 0, 1, 2, 3, 4$ e 10. As abscissas dão os deslocamentos a partir da posição de equilíbrio. <i>Figura retirada da bibliografia [8].</i>	19
2.4	Função potencial e níveis de energia vibracionais de um oscilador anarmônico. A curva com linha tracejada corresponde a função de Morse. <i>Figura retirada da bibliografia [9].</i>	21
2.5	Precessão do Momento Angular Orbital \mathbf{L} em volta do eixo internuclear	26
2.6	Orientações relativas dos vetores \mathbf{A} e \mathbf{S} e o diagrama do nível de energia correspondente	29
2.7	Exemplos de propriedades de simetria de níveis rotacionais em estados eletrônicos Σ	30
2.8	Exemplos de propriedades de simetria de níveis rotacionais em estados eletrônicos Π	31

2.9	Diagrama vetorial para o Caso (a) de Hund	34
2.10	Diagrama dos menores níveis de energia rotacional dos estados $^2\Pi$ e $^3\Delta$ no caso (a) de Hund	35
2.11	Diagrama vetorial para o Caso (b) de Hund	36
2.12	Diagrama dos menores níveis de energia rotacional dos estado $^2\Pi$ e $^3\Pi$ no caso (b) de Hund	37
2.13	Diagrama vetorial para o Caso (c) de Hund	38
2.14	Propriedade de Simetria dos Níveis do Rotor Rígido (à es- querda) e Não Rígido com $\Lambda = 1$ (à direita).	40
2.15	Vibrações normais de uma molécula linear XY_2 . <i>Figura reti- rada da bibliografia [8].</i>	47
2.16	Separação do nível vibracional-eletrônico em um estado eletrônico Π_g de uma molécula XY_2 após excitação na vibração ν_2 . <i>Fi- gura retirada da bibliografia [9].</i>	52
2.17	Geometria triatômica linear da molécula N_2O^+	54
2.18	Espectro de absorção de NCO mostrando três componentes da banda 010–010 da transição eletrônica $^2\Sigma - ^2\Pi$. <i>Figura retirada da bibliografia [9].</i>	56
2.19	Ramas P , Q e R da transição eletrônica $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_{(B)}$. [9].	57
2.20	Ramas principais e secundárias da banda 000 $^2\Sigma^+ - 000 ^2\Pi_{(a)}$ da molécula de NCO . <i>Figura retirada da bibliografia [16].</i>	59
3.1	Aparato 1 - Diagrama esquemático do aparato utilizado para realizar a ionização Penning de <i>espectro quente</i> [11].	64

3.2	Aparato 2: (a)- Diagrama esquemático do aparato utilizado para realizar a ionização Penning de <i>espectro frio</i> . (b)- Detalhes de como o gás N_2O é permitido fluir para chegar na região de expansão através das duas ranhuras (sulcos) feitas na extremidade inferior do tubo de quartzo. <i>Figura retirada da bibliografia [11].</i>	65
3.3	Espectros quente (a) e frio (b) da banda 000–000 da transição eletrônica $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ da molécula de N_2O^+ produzidos respectivamente pelo aparato 1 e aparato 2. <i>Figura retirada da bibliografia [11].</i>	67
3.4	Interferômetro de Michelson. <i>Figura retirada da bibliografia [23].</i>	68
3.5	A- Esquema de um interferômetro de Michelson. B- Sinal medido. C- Padrão de interferência da fonte laser. <i>Figura retirada da bibliografia [25].</i>	70
3.6	Exemplos de espectros (à esquerda) e seus interferogramas correspondentes (à direita). A- Uma linha monocromática. B- Duas linhas monocromáticas. C- linha de Lorentz. D- Espectro de banda larga de fonte policromática. <i>Figura retirada da bibliografia [25].</i>	74
4.1	Banda 100 – 000 da transição eletrônica $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$	80
4.2	Banda 000 – 001 da transição eletrônica $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$	82
4.3	Banda 001 – 001 da transição eletrônica $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$	84

Lista de Tabelas

- 4.1 Constantes moleculares para o nível vibracional 100 $A^2\Sigma^+$. . . 81
- 4.2 Constantes moleculares para o nível vibracional 001 $X^2\Pi$. . . 82
- 4.3 Constantes moleculares para o nível vibracional 001 $A^2\Sigma^+$. . . 84

Resumo

Neste trabalho é apresentado, a partir da aproximação de Born – Oppenheimer, uma base teórica introdutória para o estudo de estados quânticos moleculares para moléculas diatômicas e triatômicas lineares.

Utilizando os dados obtidos por Fellows e Vervloet [11] através da espectroscopia de alta resolução por transformada de Fourier, três bandas vibracionais (100–000, 000–001, 001–001) da transição eletrônica $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ do radical N_2O^+ são analisadas. O radical N_2O^+ foi produzido pela ionização Penning da molécula N_2O em colisão com átomos metaestáveis de $He(2^3S)$ em uma câmara de reação. Os espectros foram gerados em uma faixa espectral de 24 500 – 30 000 cm^{-1} e obtidos a partir de 200 interferogramas resfriados gravados em uma resolução apodizada de 0,08 cm^{-1} .

Através de uma forma recursiva, os números de onda de transições de rotação correspondentes foram reduzidos em constantes moleculares, melhorando os valores anteriormente relatados por Larzillière e Jungen [4]. Novos valores para as primeiras energias de vibração v'_1 , v''_3 e v'_3 também são obtidos e comparados com os valores anteriores relatados por Callomon e Creutzberg [2].

Abstract

In this work it is presented, from the Born – Oppenheimer approximation, an introductory theoretical basis for the study of molecular quantum states for diatomic and linear triatomic molecules.

Using the data obtained by Fellows and Vervloet [11] through high resolution Fourier transform spectroscopy, three vibrational bands (100–000, 000–001, 001–001) of the electronic transition $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ of N_2O^+ Radical are analyzed. The N_2O^+ radical was produced by Penning ionization of N_2O molecule by colliding with metastable atoms of $He(2^3S)$ in a reaction chamber. The spectra was recorded in a spectral range of 24 500 – 30 000 cm^{-1} and obtained from 200 coadded interferograms recorded at an apodized resolution of 0.08 cm^{-1} .

Through a recursive way, the wavenumbers of the correspondent rotational transitions were reduced into molecular constants, improving the values previously reported by Larzillière and Jungen [4]. New values for the first vibrational energies v'_1 , v''_3 and v'_3 are also obtained and compared with previous values reported by Callomon and Creutzberg [2].

Capítulo 1

Introdução

Nessa dissertação o nosso interesse foi a ênfase no aprendizado da física molecular, bem como operações experimentais em espectroscopia óptica e a análise de alta resolução de três bandas da transição eletrônica $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ do radical N_2O^+ .

Para a análise de bandas da transição eletrônica foi necessário entendimento da física molecular de radicais e íons triatômicos lineares, partindo da utilização da aproximação de Born-Oppenheimer, descrita no próximo capítulo.

Na camada atmosférica superior o íon triatômico linear N_2O^+ é uma substância intermediária nas reações íon-moléculas entre cations de oxigênio e moléculas de nitrogênio para produzir NO^+ e átomos de nitrogênio. Como os radicais NCO , BO_2 , CS_2^+ e CO_2^+ , este cátion pertence ao grupo de moléculas triatômicas com 15 elétrons de valência, com estado eletrônico fundamental $X^2\Pi$. Esse estado fundamental $^2\Pi$ exibe um orbital, bem como uma degenerescência de spin, e eles são caracterizados por uma forte transição eletrônica $^2\Sigma^+ - ^2\Pi$ situada próximo da radiação UV (*Ultra Violeta*). Além disso,

efeitos combinados de spin-órbita e interações Renner-Teller, adicionadas a ressonâncias Fermi, resultam em um padrão complicado de níveis vibracionais do estado fundamental. O estado excitado, o $A^2\Sigma^+$ apresenta uma ausência de momento angular orbital, que conduz a uma estrutura vibracional mais simples. Este radical foi observado pela primeira vez por Brocklehurst em seu trabalho publicado em 1958 [1], irradiando óxido nitroso com raio-X, mas a primeira grande análise do espectro de emissão eletrônica da transição eletrônica $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ do íon N_2O^+ foi realizada por Callomon e Creutzberg [2] que identificaram um grande número de cabeças de banda do espectro de chapa fotográfica de $N_2^{16}O^+$ e $N_2^{18}O^+$, gravado usando uma lâmpada de cátodo oco. Eles realizaram a primeira análise da estrutura vibracional do estado fundamental e uma análise preliminar de rotação das bandas mais intensas, incluindo o 100-000 e o 001-001.

Uma análise rotacional mais detalhada do radical de N_2O^+ foi realizada por Abed *et al.* [3], sondando a transição eletrônica em alta resolução usando a técnica *Fast Ion Beam Laser Spectroscopy* (FIBLAS). Estes autores observaram a estrutura hiperfina da banda 100-000 da transição eletrônica $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ e derivados das constantes moleculares correspondentes. No entanto, apenas a sub-banda $^2\Pi_{3/2}$ foi analisada, e neste trabalho o parâmetro spin-órbita A é apenas estimado para esta banda. Em um trabalho posterior, Larzillière e Jungen [4] estudaram quatro ramos (100-000, 010-010, 110-010, 020-020) da transição $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$, usando também a técnica FIBLAS.

No entanto, para a banda 100-000 eles também observaram apenas a sub-banda $^2\Pi_{3/2}$ e estimou o valor da constante de spin-órbita A . Até então, estas foram as únicas análises realizadas sobre estas bandas.

Nesta dissertação, um estudo sobre a estrutura de rotacional das bandas de vibração 100-000, 000-001, 001-001 da transição eletrônica $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$

do radical N_2O^+ é realizada, através da espectroscopia de alta resolução com transformada de Fourier. Ambas as sub-bandas foram analisadas neste estudo, a $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_{3/2}$ e $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_{1/2}$, para todas as bandas vibracionais proporcionando uma melhora no parâmetro de spin-órbita A em relação aos trabalhos anteriores, para as constantes moleculares da banda 100-000 e mais precisamente para as duas outras bandas (000-001 e 001-001) no que diz respeito ao trabalho de Callomon e Creutzberg [2].

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos

Neste capítulo vamos expor alguns fundamentos teóricos essenciais para o desenvolvimento desse trabalho, abordando de maneira prática e resumida desenvolvimentos matemáticos introdutórios para o entendimento da física molecular.

Tendo como base a teoria da mecânica quântica, vamos partir da análise atômica e estender para uma análise molecular, através da aproximação Born-Oppenheimer, e então poder estudar os estados quânticos que regem os movimentos e momentos angulares de uma molécula. Com isso, será possível analisar alguns casos de acoplamento de momentos angulares e verificar como acontecem transições de um determinado estado quântico molecular para outro.

Através dos fundamentos teóricos desse capítulo poderemos analisar medidas feitas em laboratório abordando uma transição eletrônica da molécula N_2O^+ , assim como mostra os capítulos 4 e 5 dessa dissertação.

2.1 Aproximação Born-Oppenheimer.

No âmbito da mecânica quântica, sabemos que aplicação do operador Hamiltoniano em uma dada função de onda que depende das coordenadas de uma partícula, nos dá um autovalor correspondente a esse auto estado, sendo que esse autovalor corresponde a energia da partícula. Essa equação de autovalores é chamada equação de Schrodinger:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

Para estendermos o calculo da equação de Schrodinger para moléculas, é necessário agora considerar que a função de onda dependa das coordenadas eletrônicas e nucleares. Ou seja, resolver o problema molecular consiste em encontrar a solução da equação de Schrodinger independente do tempo que representa tal problema:

$$\hat{H}\Psi_{e,n}(r; R) = E\Psi_{e,n}(r; R) \quad (2.2)$$

Onde a função de onda $\Psi_{e,n}(r; R)$ depende explicitamente das coordenadas eletrônicas r e nucleares R , com E sendo a energia total da molécula.

Entretando é praticamente impossível resolver esse problema de maneira analítica sem realizar algumas aproximações.

Esse problema foi solucionado após Max Born e J. Robert Oppenheimer proporem o desacoplamento dos movimentos eletrônicos e nucleares [5], que ficou conhecida como aproximação de Born-Oppenheimer. As bibliografias [6] e [7] também são boas referências para resoluções físicas e matemáticas propostas por Max Born e J. Robert Oppenheimer.

A ideia central da aproximação Born-Oppenheimer, parte da solução de uma equação diferencial utilizando o método de separação de variáveis. Propondo que a função de onda total $\Psi_{e,n}(r, R)$ da equação (2.2), seja descrita

por uma parte que descreva a dinâmca dos núcleos e outra que descreva a eletrônica:

$$\Psi_{e,n}(r; R) = \Psi_e(r; R)\Psi_n(R) \quad (2.3)$$

Para facilitar nossa notação, vamos tomar $\Psi_{e,n}(r; R) = \Psi_{e,n}$; $\Psi_e(r; R) = \Psi_e$ e $\Psi_n(R) = \Psi_n$

Portanto a equação de Schroedinger é dada por:

$$\hat{H}\Psi_e\Psi_n = E\Psi_e\Psi_n \quad (2.4)$$

E o Hamiltoniano molecular é descrito por:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e'^2}{R_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e'^2}{r_{i\alpha}} + \sum_j \sum_{i > j} \frac{e'^2}{r_{ij}} \quad (2.5)$$

Onde α e β se referem aos núcleos, e i e j se referem aos elétrons. O primeiro termo desse operador Hamiltoniano é o operador de energia cinética dos núcleos; o segundo termo é o operador de energia cinética dos elétrons; o terceiro termo representa as repulsões entre os núcleos, com $R_{\alpha\beta}$ sendo a distancia entre os núcleos α e β de números atômicos Z_{α} e Z_{β} ; o quarto termo representa as atrações entre os elétrons e os núcleos, sendo $r_{i\alpha}$ a distancia entre o elétron i e o núcleo α ; o quinto e ultimo termo representa a repulsão entre os elétrons, sendo r_{ij} a distancia entre os elétrons i e j .

O segundo, quarto e quinto termo do Hamiltoniano molecular \hat{H} da equação (2.5) formam um Hamiltoniano puramente eletrônico \hat{H}_e :

$$\hat{H}_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e'^2}{r_{i\alpha}} + \sum_j \sum_{i > j} \frac{e'^2}{r_{ij}}. \quad (2.6)$$

Esse termo, o qual atua apenas em Ψ_e , nos dando como autovalor a energia puramente eletrônica E_e :

$$\hat{H}_e\Psi_e = E_e\Psi_e \quad (2.7)$$

Para facilitar a notação, também podemos denotar o terceiro termo do Hamiltoniano molecular \hat{H} , descrito na equação (2.5), por V_n , onde esse é um termo que representa apenas a repulsão nuclear:

$$V_n = \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e'^2}{R_{\alpha\beta}} \quad (2.8)$$

Substituindo as equações (2.6) e (2.8) na equação (2.5), reescrevemos o Hamiltoniano molecular da seguinte forma:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + V_n + \hat{H}_e \quad (2.9)$$

A equação de Schroedinger molecular (2.4) é reescrita da seguinte forma:

$$-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 (\Psi_e \Psi_n) + V_n (\Psi_e \Psi_n) + \hat{H}_e (\Psi_e \Psi_n) = E (\Psi_e \Psi_n). \quad (2.10)$$

É importante observar que o Hamiltoniano puramente eletrônico não atuará nas coordenadas de Ψ_n , logo, pela equação (2.7), temos:

$$\hat{H}_e (\Psi_e \Psi_n) = E_e (\Psi_e \Psi_n). \quad (2.11)$$

Substituindo a equação (2.11) na equação (2.10), obtemos:

$$-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 (\Psi_e \Psi_n) + (V_n + E_e) (\Psi_e \Psi_n) = E (\Psi_e \Psi_n). \quad (2.12)$$

Almejando o desacoplamento do movimento nuclear do eletrônico, ou seja, dividir a equação (2.12) em duas equações independentes (uma descrevendo a dinâmica nuclear e outra descrevendo a dinâmica eletrônica), mas o primeiro termo impede o desacoplamento porque ∇_{α}^2 atua nas coordenadas nucleares e tanto Ψ_e como Ψ_n dependem de coordenadas nucleares. Portanto é justamente nesse termo que é feita a aproximação Born-Oppenheimer. A aproximação feita por Max Born e J. Robert Oppenheimer pode ser entendida da seguinte maneira. Utilizando a propriedade do Laplaciano, podemos

reescrever $\nabla_\alpha^2(\Psi_e \Psi_n)$ como:

$$\nabla_\alpha^2(\Psi_e \Psi_n) = \Psi_e \nabla_\alpha^2(\Psi_n) + \Psi_n \nabla_\alpha^2(\Psi_e) + 2(\nabla_\alpha \Psi_e)(\nabla_\alpha \Psi_n). \quad (2.13)$$

Lembrando que Ψ_n depende de coordenadas estritamente nucleares, mas Ψ_e depende de coordenadas nucleares e eletrônicas. Cada $r_{i\alpha}$ é uma função de $x_i - x_\alpha$, $y_i - y_\alpha$ e $z_i - z_\alpha$. Logo temos coordenadas nucleares dentro de Ψ_e . Portanto $\frac{\partial \Psi_e}{\partial x_\alpha} = -\frac{\partial \Psi_e}{\partial x_i}$ e $\frac{\partial^2 \Psi_e}{\partial x_\alpha^2} = \frac{\partial^2 \Psi_e}{\partial x_i^2}$. Generalizando, temos que $\nabla_\alpha \Psi_e = -\nabla_i \Psi_e$ e $\nabla_\alpha^2 \Psi_e = \nabla_i^2 \Psi_e$.

Como o operador momento é dado por $\hat{p} = -i\hbar\nabla$, podemos reescrever a equação (2.13) da seguinte forma:

$$-\hbar^2 \nabla_\alpha^2(\Psi_e \Psi_n) = \Psi_e \hat{p}_\alpha^2 \Psi_n + \Psi_n \hat{p}_i^2 \Psi_e - 2\hat{\mathbf{p}}_i \Psi_e \cdot \hat{\mathbf{p}}_\alpha \Psi_n \quad (2.14)$$

Analisando a equação (2.14): A razão entre o terceiro e o primeiro termo será com ordem de magnitude $\frac{p_i p_\alpha}{p_\alpha^2} = \frac{p_i}{p_\alpha}$, onde p_i e p_α respectivamente, são as médias moleculares dos momentos eletrônicos e nucleares. A razão entre o segundo e o primeiro termo será com ordem de magnitude $\frac{p_i^2}{p_\alpha^2}$.

Sendo $p_i \propto m_i$, $p_\alpha \propto m_\alpha$, e levando em consideração que $m_\alpha \gg m_i$: podemos então concluir que o segundo e o terceiro termo são muito pequenos com relação ao primeiro termo, portanto podem ser desprezados. E a equação (2.13) pode ser substituída por:

$$\nabla_\alpha^2(\Psi_e \Psi_n) \approx \Psi_e \nabla_\alpha^2(\Psi_n) \quad (2.15)$$

Substituindo a aproximação feita na equação (2.15) na equação Schrodinger (2.12), obtemos:

$$-\frac{\hbar^2}{2} \Psi_e \sum_\alpha \frac{1}{m_\alpha} \nabla_\alpha^2(\Psi_n) + (V_n + E_e)(\Psi_e \Psi_n) = E(\Psi_e \Psi_n) \quad (2.16)$$

$V_n + E_e$ é denominada como energia efetiva U . Portanto:

$$-\frac{\hbar^2}{2} \Psi_e \sum_\alpha \frac{1}{m_\alpha} \nabla_\alpha^2(\Psi_n) + U(\Psi_e \Psi_n) = E(\Psi_e \Psi_n) \quad (2.17)$$

Dividindo a equação (2.17) por Ψ_e , finalmente obtemos a equação de Schroedinger nuclear desacoplada da parte eletrônica:

$$-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 (\Psi_n) + U \Psi_n = E \Psi_n \quad (2.18)$$

Onde podemos denotar o Hamiltoniano nuclear \hat{H}_n como:

$$\hat{H}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + U \quad (2.19)$$

Sendo que o Hamiltoniano nuclear \hat{H}_n descreve o movimento dos núcleos sob um potencial efetivo U . As soluções da equação de Schroedinger nuclear desacoplada descreve as vibrações, rotações e translações moleculares.

Portanto a aproximação Born-Oppenheimer nos permite chegar a duas equações independentes. Sendo uma para a configuração nuclear (equação 2.20) e outra para a configuração eletrônica (equação 2.21).

$$\hat{H}_n \Psi_n = E \Psi_n \quad (2.20)$$

$$(\hat{H}_e + V_n) \Psi_e = U \Psi_e \quad (2.21)$$

2.2 Estados

Como todo bom começo de estudo em física, vamos analisar casos que consiste de um sistema mais simples para uma boa compreensão, e depois estender para casos mais complexos. O sistema estudado nessa seção será uma molécula (radical ou íon) diatômica. Na seção 2.5 vamos estender o estudo para moléculas (radicais ou íons) triatômicas, já que o foco desse trabalho é o estudo de um íon molecular triatômico (N_2O^+).

Vimos na seção anterior, que a aproximação Born-Oppenheimer nos permite realizar tratamentos matemáticos independentes para cada tipo de energia associada a função de onda da molécula. Para uma primeira aproximação, podemos considerar a energia da molécula representada pela soma de três partes, as quais são: a energia rotacional E_r , devida as dinâmicas de rotações ocorrentes na molécula; a energia vibracional E_v , relacionada aos movimentos vibracionais da molécula; e a energia eletrônica E_e , que está relacionada as configurações das nuvens eletrônicas.

$$E = E_r + E_v + E_e \quad (2.22)$$

Na figura 2.1 está representado esquematicamente os níveis de energia vibracional e rotacional em dois estados eletrônicos **A** e **B** de uma molécula. Onde temos três tipos de espectros: *espectro de rotação*, o qual transições são feitas a partir de níveis rotacionais de um nível vibracional em um estado eletrônico para outros níveis rotacionais do mesmo estado vibracional e eletrônico; *espectro de rotação-vibração*, o qual transições são feitas a partir de estados rotacionais de um estado vibracional para estados rotacionais de outro estado vibracional do mesmo estado eletrônico; *espectro eletrônico*, o qual transições são feitas a partir de estados rotacionais de diferentes estados vibracionais de um estado eletrônico para os estados rotacionais e vibracionais de outro estado eletrônico.

As três setas da figura 2.1 indicam exemplos de transições dos espectros de *rotação*, *rotação-vibração* e *eletrônico*.

Mostraremos a seguir um pouco mais a respeito dos estados rotacionais, vibracionais, eletrônicos e seus respectivos espectros de energia [8].

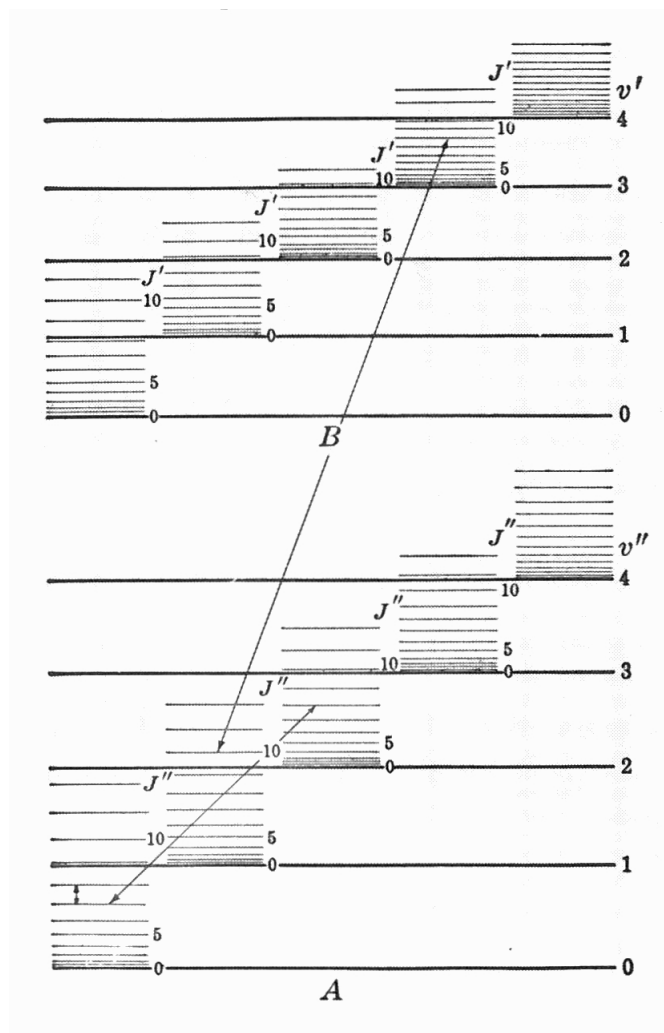


Figura 2.1: Níveis de energia vibracional e rotacional de dois estados eletrônicos A e B de uma molécula. *Figura retirada da bibliografia [8].*

2.2.1 Estados Rotacionais

Fazendo uma analogia com a mecânica clássica, podemos considerar a energia rotacional de uma molécula diatômica como sendo a energia de rotação de um rotor rígido, já que o sistema consiste de duas massas m_1 e m_2 conectadas por uma haste sem massa de comprimento r .

$$E_r = \frac{1}{2}I\omega^2 \quad (2.23)$$

Onde I é o momento de inércia sobre o eixo de rotação e ω a velocidade angular. O momento de inércia de um haltere a respeito do centro de massa é dado por:

$$I = m_1r_1^2 + m_2r_2^2 \quad (2.24)$$

Sendo r_1 e r_2 as distâncias das duas massas a partir do centro de massa.

Tomando $r = r_1 + r_2$, e a massa reduzida μ , dada por:

$$\mu = \frac{m_1m_2}{m_1 + m_2} \quad (2.25)$$

Podemos então escrever o momento de inércia como:

$$I = \mu r^2 \quad (2.26)$$

E o momento angular L desse sistema:

$$L = I\omega \quad (2.27)$$

Pelas equações 2.27 e 2.23, obtemos

$$E_r = \frac{L^2}{2I} \quad (2.28)$$

Fazendo uma conexão da mecânica clássica com a mecânica quântica, podemos resolver a equação de Schrodinger para um rotor rígido e encontrar

os níveis de energias como sendo níveis discretos. O resultado é:

$$E_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) \quad (2.29)$$

Onde J é o número quântico rotacional e pode assumir valores que pertencem ao conjunto dos números naturais. Pelas equações 2.28 e 2.29 percebemos que esse número quântico J está relacionado com a magnitude do vetor momento angular \vec{L} , pela relação

$$|\vec{L}| = \frac{h}{2\pi} \sqrt{J(J+1)} \quad (2.30)$$

Em espectroscopia molecular a energia é usualmente tratada dividida por hc , ou seja, a energia é tratada no espaço recíproco, o que nos dá medidas em cm^{-1} . Dessa forma, é escrita da seguinte maneira,

$$F(J) = \frac{E_r}{hc} = \frac{h}{8\pi^2 c I} J(J+1) \quad (2.31)$$

tomando

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c I} \quad (2.32)$$

Onde B é chamada de *constante rotacional*, que é além de um fator constante, o momento de inércia recíproco. Obtemos os níveis de energia

$$F(J) = BJ(J+1) \quad (2.33)$$

Para cada um dos valores de energia (autovalores) teremos funções características correspondentes (autofunções), sendo que os quadrados dessas autofunções serão as distribuições de probabilidades. Para o rotor rígido essas autofunções são chamadas de *harmônicos de superfície*, e são expressas da seguinte forma.

$$\psi_r = N_r P_J^{|M|}(\cos \theta) e^{iM\phi} \quad (2.34)$$

Onde ϕ é o ângulo azimutal da linha entre a massa pontual μ até a origem, em torno do eixo z ; θ é o ângulo entre a linha e o eixo z ; M é um segundo

número quântico; $P_J^{|M|}(\cos \theta)$ é a *função associada de Legendre*; e N_r é uma constante de normalização.

Para cada valor de J teremos várias funções correspondentes a diferentes valores de números quânticos magnéticos M , que toma os valores

$$M = J, (J - 1), (J - 2), \dots, -J \quad (2.35)$$

Sendo $M\hbar$ a componente do momento angular na direção de um campo magnético ou elétrico aplicado na direção z .

A distribuição de probabilidade, ou seja, a probabilidade de encontrar o sistema orientado na direção θ e ϕ é

$$\psi_r \psi_r^* = |\psi_r|^2 = N_r^2 [P_J^{|M|}(\cos \theta)]^2 \quad (2.36)$$

Vemos que na verdade a distribuição de probabilidade $\psi_r \psi_r^*$ é independente do ângulo ϕ , ou seja, a distribuição de probabilidade é rotacionalmente simétrica em torno do eixo fixo.

Até agora temos usado o modelo do rotor rígido. No entanto, é óbvio que a molécula não pode ser um rotor rigorosamente rígido porque também é capaz de realizar vibrações na direção da linha que une os dois núcleos. Portanto, um modelo para representar melhor as rotações da molécula é dado por um rotor não rígido. Isto é, um sistema rotativo que consiste em duas massas pontuais que não estão ligadas por uma barra rígida sem massa, mas por uma mola sem massa.

Sendo assim, com o aumento da rotação da molécula, haverá, em virtude da força centrífuga, um ligeiro aumento na distancia entre os núcleos, e conseqüentemente um ligeiro aumento no momento de inércia I .

Como vimos na equação 2.31, $F(J)$ é inversamente proporcional ao momento de inércia I . Então é necessário adicionar um termo de correção negativo $-DJ^2(J+1)^2$ (ou seja, considerar o segundo termo da série de $F(J)$)

nos níveis de energia $F(J)$, dessa forma, com o aumento da rotação acontece uma pequena diminuição nos níveis de energia, assim como segue abaixo.

$$F(J) = BJ(J + 1) - DJ^2(J + 1)^2 \quad (2.37)$$

Onde $DJ^2(J + 1)^2$ é a distorção centrífuga, e a constante rotacional D é sempre positiva e muito menor que B .

$$D = \frac{4B^3}{\omega^2} \quad (2.38)$$

Onde ω é a frequência de vibração em cm^{-1} , e é muito maior que B .

Para se ter uma ideia de como os estados rotacionais se comportam frente aos níveis de rotação, podemos visualizar a figura 2.2 que representa as autofunções ψ_r pelas curvas tracejadas e as distribuições de probabilidade $|\psi_r|^2$ pelas curvas solidas. Essas curvas estão representadas em diagramas polares.

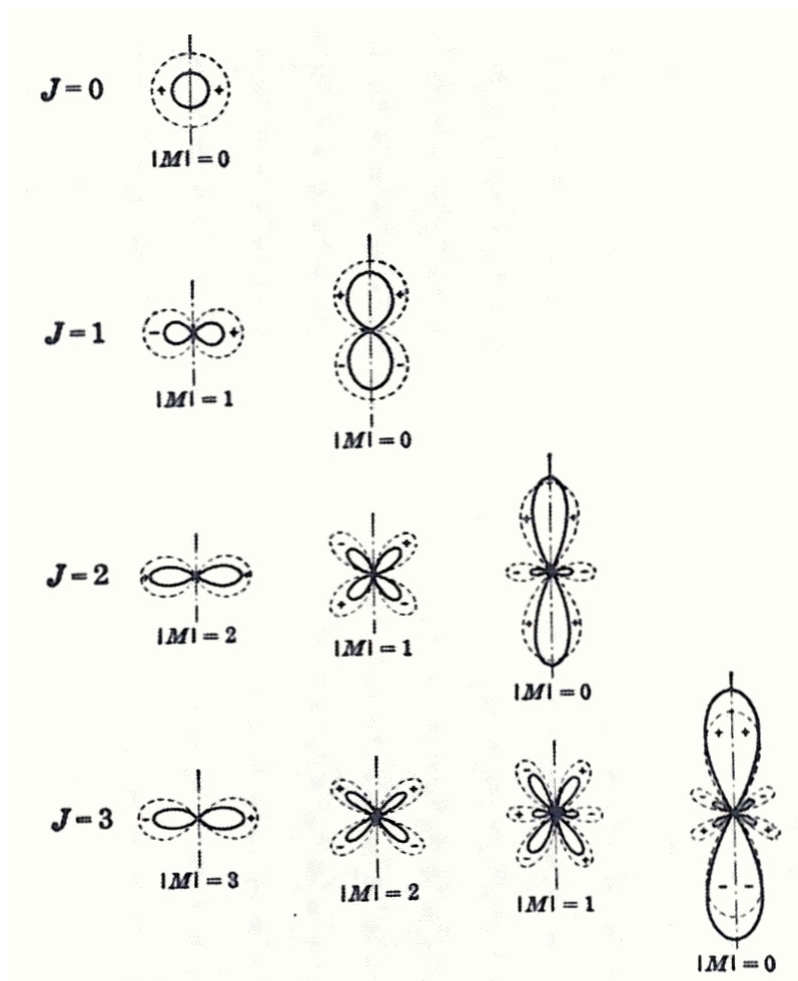


Figura 2.2: Autofunções (linhas tracejadas) e distribuições de probabilidades (linhas solidas) para os níveis de rotação $J = 0, 1, 2, 3$. *Figura retirada da bibliografia [8].*

2.2.2 Estados Vibracionais

É possível assumir que a forma de vibração em uma molécula diatômica aconteça da maneira que cada átomo se mova aproximando ou se afastando um do outro, em um movimento harmônico simples. Então, para uma primeira aproximação, as vibrações que ocorrem em uma molécula diatômica pode ser representada pelo modelo de um oscilador harmônico. Um oscilador harmônico é um sistema composto por uma massa pontual sobre a ação de uma força restauradora proporcional ao deslocamento x da massa pontual a partir do equilíbrio.

Na mecânica clássica a força restauradora é a força resultante do sistema, isto é,

$$F = -kx = m \frac{d^2x}{dt^2} \quad (2.39)$$

e a solução dessa equação diferencial é

$$x = x_0 \sin(2\pi\nu_{osc}t + \phi) \quad (2.40)$$

onde ν_{osc} é a frequência vibracional, dada por

$$\nu_{osc} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (2.41)$$

E a energia potencial dada por

$$V = \frac{1}{2}kx^2 \quad (2.42)$$

pela equação 2.41,

$$k = 4\pi^2m\nu_{osc}^2 \quad (2.43)$$

Analogamente, para uma molécula diatômica, teremos

$$V = \frac{1}{2}kx^2 = \frac{1}{2}k(r - r_e)^2 \quad (2.44)$$

sendo r_e a posição de equilíbrio e com

$$k = 4\pi^2\mu\nu_{osc}^2 \quad (2.45)$$

Fazendo a conexão com a mecânica quântica: substituindo o potencial da equação 2.44 na equação de onda de Schrodinger, encontramos os níveis de energia do oscilador harmônico

$$E_v = h\nu_{osc}\left(v + \frac{1}{2}\right) \quad (2.46)$$

onde o número quântico vibracional v pertence ao conjunto dos números naturais.

Analogamente ao tratamento feito para os níveis de energia rotacionais, também vamos tomar os níveis de energia vibracionais $G(v)$ sendo

$$G(v) = \frac{E_v}{hc} = \omega\left(v + \frac{1}{2}\right) \quad (2.47)$$

onde

$$\omega = \frac{\nu_{osc}}{c} \quad (2.48)$$

é a frequência vibracional medida em unidades de número de onda (cm^{-1}).

As autofunções ψ_v da equação de Schrodinger do oscilador harmônico podem ser representadas pelas funções ortogonais de Hermite,

$$\psi_v = N_v e^{-\frac{1}{2}\alpha x^2} H_v(\sqrt{\alpha}x) \quad (2.49)$$

onde N_v é a constante de normalização, $\alpha = \frac{4\pi^2\mu\nu_{osc}}{h} = 2\pi\frac{\sqrt{\mu k}}{h}$ e $H_v(\sqrt{\alpha}x)$ é o polinômio de Hermite de grau v .

As autofunções e as distribuições de probabilidades estão representadas na figura 2.3. Devemos notar que, mesmo no mais baixo nível de vibração, $v = 0$, a energia de vibração não é zero, mas $\frac{1}{2}\omega$. A função de onda correspondente tem uma forma de sino; ou seja, uma curva de Gauss, como dada na parte inferior da figura 2.3.

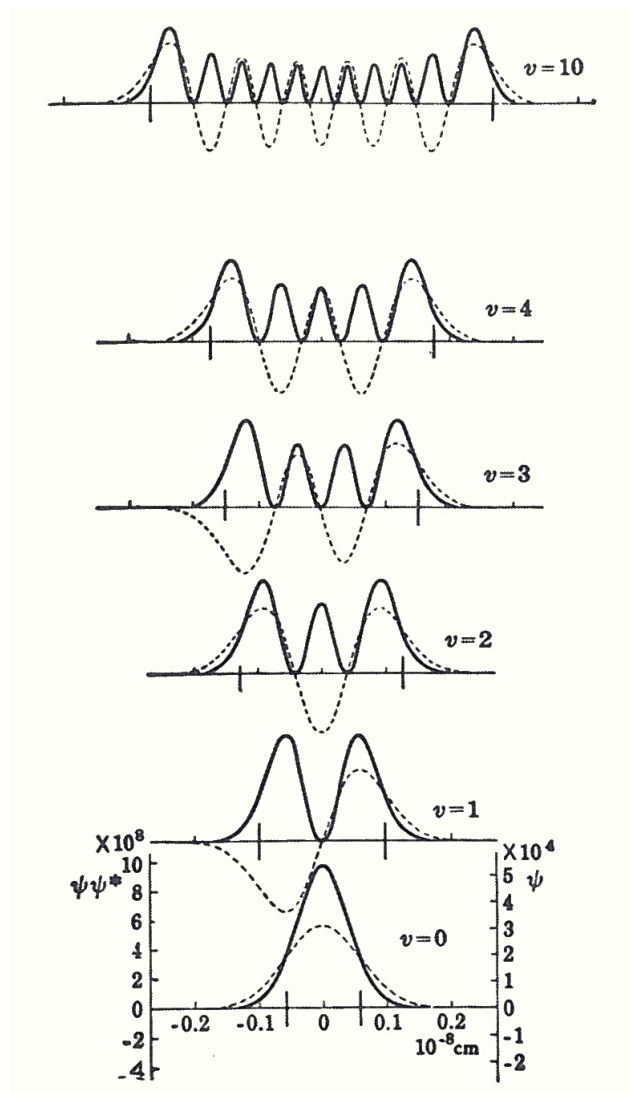


Figura 2.3: Autofunções (linhas tracejadas) e distribuições de probabilidades (linhas solidas) do oscilador harmônico para $v = 0, 1, 2, 3, 4$ e 10 . As abscissas dão os deslocamentos a partir da posição de equilíbrio. *Figura retirada da bibliografia [8].*

Na realidade, a molécula não é estritamente um oscilador harmônico, mas um oscilador anarmônico; isso significa que novamente que, assim como fizemos para os níveis de energia rotacionais, devemos inserir mais termos aos níveis de energia vibracionais $G(v)$ para que ele se comporte mais próximo a realidade.

E a função potencial que seria uma parábola (descrita pela equação 2.44), não será mais uma parábola, mas uma curva igual a da figura 2.4. Isto é, perto do mínimo a energia potencial V pode ser representado pela adição de termos cúbicos e de potência mais elevada na equação 2.44. Com a finalidade de melhorar a aproximação da função potencial, é frequentemente usada a função de Morse, que é dada por

$$V = D_e(1 - e^{-\beta(r-r_e)})^2 \quad (2.50)$$

onde D_e é a energia de dissociação, isto é, a diferença de energia entre a assíntota e o mínimo de energia potencial. E β dado por

$$\beta = \sqrt{\frac{2\pi^2 c \mu}{D_e h}} \omega_e = 1,2177 \times 10^7 \omega_e \sqrt{\frac{\mu_A}{D_e}} \quad (2.51)$$

sendo μ_A a massa reduzida em unidades de massa atômica.

A figura 2.4 mostra os níveis vibracionais observados em um estado fundamental da molécula de H_2 e uma curva de potencial. A curva com linha tracejada corresponde a função de Morse. A área a tracejada corresponde à faixa contínua de níveis de energia superiores a assíntota.

Substituindo o potencial anarmônico na equação de onda, podemos encontrar os níveis de energia vibracionais para um oscilador anarmônico, dada pela expansão em série (com dois novos termos) da equação 2.47, assim como podemos ver a seguir:

$$G(v) = \omega_e(v + \frac{1}{2}) - \omega_e x_e(v + \frac{1}{2})^2 + \omega_e y_e(v + \frac{1}{2})^3 \quad (2.52)$$

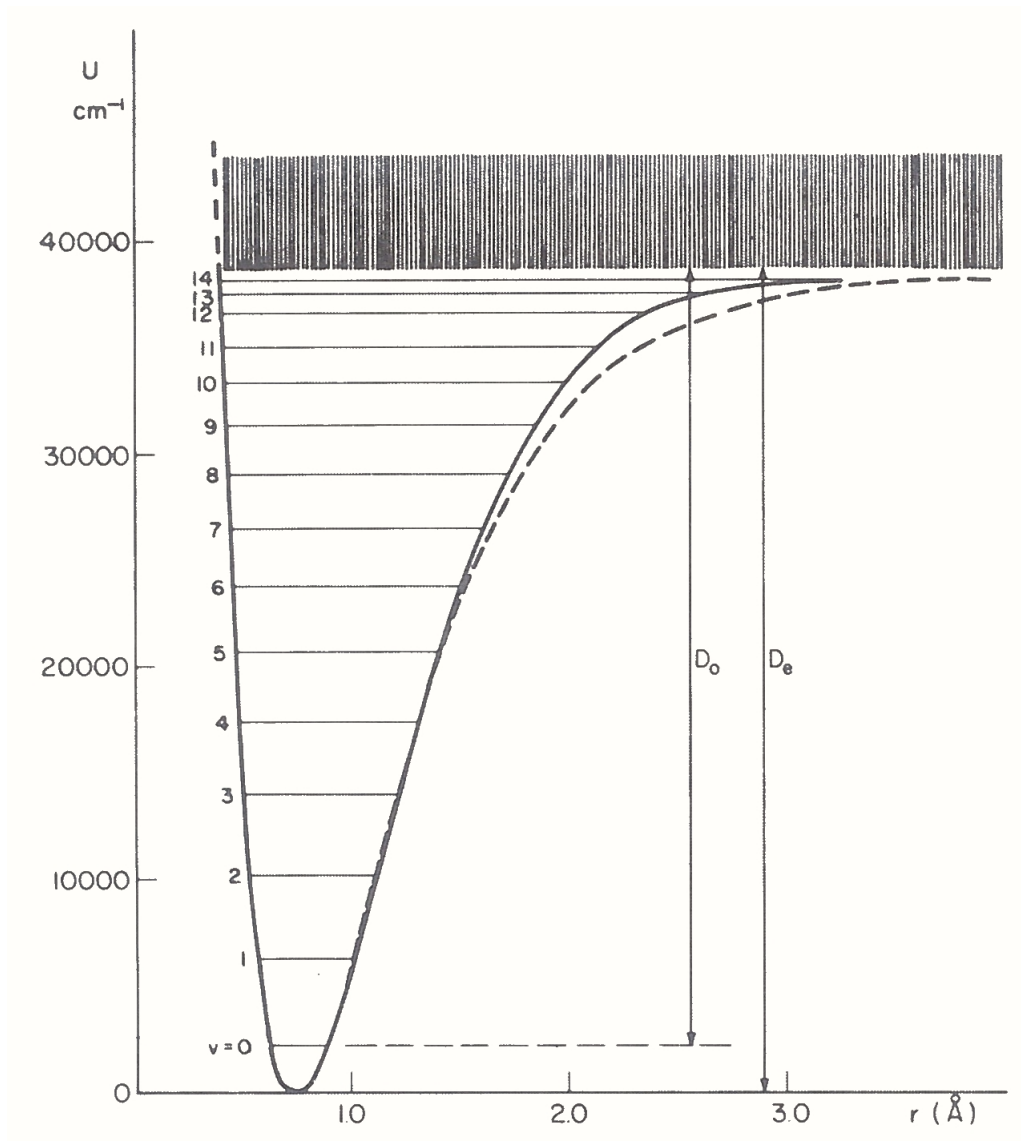


Figura 2.4: Função potencial e níveis de energia vibracionais de um oscilador anarmônico. A curva com linha tracejada corresponde a função de Morse. *Figura retirada da bibliografia [9].*

Onde ω_e está relacionado a frequência de vibração de um oscilador anarmônico (para uma amplitude infinitesimal), e as constantes $\omega_e x_e$ e $\omega_e y_e$ são em geral muito pequenas comparado com ω_e .

Se usarmos o menor nível ($v = 0$) como o ponto zero de energia, nós podemos reescrever a equação 2.52 como segue abaixo:

$$G_0(v) = \omega_0 v - \omega_0 x_0 v^2 + \omega_0 y_0 v^3 \quad (2.53)$$

onde

$$\omega_0 = \omega_e - \omega_e x_e + \frac{3}{4} \omega_e y_e + \dots \quad (2.54)$$

$$\omega_0 x_0 = \omega_e x_e - \frac{3}{2} \omega_e y_e + \dots \quad (2.55)$$

$$\omega_0 y_0 = \omega_e y_e + \dots \quad (2.56)$$

A partir da equação 2.52 é facilmente visto que a separação de níveis vibracionais suscetivos é dado por

$$\begin{aligned} \Delta G \left(v + \frac{1}{2} \right) = G(v+1) - G(v) &= (\omega_e - \omega_e x_e + \omega_e y_e + \dots) - (2\omega_e x_e \\ &\quad - 3\omega_e y_e + \dots) \left(v + \frac{1}{2} \right) + 3\omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \end{aligned} \quad (2.57)$$

Isso significa que a separação de níveis vibracionais suscetivos diminui lentamente com o aumento de v . Em geral, a rotação e vibração da molécula acontecem em zonas simultâneas, e por isso devemos considerar o efeito de interação entre esses dois movimentos. Como resultado dessa interação entre os movimentos, teremos as constantes rotacionais B_v e D_v para um nível vibracional v e as constantes B_e e D_e para a posição de equilíbrio. Quando essa interação de rotação e vibração é levada em consideração, teremos os níveis rotacionais descritos por

$$F_v(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + \dots \quad (2.58)$$

Onde o índice v se refere ao nível vibracional considerado. Sendo

$$B_v = \frac{h}{8\pi^2 c \mu} \left(\frac{1}{r^2} \right) \quad (2.59)$$

que pode ser descrito por

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \dots \quad (2.60)$$

onde α_e é uma constante pequena comparada a B_e e depende das vibrações anarmônicas, bem como de B_e e ω_e . E D_v é expressa por

$$D_v = D_e - \beta_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \dots \quad (2.61)$$

As constantes B_e e D_e são as mesmas constantes rotacionais B e D , discutidas para os estados rotacionais. Mas agora elas carregam o índice e para simbolizar que elas são constantes que dependem do estado de equilíbrio vibracional.

Em outras palavras, a energia (em termo de valores) $F(J)$ de rotação para um determinado nível de vibração, quando levada em conta a interação de rotação e vibração, já não é dada mais pela equação 2.37, mas pela equação 2.58.

2.2.3 Estados Eletrônicos

Para entendermos o comportamento dos estados eletrônicos moleculares, que por sua vez, possuem diferentes constantes rotacionais e vibracionais, devemos considerar o movimento dos elétrons ao redor dos núcleos da molécula e estudar suas energias.

Esse estudo consiste no entendimento do comportamento dos diferentes momentos angulares presentes em cada estado eletrônico. Veremos na

próxima seção que esses diferentes momentos angulares interagem entre si por diferentes casos de acoplamentos, os quais são chamados de casos de Hund.

Em um átomo o elétron é caracterizado pelos números quânticos n e l , o número quântico principal e o número quântico azimutal. Este último indica o momento angular orbital em unidades $h/2\pi$. Quanto a outros vetores de momento angular da teoria quântica, se usa \mathbf{l} como um símbolo para o momento angular orbital eletrônico e l para o número quântico correspondente; a magnitude de \mathbf{l} é

$$\sqrt{l(l+1)}\frac{h}{2\pi} \approx l\left(\frac{h}{2\pi}\right) \quad (2.62)$$

Em meio a um campo elétrico (como o que existiria entre dois núcleos) o vetor momento angular \mathbf{l} possui somente orientações em relação à direção do campo, sendo as componentes do campo $m_l h/2\pi$, onde

$$m_l = l, l-1, l-2, \dots, -l. \quad (2.63)$$

No campo elétrico a energia é dada em primeira aproximação por

$$E = C m_l^2; \quad (2.64)$$

ou seja, os estados do elétron diferindo apenas no sinal de m_l têm a mesma energia. Portanto, para distinguir estados do elétron de dado n e l e diferente $|m_l|$ utiliza no lugar de m_l o número quântico

$$\lambda = |m_l| = l, l-1, \dots, 0. \quad (2.65)$$

O orbital das funções de onda para o estado de um elétron com $\lambda = 0, 1, 2, \dots$ são chamados, *orbitais* $\sigma, \pi, \delta, \dots$ e os elétrons desses orbitais, de *elétrons* $\sigma, \pi, \delta, \dots$, em analogia com a designação correspondente para átomos, em que as letras s, p, d, \dots são usadas para denotar elétrons ou orbitais com $l = 0, 1, 2, \dots$

Orbitais moleculares com $\lambda \neq 0$ são compostos por duas funções, $m_l = +\lambda$ e $m_l = -\lambda$: eles são *duplamente degenerados*; orbitais com $\lambda = 0$ (*orbitais σ*) são compostos somente por uma função: eles são *não degenerados*.

A fim de distinguir diferentes orbitais $\sigma, \pi, \delta, \dots$ podemos usar os valores n e l dos orbitais correspondentes de um único átomo, escrevendo simbolicamente como

$$1s\sigma, 2s\sigma, 2p\sigma, 2p\pi, 3s\sigma, 3p\pi, 3d\sigma, 3d\pi, 3d\delta, \dots,$$

Com isso, podemos descrever as configurações eletrônicas dos estados eletrônicos.

Agora vamos então denotar os estados eletrônicos. Para isso, devemos lembrar que o movimento dos elétrons em um único átomo é definido sob a ação de um campo de força de simetria esférica. Já para uma molécula diatômica a simetria do campo sob o qual se redefine o movimento dos elétrons é reduzida a simetria axial sobre o eixo que une os dois núcleos.

A partir de uma previa compreensão dos momentos angulares envolvidos na molécula podemos entender a classificação dos estados eletrônicos de uma molécula. Utilizaremos letras maiúsculas como notação para tratarmos de propriedades de uma molécula e minúsculas para átomos.

Momento Angular Orbital Molecular (\mathbf{L}):

O momento angular orbital \mathbf{L} precessa em torno do eixo internuclear, mas sua componente no eixo se mantém constante com módulo $M_L(h/2\pi)$, onde M_L pode assumir somente os valores

$$M_L = L, L - 1, L - 2, \dots, -L. \quad (2.66)$$

A figura 2.5 representa a precessão de L .

Em um campo elétrico, diferente de um campo magnético, revertendo as direções de movimento de todos os elétrons teremos uma mudança de M_L

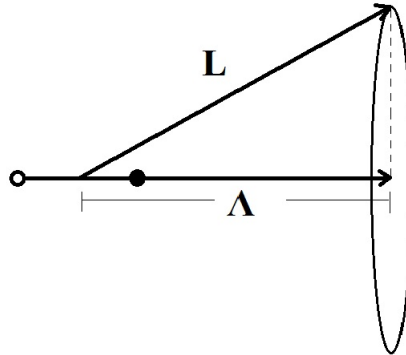


Figura 2.5: Precessão do Momento Angular Orbital \mathbf{L} em volta do eixo internuclear

para $-M_L$, mas não teremos uma mudança na energia do sistema. Portanto estados de moléculas diatômicas com mesmo $|M_L|$ são degenerados.

Quanto mais forte for o campo, mais rápida será a precessão de \mathbf{L} , que perderá seu significado como momento angular, enquanto M_L permanecerá bem definido. Portanto, os estados eletrônicos de moléculas diatômicas serão classificados pelo Λ . Sendo

$$\Lambda = |M_L| \quad (2.67)$$

A correspondência com o momento angular vetor $\mathbf{\Lambda}$ representa a componente do momento angular orbital eletrônico a longo do eixo internuclear. Onde

$$\Lambda = 0, 1, 2, \dots, L. \quad (2.68)$$

Para cada valor de L temos $L+1$ estados distintos com energias diferentes. De acordo com o valor de Λ ($\Lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$) o estado molecular correspondente é classificado como $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$. Por exemplo: se $\Lambda = 0$ o estado será denotado por Σ ; se $\Lambda = 1$ o estado será denotado por Π ; se $\Lambda = 2$ o estado será denotado por Δ ; e assim por diante.

Os estados Σ ($\Lambda = 0$) são não degenerados. Já os demais estados (Π, Δ, \dots) são duplamente degenerados pois M_L pode ter os valores $+\Lambda$ e $-\Lambda$.

Momento Angular de Spin Molecular(S):

Assim como para os átomos, os spins dos elétrons individuais formam um \mathbf{S} resultante, sendo o número quântico S correspondente inteiro se o número de elétrons na molécula for par e semi-inteiro se o número de elétrons na molécula for ímpar.

Para estados Σ ($\Lambda = 0$), S é fixo no espaço, desde que a molécula não rotacione e não exista campo magnético externo. Para $\Lambda \neq 0$ (estados Π, Δ, \dots), existe um campo magnético interno na direção do eixo internuclear devido ao movimento orbital dos elétrons. Esse campo causa a precessão de \mathbf{S} em torno do eixo com uma componente constante $M_S(h/2\pi)$. Para moléculas, M_S é denotado por Σ (esse número quântico Σ não deve ser confundido com o Σ usado para estados com $\Lambda = 0$, porque apesar de usarem o mesmo símbolo, expressam coisas diferentes). Os valores permitidos de Σ pela teoria quântica são

$$\Sigma = S, S - 1, S - 2, \dots, -S. \quad (2.69)$$

ou seja, temos $2S+1$ valores são possíveis para Σ .

Momento Angular Total Eletrônico (Ω):

O momento angular total molecular sobre o eixo intranuclear se torna presente devido a interação do momento angular de spin S com o campo magnético produzido por Λ , sendo denotado por Ω e obtido pela adição de Λ e Σ ,

$$\Omega = \Lambda + \Sigma. \quad (2.70)$$

Para um estado que possua Λ diferente de zero, temos $2S + 1$ valores para

a soma $\Lambda + \Sigma$, que correspondem a diferentes energias do estado molecular. Desta forma, $2S + 1$ representa a multiplicidade do estado. Para estados eletrônicos com $\Lambda = 0$, não existe campo magnético na direção do eixo intranuclear e o spin eletrônico não altera a dupla degenerescência desses estados.

Cada componente é duplamente degenerada mesmo quando $\Omega = 0$ (sendo $\Lambda \neq 0$). Entretanto, quando $\Omega = 0$ temos que a degenerescência existe somente em primeira aproximação, assim observa-se um pequeno desdobramento que dá origem a dois estados.

Tomando com exemplo um estado Δ , a notação utilizada para um estado molecular eletrônico é a seguinte:

$$^{2S+1}\Delta_{(\Lambda+\Sigma)}$$

para $S = 1$ e $\Lambda = 2$ temos

$$^3\Delta_{1,2,3}.$$

As orientações relativas dos vetores $\mathbf{\Lambda}$ e \mathbf{S} e o diagrama do nível de energia correspondente estão ilustradas na figura 2.6.

Momento Angular Total Molecular (\mathbf{J}):

Os diferentes momentos angulares de uma molécula (spin do elétron (\mathbf{S}), momento angular orbital ($\mathbf{\Lambda}$) e momento angular de rotação nuclear (\mathbf{N})) formam o momento angular total \mathbf{J} , assim como mostra a figura 2.9.

2.2.4 Acoplamento dos Movimentos Rotacional e Eletrônico

Os níveis vibracionais de uma molécula diatômica são caracterizados por certas propriedades de simetrias gerais, mostradas na subseção 2.4.1. Uma das mais importantes dessas propriedades é a *paridade*: um nível rotacional

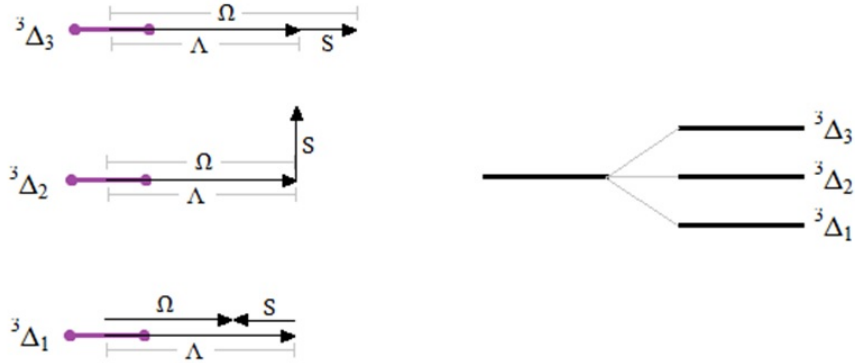


Figura 2.6: Orientações relativas dos vetores Λ e S e o diagrama do nível de energia correspondente

é chamado “positivo” (+) ou “negativo” (−) dependendo se a autofunção geral permanece inalterada ou muda de sinal para uma reflexão de todas as partículas na origem, ou seja, frente a uma inversão de coordenadas. Uma vez que a autofunção geral pode ser escrita como um produto

$$\Psi = \Psi_e \Psi_v \Psi_r, \quad (2.71)$$

a simetria geral dependerá somente da autofunção rotacional Ψ_r se as autofunções eletrônica e vibracional (Ψ_e e Ψ_v) são simétricas com relação a inversão. A função rotacional permanece inalterada ou muda de sinal frente a uma reflexão na origem, dependendo do número quântico rotacional J ser par ou ímpar (ver figura 2.2). Assim, para um estado Σ^+ os níveis de rotação para $J = 0, 1, 2, 3, \dots$ são +, −, +, −, ..., respectivamente. Por outro lado, para um estado Σ^- para qual as funções eletrônicas Ψ_e mudam de sinal frente a uma reflexão na origem as simetrias gerais são revertidas, e nós temos para $J = 0, 1, 2, 3, \dots$ as paridades −, +, −, +, ..., respectivamente. Estados eletrônicos com $\Lambda \neq 0$, isto é, estados Π, Δ, \dots são duplamente degenera-

dos por causa das duas possibilidades de orientação de Λ ao longo do eixo. Portanto, para cada valor de J existe simultaneamente um nível de rotação negativo e um positivo. Em estados múltiplos os níveis que diferem apenas pela orientação da rotação têm a mesma paridade. A figura 2.7 ilustra esquematicamente as paridades dos níveis de rotação para os tipos mais importantes de estados eletrônicos Σ e a figura 2.8 para os estados eletrônicos Π .

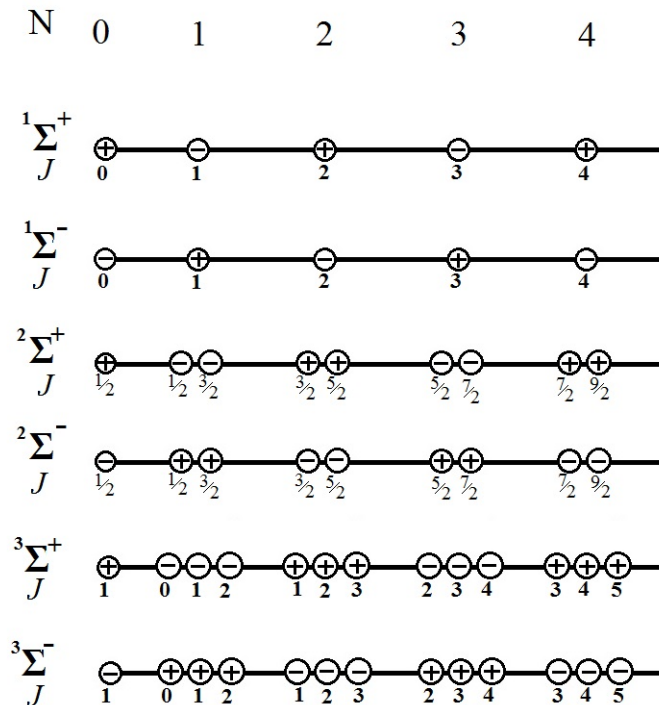


Figura 2.7: Exemplos de propriedades de simetria de níveis rotacionais em estados eletrônicos Σ .

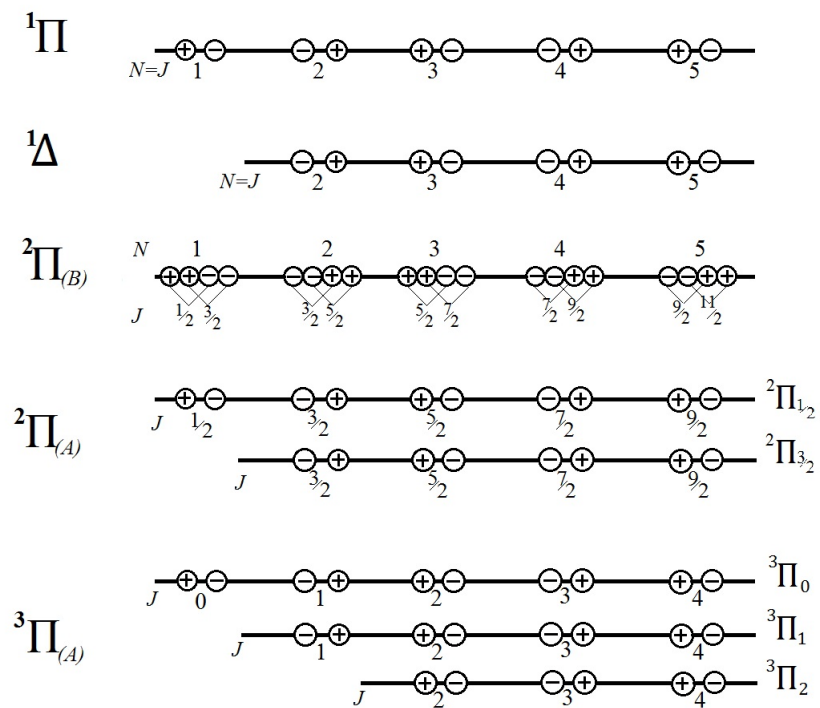


Figura 2.8: Exemplos de propriedades de simetria de níveis rotacionais em estados eletrônicos Π .

Para moléculas com núcleos idênticos (moléculas homonucleares) temos uma propriedade geral adicional, uma vez que a troca dos dois núcleos deixa o sistema inalterado, essa é outra propriedade de simetria da função de onda, onde ela é dividida em parte *simétrica* (s) e *antissimétrica* (a), como também é mostrado na subseção 2.4.1.

Com relação a energia $F_v(J)$: A presença dos elétrons na molécula implica que o momento de inércia I_A em relação ao eixo internuclear não é zero, embora seja extremamente pequeno. A grosso modo, temos um momento de inércia muito pequeno (I_A) e dois principais momentos de inércia grandes e iguais (I_B). A fórmula para um tal sistema é

$$F_v(J) = B_v J(J + 1) + (A - B)\Lambda^2, \quad (2.72)$$

onde

$$A = \frac{h}{8\pi^2 c I_A}. \quad (2.73)$$

Podemos ver que “ A ” é uma quantidade bastante grande (já que é inversamente proporcional a I_A , que é extremamente pequeno), porém, é constante para um dado estado eletrônico. Portanto, ao descrever os níveis puramente rotacionais, podemos deixar de fora o termo $A\Lambda^2$ e escrever

$$F_v(J) = B_v [J(J + 1) - \Lambda^2] \quad (2.74)$$

Muitas vezes, o termo $B_v\Lambda^2$ é incluído na expressão de energia vibracional, uma vez que é constante para um dado nível de vibração. Dessa forma, voltamos à fórmula de energia 2.58 para rotor simples com $\Lambda = 0$. A única diferença é que agora o primeiro nível de rotação não é de $J = 0$, mas $J = \Lambda$.

Acontece um acoplamento entre a rotação da molécula e o movimento orbital dos elétrons, embora muito pequeno, dá origem a uma separação da

degenerescência que surge para $\Lambda \neq 0$. Essa divisão é chamado *desdobramento tipo Λ* .

Essa separação, chamada de desdobramento tipo Λ em um nível de energia é normalmente muito pequena e é mostrada qualitativamente no diagrama à direita da figura 2.14, onde pode-se notar que há um desdobramento nos níveis, apresentando então dois subníveis $+$ e $-$.

A interação do spin do elétron com o momento angular orbital dos elétrons (chamada de acoplamento spin-órbita) faz com que surja uma nova divisão, uma separação de spin. Se, agora, introduzirmos o efeito da rotação sobre a separação de spin, podemos distinguir vários casos de acoplamento, que foram discutidas pela primeira vez por Hund e são geralmente referidos como casos de acoplamento de Hund. Consideraremos brevemente apenas três que são mais importantes a seguir.

2.3 Casos de Hund

Os diferentes momentos angulares presentes em uma molécula causam rotações resultantes de acoplamentos entre eles. Esses acoplamentos de rotações podem acontecer de varias maneiras devido a influencias de movimentos rotacionais e eletrônicos de cada molécula.

Devemos encontrar números quânticos que possam descrever os níveis rotacionais em diferentes tipos de estados eletrônicos, com energias dependendo desses números quânticos, e qual propriedade de simetria as autofunções correspondentes possuem.

Se \mathbf{S} e \mathbf{L} forem nulos, então \mathbf{N} será igual a \mathbf{J} e teremos o modelo do

rotor rígido. Para outros casos temos de distinguir os diferentes modos de acoplamento dos momentos angulares.

2.3.1 Caso (a) de Hund

No caso (a) de acoplamento de Hund o movimento eletrônico descrito por \mathbf{L} e \mathbf{S} é fortemente acoplado ao eixo internuclear e por isso o momento angular total eletrônico $\mathbf{\Omega}$ é bem definido. $\mathbf{\Omega}$ e \mathbf{N} formarão \mathbf{J} . Assim como pode ser entendido pela análise vetorial da figura 2.9. O caso (a) de Hund é uma boa aproximação quando temos a parcela de energia decorrente da interação spin-órbita bem maior que a parcela relativa a energia rotacional.

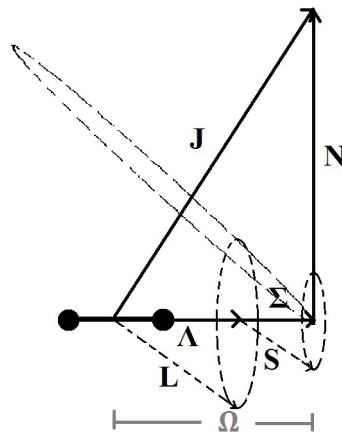


Figura 2.9: Diagrama vetorial para o Caso (a) de Hund

Nesse caso, o melhor número quântico será o J . E teremos a energia rotacional descrita por

$$F_v(J) = B_v[J(J+1) - \Lambda^2]. \quad (2.75)$$

Sendo

$$J = \Omega, \Omega + 1, \Omega + 2, \dots \quad (2.76)$$

A figura 2.10 mostra como exemplo, os níveis rotacionais de um ${}^2\Pi$ e ${}^3\Delta$.

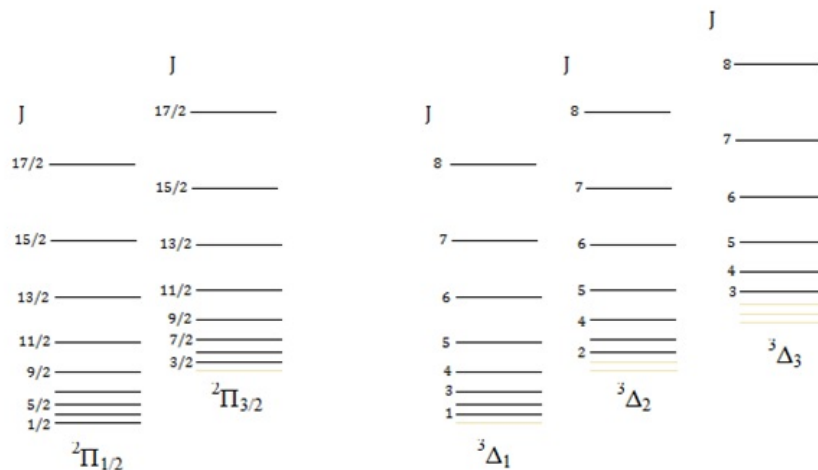


Figura 2.10: Diagrama dos menores níveis de energia rotacional dos estados ${}^2\Pi$ e ${}^3\Delta$ no caso (a) de Hund

2.3.2 Caso (b) de Hund

No caso (b) de Hund observamos a situação onde a parcela de energia decorrente da interação spin-órbita é bem menor que a parcela relativa à energia rotacional. A figura 2.11 mostra o diagrama vetorial desse caso. Quando $\Lambda = 0$, \mathbf{S} não se acopla ao eixo internuclear e Ω não é definido. Para moléculas leves, mesmo com $\Lambda \neq 0$ esse acoplamento pode ser muito fraco. Assim, $\mathbf{\Lambda}$ e \mathbf{R} formam uma resultante \mathbf{N} , que somada a \mathbf{S} , resulta em \mathbf{J} .

Nesse caso, o número quântico J será expresso por:

$$J = N + S, N + S - 1, \dots, |N - S|. \quad (2.77)$$

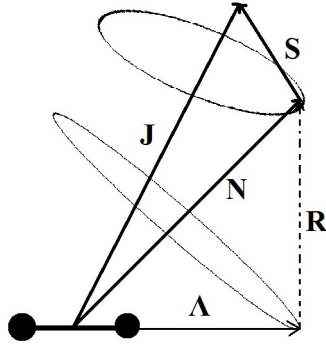


Figura 2.11: Diagrama vetorial para o Caso (b) de Hund

Onde N será o melhor número quântico a ser utilizado, que será dado por

$$N = \Lambda, \Lambda + 1, \Lambda + 2, \dots \quad (2.78)$$

A rotação molecular produz um pequeno momento magnético na direção de \mathbf{N} , que causa o acoplamento entre \mathbf{S} e \mathbf{N} , gerando, entre outras causas, uma separação dos níveis de mesmo N e diferentes J .

Para um estado ${}^2\Pi$, por exemplo, temos duas componentes de spin, o que nos dá duas equações de energia referente a essas componentes, assim como segue abaixo:

Para $J = N + \frac{1}{2}$, temos

$$F_1(N) = B_v N(N + 1) + \frac{1}{2} \lambda N. \quad (2.79)$$

Para $J = N - \frac{1}{2}$, temos

$$F_2(N) = B_v N(N + 1) - \frac{1}{2} \lambda(N + 1). \quad (2.80)$$

A figura 2.12 mostra os níveis rotacionais dos estado ${}^2\Pi$ e ${}^3\Pi$.

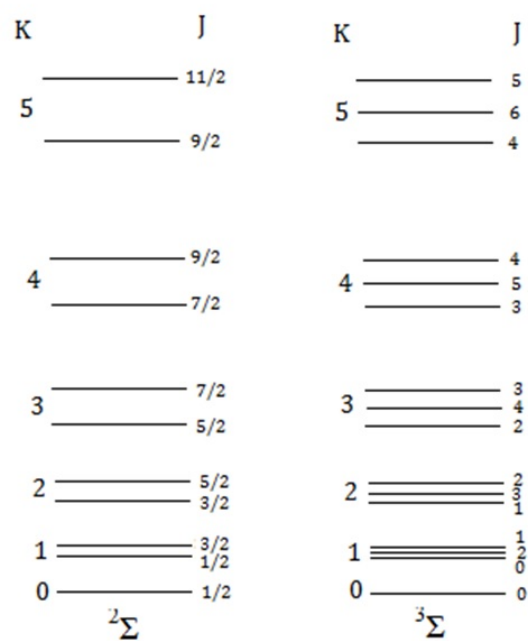


Figura 2.12: Diagrama dos menores níveis de energia rotacional dos estado ${}^2\Pi$ e ${}^3\Pi$ no caso (b) de Hund

2.3.3 Caso (c) de Hund

Em moléculas pesadas, o acoplamento entre \mathbf{L} e \mathbf{S} pode ser mais forte que a interação com o eixo internuclear. Nesse caso $\mathbf{\Lambda}$ e $\mathbf{\Sigma}$ não são definidos. E temos um \mathbf{J}_a que é dado pela soma de \mathbf{L} com \mathbf{S} , e se acopla com o eixo internuclear gerando $\mathbf{\Omega}$. Com $\mathbf{J} = \mathbf{\Omega} + \mathbf{N}$. Da mesma forma que no caso (a) de Hund, o melhor número quântico será J , e além disso, J assumirá os mesmos valores do caso (a), sendo também a energia rotacional descrita igual no caso (a). A figura 2.13 mostra o diagrama vetorial para o caso (c) de Hund.

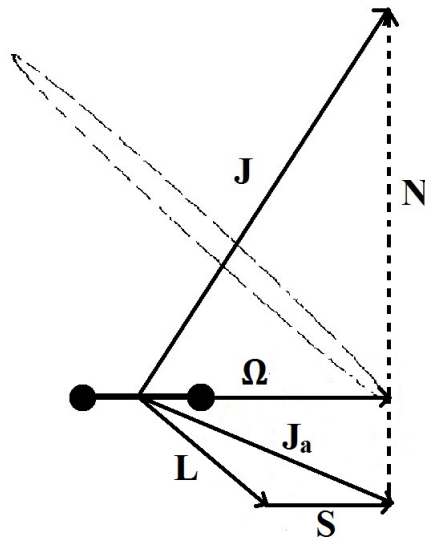


Figura 2.13: Diagrama vetorial para o Caso (c) de Hund

Os casos (a), (b) e (c) de acoplamento de Hund são os casos mais comuns no estudo da física molecular, mas claro que existem outros casos de acoplamento de Hund mais raros, mas o estudo dos demais casos fogem do objetivo dessa dissertação, já que veremos mais a frente que vamos restringir nosso

estudo nos casos (a) e (b) de acoplamento de Hund.

2.4 Regras de Seleção

Através das propriedades de simetrias das autofunções pertencentes a molécula estudada, podemos analisar as regras de seleção dada para diferentes transições eletrônicas. Logo abaixo podemos ver algumas propriedades de simetria.

2.4.1 Propriedades de Simetrias

As propriedades de simetria para uma dado estado eletrônico são designadas a partir dos movimentos rotacionais, vibracionais e eletrônicos da molécula, que são descritas pelas funções de onda de cada movimento, como também pelos seus níveis correspondentes.

Propriedades de Simetria dos Níveis Rotacionais (Paridade):

A autofunção rotacional geral, obtidas pela equação de onda, pode ser expressa da seguinte forma:

$$\Psi_r = \Theta_{J(\pm\Lambda)M}(\theta)e^{i(\pm\Lambda)\chi}e^{iM\theta}. \quad (2.81)$$

Se $\Lambda = 0$, teremos a solução simples do rotor rígido, representado pelo harmônico de superfície, assim como foi mostrado na equação 2.34. Onde cada nível J será designado intercaladamente por + e -.

Se $\Lambda \neq 0$, temos as seguintes soluções linearmente independentes:

$$\Psi_r^+ = \Theta_{J\Lambda M}(\theta)e^{i\Lambda\chi}e^{iM\theta} + \Theta_{J(-\Lambda)M}(\theta)e^{-i\Lambda\chi}e^{iM\theta} \quad (2.82)$$

$$\Psi_r^- = \Theta_{J\Lambda M}(\theta)e^{i\Lambda\chi}e^{iM\theta} - \Theta_{J(-\Lambda)M}(\theta)e^{-i\Lambda\chi}e^{iM\theta}, \quad (2.83)$$

onde as autofunções Ψ_r^+ e Ψ_r^- nos darão, respectivamente, dois subníveis + e - em cada nível J.

A figura 2.14 nos mostra como exemplo os níveis para o rotor rígido ($\Lambda = 0$) a esquerda e para $\Lambda = 1$ a direita:

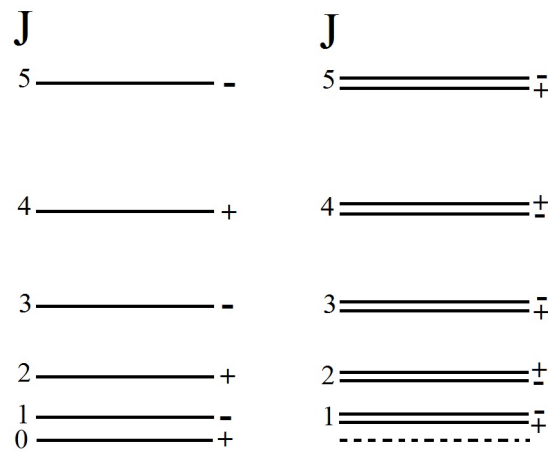


Figura 2.14: Propriedade de Simetria dos Níveis do Rotor Rígido (à esquerda) e Não Rígido com $\Lambda = 1$ (à direita).

Propriedades de Simetria s, a:

Para uma molécula diatômica com núcleos atômicos iguais (homonuclear), denotamos a função de onda total da molécula como simétrica, simbolizado por **s**, se não existir mudanças no sinal da função de onda ao considerar uma troca de núcleos entre os átomos da molécula, e antissimétrica, simbolizada por **a**, caso contrario.

Propriedade de Simetria Gerade (g) e Ungerade (u):

As simetrias Gerade (*do alemão, par*) e Ungerade (*do alemão, ímpar*), respectivamente simbolizadas por \mathbf{g} e \mathbf{u} , estão relacionadas ao comportamento simétrico da função de onda eletrônica frente a inversão de coordenadas dos elétrons.

Caso frente a uma inversão de coordenadas, a auto função eletrônica Ψ_e se torne $+\Psi_e$, o estado é dito gerade (\mathbf{g}), e caso se torne $-\Psi_e$, é dito ungerade (\mathbf{u}).

Propriedades de Simetria de Kroning:

Também relacionada ao comportamento da função de onda eletrônica, a simetria de Kroning, também conhecida como paridade de Kroning, está definida unicamente para os estados Σ , ou seja, estados que possuem $\Lambda = 0$. A paridade de Kroning é definida quando Ψ_e passa por uma inversão, sendo essa inversão definida do seguinte modo:

Inversão: uma rotação de 180° da molécula em torno de um eixo perpendicular ao eixo internuclear, seguido por uma reflexão a um plano perpendicular a este eixo de rotação e passando através do eixo internuclear.

Se Ψ_e muda de sinal, o estado é denotado por Σ^- , e caso Ψ_e não mude de sinal frente a inversão, o estado é denotado por Σ^+ .

2.4.2 Notação de Um Estado Eletrônico

Para designar um estado eletrônico, ele deve levar informações correspondente ao mesmo, tais como Λ , multiplicidade $(2S + 1)$, paridade de Kroning (caso $\Lambda = 0$) e simetria gerade ou ungerade (para moléculas homonucleares). Abaixo podemos ver um esboço de como deve ser denotado um estado eletrônico:

$${}^{2S+1}\Lambda_{\Omega}|_{g,u}^{\pm} \quad (2.84)$$

Além disso, os estados são designados por uma letra maiúscula do alfabeto segundo uma ordem crescente de energia, ou seja, o estado que indicado com a letra A é o primeiro estado eletrônico excitado em energia, B é o segundo, assim sucessivamente, sendo que o estado eletrônico fundamental é designado pela letra X.

Por exemplo, se o estado contiver as seguintes características: $\Lambda = 0$, $S = \frac{1}{2}$, paridade Krongerade e trata-se do primeiro estado excitado em energia, ele será denotado por $A^2\Sigma_g^+$.

2.4.3 Regras Gerais de Seleção

As regras de seleção determinam as transições possíveis de níveis e subníveis eletrônicos. Conhecendo as regras de seleção pertencente a cada caso estudado, os números quânticos e propriedades de simetria dos vários níveis de energia de uma molécula podem ser determinados a partir da observação de espectros de banda. Contudo, devemos distinguir entre regras de seleção que se mantêm de maneira geral, independente do caso de acoplamento para que os estado eletrônico considerado pertence e aquelas que são apenas para um determinado caso de acoplamento. As regras gerais são elas:

Regra de seleção para o número quântico de momento angular total J :

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad (2.85)$$

Com restrição de que não é permitido $\Delta J = J_{final} - J_{inicial} = 0 - 0$.

Sendo $\Delta J = 0, \pm 1$ correspondentes as ramas principais do espectro analisado, $\Delta J = -1$ para rama P, $\Delta J = 0$ para rama Q e $\Delta J = +1$ para rama R.

Regra de seleção para os termos positivos e negativos dos níveis

$$+ \leftrightarrow -, + \leftrightarrow +, - \leftrightarrow -. \quad (2.86)$$

Regra de seleção para moléculas homonucleares:

Termos simétricos combinam somente com termos simétricos e antisimétricos somente com antissimétricos,

$$s \leftrightarrow s, a \leftrightarrow a, s \leftrightarrow a. \quad (2.87)$$

Regra de seleção para moléculas núcleos de cargas iguais:

Estados eletrônicos gerade (g) combinam apenas com estados eletrônicos (u),

$$g \leftrightarrow u, g \leftrightarrow g, u \leftrightarrow u, \quad (2.88)$$

por exemplo, um estado Σ_g pode combinar com um Σ_u , mas não pode combinar com um outro Σ_g .

2.4.4 Regras de seleção validas no caso (a) ou (b) de Hund

No caso (a) e (b) de Hund o número quântico Λ é definido e tem a regra $\Lambda = 0, \pm 1$. Isso significa que as transições só podem ocorrer da seguinte maneira:

$$\Sigma - \Sigma, \Sigma - \Pi, \Pi - \Pi, \Pi - \Delta, \dots \quad (2.89)$$

Estados Σ^+ não combinam com Σ^-

$$\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^-, \Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-, \Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^-. \quad (2.90)$$

O spin resultante S é definido e correspondendo ao número quântico, com a regra de seleção

$$\Delta S = 0, \quad (2.91)$$

Isso significa que somente estados de mesma multiplicidade se combinem.

2.4.5 Regras de seleção validas somente no caso (a) de Hund

O número quântico Σ da componente de spin no eixo intranuclear é definido. E tem a seguinte regra:

$$\Delta\Sigma = 0. \quad (2.92)$$

Isto significa que em uma transição eletrônica a componente do spin ao longo do eixo intranuclear não se altera, por exemplo, as transições permitidas serão ${}^2\Sigma_{\frac{1}{2}} - {}^2\Sigma_{\frac{1}{2}}, {}^2\Sigma_{\frac{3}{2}} - {}^2\Sigma_{\frac{3}{2}}, {}^2\Sigma_{\frac{1}{2}} - {}^2\Delta_{\frac{1}{2}}, \dots$

O número quântico Ω de momento angular eletrônico total tem a seguinte regra:

$$\Delta\Omega = 0, \pm 1 \quad (2.93)$$

Mas essa regra não impõe restrição alguma quanto a seleção (no caso (a)).

2.4.6 Regras de seleção validas somente no caso (b) de Hund

O número quântico K de momento angular (além do spin) é definido e

$$\Delta K = 0, \pm 1, \quad (2.94)$$

Com a restrição de $\Delta K = 0$ proibido para as transições $\Sigma - \Sigma$.

Com base em todas essas regras de seleção descritas nos tópicos acima, é possível determinar inúmeras transições eletrônicas permitidas, mas como o foco dessa dissertação é o estudo da transição eletrônica $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$, no capítulo 4 falaremos mais sobre a transição permitida ${}^2\Sigma^+ - {}^2\Pi$.

2.5 Radicais e Ions Triatômicos Lineares

Estudamos até o momento radicais ou íons moleculares diatômicos, baseado em grande parte nas bibliografias [8] e [9] escritas por Gerhard Herzberg. Agora vamos então estender os conceitos utilizados na física molecular diatômica para física molecular de radicais e íons triatômicos lineares, tomando como texto base para o estudo as bibliografias [8] e [10].

Em moléculas triatômicas lineares a principal mudança será o acréscimo de vibrações em diferentes eixos sob as quais uma molécula diatômica não estava submetida. Essas vibrações acarretará em interações com os movimentos rotacionais e eletrônicos da molécula, sendo então necessário alguns ajustes nos resultados obtidos até aqui.

2.5.1 Vibrações

As vibrações presente em uma molécula triatômica linear tem amplitudes de oscilações pequenas, e esses movimentos vibracionais podem ser descritos pela superposição que chamamos de *vibrações normais*, as quais tem frequências características determinada pelas constantes força na molécula.

Uma molécula triatômica linear do tipo XY_2 possui três tipos de vibrações normais, as quais estão representadas pelo diagrama vetorial na figura 2.15. As vibrações designadas v_1 e v_3 são estritamente vibrações que acontecem ao longo da linha do eixo internuclear, e v_2 , uma vibração de flexão, a qual o núcleo oscila perpendicularmente ao eixo internuclear. Esta vibração possui dois graus de liberdade; isto é, dupla degenerescência porque ela ocorre no plano da pagina ou em um plano perpendicular a página ou, em qual-

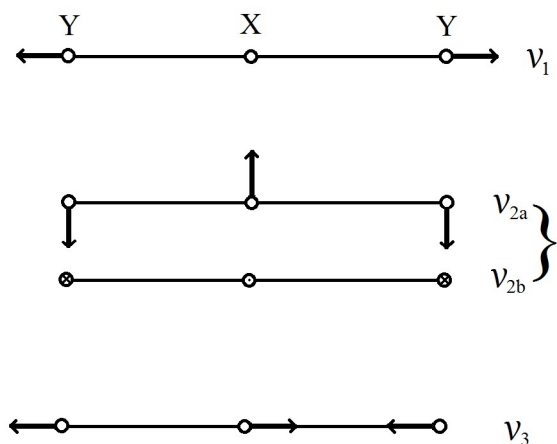


Figura 2.15: Vibrações normais de uma molécula linear XY_2 . *Figura retirada da bibliografia [8].*

quer outro plano que passa pelo eixo internuclear. Todas essas vibrações em vários planos podem ser representadas pela superposição de vibrações em dois planos perpendiculares.

As vibrações v_1 e v_3 em uma molécula linear simétrica XY_2 tem diferentes simetrias. A primeira é totalmente simétrica; isto é, ela permanece inalterada frente a qualquer operação de simetria, deixando a molécula inalterada; o tipo de simetria de v_1 é representado por Σ_g^+ . A vibração de alongamento v_3 é antissimétrica com respeito ao centro de simetria, e esse tipo de simetria é representado por Σ_u^+ . A vibração de flexão v_2 é duplamente degenerada e tem simetria representada por Π_u . Em analogia a notação usada para orbitais eletrônicos e estados eletrônicos nós usamos letras minúsculas para vibrações normais individuais, por exemplo, $v_1(\sigma_g^+)$, $v_2(\pi_u)$, $v_3(\sigma_u^+)$ e letras maiúsculas para o estado vibracional resultante (por exemplo, quando v_1 e v_3 são individualmente excitados o estado vibracional é um estado Σ_u^+).

Em primeira aproximação, os níveis de energia vibracional são como gru-

pos de osciladores harmônicos independentes, e a energia vibracional (em termo de valores) podem ser expressos por

$$G(v_1, v_2, v_3) = \sum_i \omega_i \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right), \quad (2.95)$$

que corresponde a equação 2.47 para moléculas diatômicas, onde ω_i é a frequência de vibracional (em cm^{-1}) da vibração normal v_i , onde v_i corresponde ao número quântico vibracional, e d_i vale 1 ou 2 dependendo se a vibração é não degenerada ou duplamente degenerada.

Se quisermos levar em conta a interação das vibrações e da sua anarmonicidade, nós devemos considerar mais uma ordem de aproximação. Então nossa energia vibracional $G(v_1, v_2, v_3)$, correspondendo a equação 2.52 para moléculas diatômicas, se torna:

$$G(v_1, v_2, v_3) = \sum_i \omega_i \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) + \sum_i \sum_{k \geq i} x_{ik} \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) \left(v_k + \frac{d_k}{2} \right) + \dots + \sum_i \sum_{k \geq i} g_{ik} l_i l_k, \quad (2.96)$$

onde x_{ik} e g_{ik} são constantes anarmônicas, e o último termo se aplica apenas para vibrações degeneradas e surge porque essas vibrações degeneradas possuem um momento angular dado por $l_i h / 2\pi$, onde

$$l_i = v_i, v_i - 2, \dots, \xi, \quad (2.97)$$

com $\xi = 1$ ou 0 .

Um momento angular pode surgir devido a uma vibração degenerada e é facilmente visto classicamente se as duas componentes vibracionais de v_2 são simultaneamente excitadas com a mesma amplitude mas com diferença de fase de 90° . Como resultado cada núcleo da molécula sofre um movimento rotacional sobre o eixo internuclear em um plano perpendicular ao eixo; todos os núcleos se movem no mesmo sentido, isto é, surge um momento angular sobre o eixo internuclear.

Deve ser mencionado que a equação 2.96 não dá uma representação completa dos níveis de vibração quando dois níveis de um mesmo tipo de simetria estão muito próximas. Nesse caso surgem perturbações (pequenos deslocamentos destes níveis) que não são representados pela 2.96. O primeiro exemplo dessa perturbação foi reconhecido por Fermi em uma molécula de CO_2 (onde $v_1 \approx 2v_2$) e por isso essas perturbações são conhecidas como *resonâncias de Fermi*.

2.5.2 Interação de Rotação com Vibração

O movimento rotacional de uma molécula triatômica linear é essencialmente igual ao movimento estudado para moléculas diatômicas, contanto que os níveis vibracionais sejam não degenerados; isto é, a energia vibracional dada pela equação 2.58, onde agora o índice v corresponde ao conjunto de números quânticos v_1, v_2, v_3 . A constante rotacional é dada por

$$B_v = B_e - \sum \alpha_i \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) + \dots, \quad (2.98)$$

que é análoga a equação 2.60, onde $d_i = 1$ ou 2 para níveis não degenerados e duplamente degenerados, respectivamente. E α_i são as constantes rotacionais.

Para níveis vibracionais degenerados do tipo Π, Δ, Φ, \dots temos seguinte fórmula de energia rotacional, análoga a equação 2.74, a qual Λ é trocado por l_i ,

$$F_v(J) = B_v[J(J+1) - l_i^2]. \quad (2.99)$$

Particularmente para os níveis vibracionais Π o número quântico de momento angular l_i nos dá uma separação da degenerescência, que é chamado de *desdobramento tipo l*, análogo ao *desdobramento tipo Λ* .

A magnitude do *desdobramento tipo l* e dada por

$$\Delta v = q_i J(J + 1), \quad (2.100)$$

onde a separação constante q_i calculada a partir das constantes rotacionais e vibracionais.

2.5.3 Estados Eletrônicos

Vamos agora analisar o comportamento dos estados eletrônicos em moléculas triatômicas lineares, o qual, está dividido em duas partes: estados eletrônicos não degenerados e estados eletrônicos degenerados.

Estados eletrônicos não degenerados:

Nos estados eletrônicos não degenerados a interação de vibração e movimento eletrônico é completamente similar a moléculas diatômicas. Deve ser levado em conta que o fato de ω_i e x_{ik} na equação 2.96 corresponde a função potencial do estado eletrônico considerado. A *energia de vibração-eletrônica* tem como boa aproximação simplesmente a soma da energia eletrônica com a vibracional:

$$E_{ev} = E_e + E_v, \quad (2.101)$$

que pode ser expresso por

$$T_{ev} = T_e + G(v_1, v_2, v_3). \quad (2.102)$$

Estados eletrônicos degenerados:

Em um estado eletrônico degenerado, em geral, para um nível vibracional surgem *níveis vibracionais-eletrônicos* de várias espécies; isto é, há vários níveis vibracionais-eletrônicos para uma dada combinação de estados eletrônicos e vibracionais. Na figura 2.16 estes subníveis são mostrados para

os diversos níveis vibracionais da vibração v_2 de uma molécula triatômica linear em um estado eletrônico Π_g . Os momentos angulares eletrônico e vibracional formam um resultante \mathbf{K} , o qual é chamado de *momento angular vibracional-eletrônico* e seu número quântico correspondente é dado por

$$K = |\pm \Lambda \pm l|, \quad (2.103)$$

com $K = 0, 1, 2, \dots$ correspondendo aos *estados vibracionais-eletrônicos* $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$. Na figura 2.16 deve ser notado que no valor de $K = 0$ sempre surge duas formas, e as duas correspondem a $K = |+1 - 1|$ (para $\Lambda = +1$ e $l = -1$) e $K = |-1 + 1|$ (para $\Lambda = -1$ e $l = +1$), que respectivamente nos dá os níveis vibracionais-eletrônicos Σ^+ e Σ^- .

Se nós incluirmos na equação de onda aqueles termos que são desprezados quando o produto das funções de onda $\Psi_{ev} = \Psi_e \Psi_v$ é assumido como sendo a solução, ou seja, se levarmos em conta a interação vibracional-eletrônica, os níveis v_2, l_2 na figura 2.16, mostrados a esquerda sem essa interação, serão divididos ao considerarmos a interação, e vamos obter uma distribuição de níveis vibracionais-eletrônicos (assim como é mostrado no lado direito do diagrama da figura 2.16).

Em geral, existem vários valores de momento angular vibracional l , como visto na equação 2.97 (mas nesse caso estamos considerando l apenas em função de v_2 , o que nos dá $l_2 = v_2, v_2 - 2, \dots, \xi$), com a mesma energia (quando próxima do zero), portanto, a maioria momentos angulares resultantes ocorrem em pares, exceto aqueles com $K = |v_2 + \Lambda|, K = |v_2 + \Lambda - 2|, \dots, K = |v_2 - \Lambda + 2|$; que nos dá a “repulsão” entre os membros de tais pares que implica na divisão.

Ao ser considerado esse acoplamento vibracional-eletrônico (chamado de *efeito Renner-Teller*[10]), $G(v_1, v_2, v_3)$ que agora depende apenas da vibração degenerada v_2 , é denominada como $G(v_2, K)$ e sofre algumas aproximações:

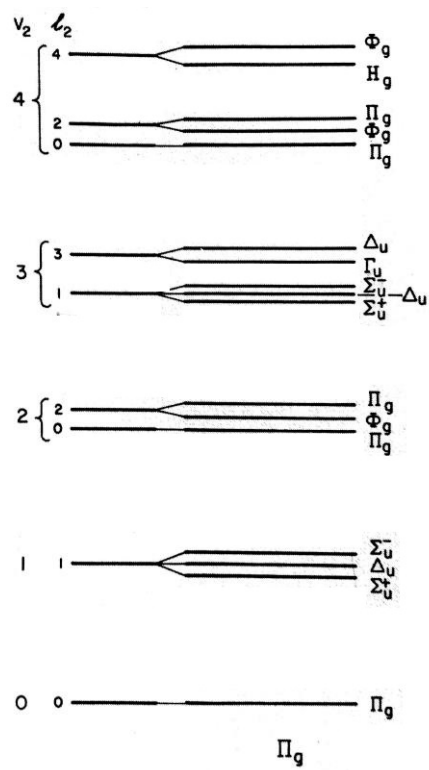


Figura 2.16: Separação do nível vibracional-eletrônico em um estado eletrônico Π_g de uma molécula XY_2 após excitação na vibração ν_2 . *Figura retirada da bibliografia [9].*

para $K = 0$ (estados vibracionais-eletrônicos Σ) e $v_2 = 1, 3, 5, \dots$

$$G^\pm(v_2, 0) = \omega_2 \sqrt{1 \pm \epsilon}(v_2 + 1); \quad (2.104)$$

para $K \neq 0$, $v_2 = K - 1$ (menores níveis vibracionais-eletrônicos do tipo Π , Δ , ...)

$$G(v_2, K) = \omega_2 [(v_2 + 1) - \frac{1}{8}\epsilon^2 K(K + 1)] \quad (2.105)$$

e para $K \neq 0$, $v_2 > K - 1$ (estados vibracionais-eletrônicos do tipo Π , Δ , ... ocorrendo em pares)

$$G^\pm(v_2, K) = \omega_2 (1 - \frac{1}{8}\epsilon^2)(v_2 + 1) \pm \frac{1}{2}\omega_2 \epsilon \sqrt{(v_2 + 1)^2 K^2}, \quad (2.106)$$

onde ϵ é denominado *parâmetro de Renner*.

O efeito da interação vibração-eletrônica é mais complicado em estados dubletos, porém com resultados semelhantes.

As regras de seleção para selecionar transições eletrônicas permitidas em moléculas triatômicas lineares (não degeneradas ou degeneradas) são as mesmas regras já discutidas para moléculas diatômicas na seção 2.4.

Na seção 2.7 trataremos especificamente sobre a transição eletrônica ${}^2\Sigma^+ - {}^2\Pi$ e no capítulo 4 analisaremos algumas transições de bandas vibracionais $(\Delta v_1, \Delta v_2, \Delta v_3)$ dentro dessa transição eletrônica da molécula triatômica linear N_2O^+ .

2.6 A Molécula N_2O^+

A molécula N_2O^+ é encontrada na camada atmosférica superior e é uma substância intermediária nas reações íon-moléculas entre cations de oxigênio O^+ e moléculas de nitrogênio N_2 para produzir NO^+ e átomos de nitrogênio N [26]. A molécula N_2O^+ possui uma geometria triatômica linear, assim como mostrada na figura 2.17.

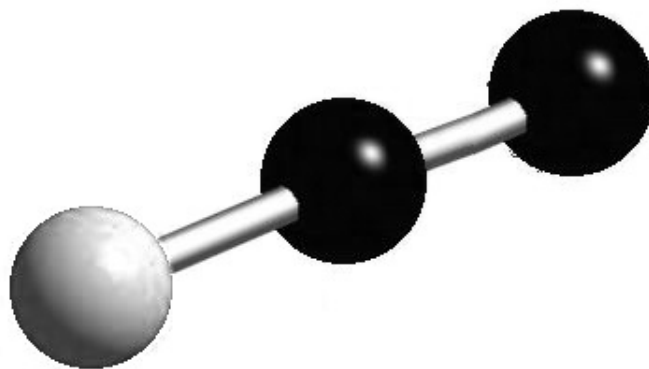


Figura 2.17: Geometria triatômica linear da molécula N_2O^+ .

Assim como os radicais NCO , BO_2 , CS_2^+ e CO_2^+ , este cátion possui 21 elétrons, com 15 elétrons de valência e estado fundamental eletrônico $X^2\Pi$ [11].

2.7 Transição Eletrônica $A^2 \Sigma^+ - X^2 \Pi$

Radicais poliatômicos lineares que têm um estado fundamental eletrônico Π esperam-se mostrar uma peculiaridade em seus espectros de infravermelho, não mostrado por moléculas estáveis: uma vez por causa da interação *vibracional-eletrônica*, o estado em que a vibração de flexão, isoladamente, é excitada será dividido em três subníveis Σ^+ , Δ , Σ^- (ver figura 2.16), a banda infravermelha correspondente a esta vibração de flexão será dividida em três sub-bandas, uma vez que todos os três subníveis podem combinar com o estado fundamental Π . Esta separação depende do valor do parâmetro Renner ϵ e pode ser bastante grande, da ordem de 100 cm^{-1} [8].

Adotando a notação para transições de bandas vibracionais ($\Delta v_1, \Delta v_2, \Delta v_3$) como $v'_1 v'_2 v'_3 - v''_1 v''_2 v''_3$. Para a transição de estados dubletos, mais especificamente para transição $^2\Sigma - ^2\Pi$, assim como para transições de singletos, a banda $000 - 000$ tem a mesma estrutura que em moléculas diatômicas.

Um grande número de exemplos da transição $^2\Sigma - ^2\Pi$ são observadas em moléculas, como por exemplo, NCO , N_3 , BO_2 , CS_2^+ e CNC [8]. Em cada caso, as bandas $010 - 010$ foram encontrados constituídas de três componentes de bandas bastante espaçados, que correspondem aos três sub-níveis *vibracional-eletrônica* do nível vibracional $v_2 = 1$ do estado fundamental. Na figura 2.18, por exemplo, parte do espectro de absorção de NCO mostra as três componentes de banda de $010 - 010$ da transição eletrônica $^2\Sigma - ^2\Pi$.

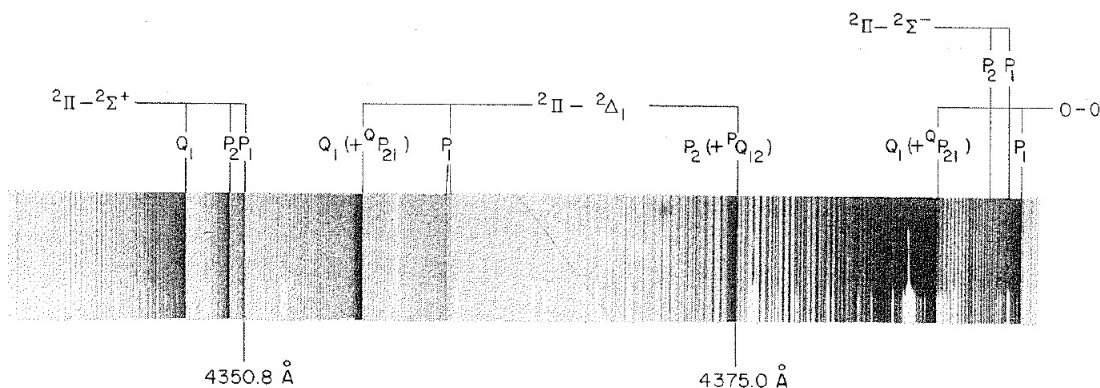


Figura 2.18: Espectro de absorção de NCO mostrando três componentes da banda 010–010 da transição eletrônica ${}^2\Sigma - {}^2\Pi$. *Figura retirada da bibliografia [9].*

Transição ${}^2\Sigma - {}^2\Pi_{(b)}$:

Quanto aos casos de Hund: ${}^2\Sigma$ pertence sempre ao caso (b) de Hund e ${}^2\Pi$ pode pertencer tanto ao caso (a) (${}^2\Pi_{(a)}$) como também ao caso (b) de Hund (${}^2\Pi_{(b)}$), ou a um caso intermediário entre (a) e (b).

Quando o estado eletrônico ${}^2\Pi$ pertence ao caso (b) de Hund (${}^2\Pi_{(b)}$). Tendo em vista que, se a separação dubleto em ambos os estados é muito pequena, as componentes do dubleto não podem ser separadas no espectro.

Quanto as ramas: Temos três ramas chamadas de *ramas principais*, correspondendo a três valores de $\Delta N = 0, \pm 1$, sendo respectivamente denominadas ramas P, Q e R , com Q sendo a mais intensa. Para uma separação do dubleto um pouco maior, cada rama se divide em duas componentes, sendo elas P_1, P_2, Q_1, Q_2, R_1 e R_2 , assim como podemos ver na figura 2.19:

A figura 2.19 representa os níveis de energia para uma banda $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$. Os níveis estão desenhados somente para valores de N entre 11 e 15. No estado de baixo temos dois níveis para cada J e N , que é originado pelo desdobramento tipo Λ .

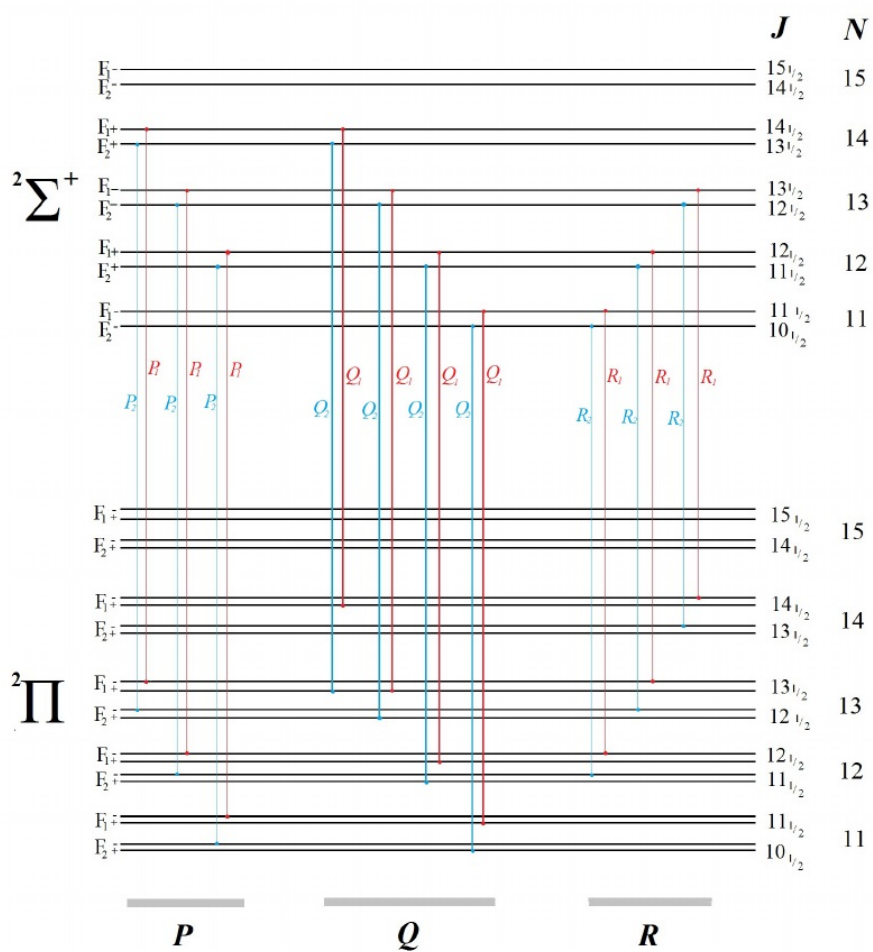


Figura 2.19: Ramas P , Q e R da transição eletrônica $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_{(B)}$. [9].

Além das ramas principais, temos também quatro ramas chamadas de *ramas satélites* (também chamadas de ramas secundárias), para $\Delta J \neq \Delta N$, as quais são ${}^R Q_{21}$, ${}^Q R_{12}$, ${}^Q P_{21}$ e ${}^P Q_{12}$. Elas têm a mesma forma das 6 ramas principais, e, para um pequeno desdobramento do estado ${}^2\Sigma$, essas linhas ficarão bem próximas das ramas principais. Essas ramas satélites são raramente observadas no caso B e não foram desenhadas na figura 2.19 para não carregar o diagrama.

Transição ${}^2\Sigma - {}^2\Pi_{(a)}$:

Quando o estado ${}^2\Pi$ pertence ao caso (a) de Hund, ou seja quando temos uma grande separação entre ${}^2\Pi_{\frac{1}{2}}$ e ${}^2\Pi_{\frac{3}{2}}$, as regras de seleção $\Delta N = 0, \pm 1$ não são aplicadas e todas as transições de acordo com as regras de seleção $\Delta J = 0, \pm 1$, e $+ \longleftrightarrow -$ são possíveis e aparecem. A figura 2.20 nos mostra como exemplo um diagrama de níveis de energia para a banda $000 {}^2\Sigma^+ - 000 {}^2\Pi_{(a)}$ da molécula de NCO [16].

Na figura 2.20 é possível notar a separação entre ${}^2\Pi_{\frac{1}{2}}$ e ${}^2\Pi_{\frac{3}{2}}$, causada pelo desdobramento tipo Λ , assim como também é mostrada além das ramas principais P_1, P_2, Q_1, Q_2, R_1 e R_2 , as ramas secundárias ${}^O P_{12}, {}^P Q_{12}, {}^Q R_{12}, {}^Q P_{21}, {}^R Q_{21}$ e ${}^S R_{21}$.

Devido o fato da molécula de NCO ser isoeletrônica com a molécula de N_2O^+ , o diagrama da figura 2.20 também será válido para N_2O^+ .

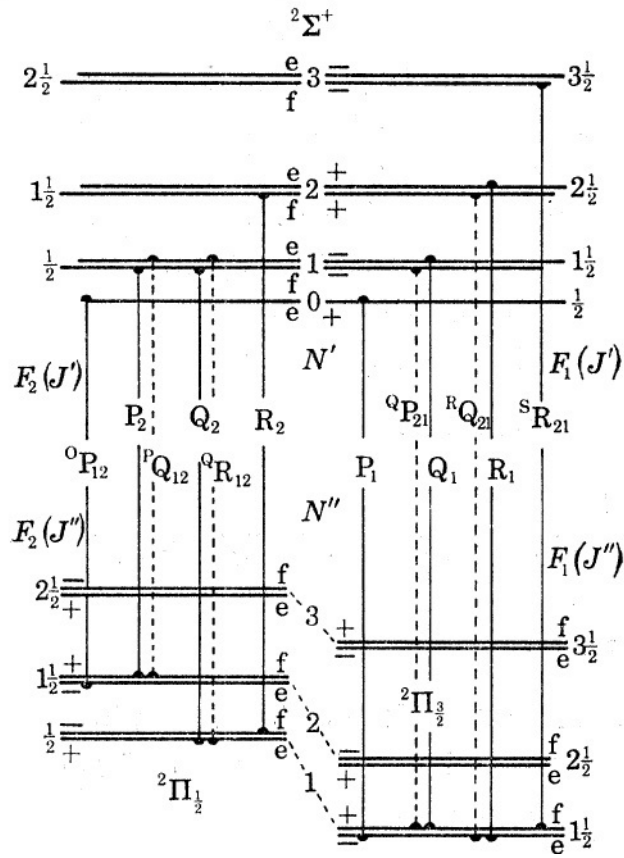


Figura 2.20: Ramas principais e secundárias da banda $000\ 2^2\Sigma^+ - 000\ 2^2\Pi_{(a)}$ da molécula de NCO . *Figura retirada da bibliografia [16].*

As expressões para a energia rotacional (em termos de valores) para o estado eletrônico excitado $A^2\Sigma^+$ são descritas por[10]:

$$F'_1(N) = B'N(N+1) - D'N^2(N+1)^2 + \frac{1}{2}\gamma'N, \quad (2.107)$$

$$F'_2(N) = B'N(N+1) - D'N^2(N+1)^2 - \frac{1}{2}\gamma'N(N+1), \quad (2.108)$$

onde F'_1 indica níveis com $J = N + \frac{1}{2}$ e F'_2 indica níveis com $J = N - \frac{1}{2}$, e o parâmetro γ' é a constante de spin-rotação.

Para o estado fundamental eletrônico $X^2\Pi_{\frac{3}{2},\frac{1}{2}}$, as fórmulas utilizadas para descrever os termos de valores de rotação [16] são dadas abaixo (com $K = |\Lambda + l| = 1$ e $P = |K + \Sigma| = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$):

$$F'' \left(J > K - \frac{1}{2} \right) = B''x - D'' \left[x^2 + \left(J + \frac{1}{2} \right) \right] \pm \frac{1}{2} \left[4(B^* - \frac{1}{2}\gamma'')^2 x + (A'' - 2B^*K)^2 \right]^{\frac{1}{2}} + \Phi(J), \quad (2.109)$$

onde $x = (J + 1/2)^2 - K^2$, γ'' é a constante de spin-rotação, e $B^* = B'' - 2D''x$. O termo $\Phi(J)$ representa a correção para o desdobramento Λ . Para o radical N_2O^+ que tem o estado fundamental $^2\Pi$ invertido, o sinal + antes da raiz quadrada refere-se aos níveis de F_2 (componente $^2\Pi_{\frac{1}{2}}$) e o sinal - para os níveis de F_1 (componente $^2\Pi_{\frac{3}{2}}$). Para o desdobramento Λ , foi usada a expressão de Mulliken e Christy [17], expressa por

$$\Phi(J) = \frac{1}{2} \left(J + \frac{1}{2} \right) \left[\left(1 \pm \frac{2-Y}{X} \right) \left(\frac{1}{2}p + q \right) \pm \frac{2}{X}q \left(J - \frac{1}{2} \right) \left(J + \frac{3}{2} \right) \right], \quad (2.110)$$

para os níveis f , em que $Y = A''/B''$ e $X = +[Y - (Y - 4) + 4(J + 1/2)^2]^{\frac{1}{2}}$. Os sinais superiores referem-se aos níveis F_2 e os sinais de baixo para os níveis F_1 . Para os níveis e a contribuição do desdobramento Λ é igual em magnitude e em sinal oposto. Os níveis e e f são rotulados de acordo com a definição dada por Kopp e Hougen [18], que está relacionada a paridade dos níveis rotacionais em relação a paridade da função de onda.

As ramas serão dadas pelas diferenças dos níveis como segue abaixo:

$${}^oP_{12} = F_2(J' = 0) - F_2^{[e]}(J'' = \frac{3}{2}) \quad (2.111)$$

$$F_2 = F_2(J' = \frac{1}{2}) - F_2^{[f]}(J'' = \frac{3}{2}) \quad (2.112)$$

$${}^P Q_{12} = F_2(J' = \frac{1}{2}) - F_2^{[f]}(J'' = \frac{3}{2}) \quad (2.113)$$

$$Q_2 = F_2(J' = \frac{1}{2}) - F_2^{[e]}(J'' = \frac{1}{2}) \quad (2.114)$$

$${}^Q R_{12} = F_2(J' = \frac{1}{2}) - F_2^{[e]}(J'' = \frac{1}{2}) \quad (2.115)$$

$$R_2 = F_2(J' = \frac{3}{2}) - F_2^{[f]}(J'' = \frac{1}{2}) \quad (2.116)$$

$$F_1 = F_1(J' = \frac{1}{2}) - F_1^{[e]}(J'' = \frac{3}{2}) \quad (2.117)$$

$${}^Q P_{21} = F_1(J' = \frac{3}{2}) - F_1^{[f]}(J'' = \frac{3}{2}) \quad (2.118)$$

$$Q_1 = F_1(J' = \frac{3}{2}) - F_1^{[f]}(J'' = \frac{3}{2}) \quad (2.119)$$

$${}^R Q_{21} = F_1(J' = \frac{5}{2}) - F_1^{[e]}(J'' = \frac{3}{2}) \quad (2.120)$$

$$R_1 = F_1(J' = \frac{5}{2}) - F_1^{[e]}(J'' = \frac{3}{2}) \quad (2.121)$$

$${}^S R_{21} = F_1(J' = \frac{7}{2}) - F_1^{[f]}(J'' = \frac{3}{2}) \quad (2.122)$$

A partir dessas fórmulas podemos determinar as ramas e constantes rotacionais para o espectro da molécula N_2O^+ , assim como é mostrado no capítulo 4.

Capítulo 3

Experimentação

Os íons moleculares N_2O^+ foram produzidos pela ionização Penning de N_2O por colisão com átomos metaestáveis de He (2^3S). Em nossa fonte, o hélio metaestável foi produzido por uma descarga *DC* (*direct current, do inglês, corrente contínua*) do tipo *corona*. O hélio excitado e óxido nitroso, num regime fluido, se misturaram criando uma zona onde ocorre ionização Penning. Dentro da câmara de reação, a pressão foi mantida a cerca de 1 *mbar* por meio de uma bomba de vácuo mecânica. A luz emitida pela fonte foi focada para a íris de entrada de um espectrômetro de transformada de Fourier BRUKER IFS120 da Université Paris-Sud, Orsay, França. O detector foi uma fotomultiplicadora (Hamamatsu 1P28) e o espectro, na gama espectral de 24 500 – 30 000 cm^{-1} , foi obtida a partir de 200 interferogramas adicionados com uma resolução apodizada de 0,08 cm^{-1} . Nas seções abaixo podemos encontrar mais detalhes sobre a ionização Penning utilizada [11] e Espectrofotômetros de Transformada de Fourier, os quais são muito utilizados dentro da espectroscopia óptica.

3.1 Ionização Penning

A ionização chamada de *ionização de Penning* (*Penning ionization*) é definida da seguinte forma [12]: Ionização que ocorre através da interação de duas ou mais espécies neutras na fase gasosa, sendo que pelo menos uma delas é internamente excitada a um estado metaestável, como um alto estado de Rydberg.

Os cátions excitados de óxido nitroso podem ser produzidos de diferentes maneiras. Ao utilizar um bombardeamento eletrônico controlado de N_2O , Horani e Leach [13] observaram uma fraca emissão de N_2O^+ , sem a interferência de outras emissões dadas por fragmentos excitados, tais como N_2 , N_2^+ e NO . Callomon e Creutzberg [2] obtiveram, sob certas condições, um espectro mais intenso a partir de um cátodo oco de uma descarga *DC* através do fluxo de N_2O . Tsuji e Maier [14] criaram N_2O excitado pela ionização Penning de N_2O por colisão com $Ne(^3P_{0,2})$ e átomos metaestáveis de $He(2^3S)$.

Neste trabalho, foram utilizados dados obtidos através da técnica de ionização Penning usando dois aparatos diferentes, um produzindo N_2O^+ a temperatura de 340 K, que resultou em um espectro denominado de *espectro quente* e outro aparato produzindo N_2O^+ a temperatura de 30 K, que resultou em um espectro denominado de *espectro frio*, que foram produzidos por Fellows e Vervloet [11], como explicado abaixo:

No primeiro aparato, na figura 3.1, hélio metaestável foi produzido por uma descarga tipo *corona DC*. Hélio excitado e óxido nitroso foram deixados a misturar, num regime de fluxo, criando uma zona onde ocorre ionização Penning. Dentro da câmara de reação, a pressão foi mantida a cerca de 1 mbar por meio de uma bomba de vácuo mecânica.

No segundo aparato, representado na figura 3.2.a, hélio metaestável su-

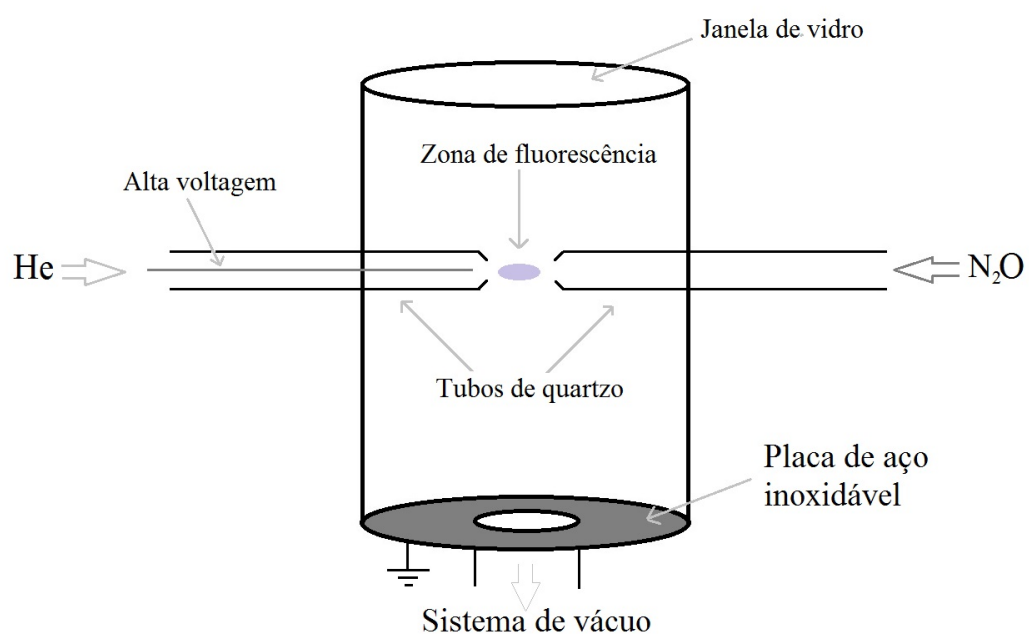


Figura 3.1: Aparato 1 - Diagrama esquemático do aparato utilizado para realizar a ionização Penning de *espectro quente* [11].

persônico criado pela descarga tipo *corona DC* foi emitido a partir de um bocal (que consistia em um furo de cerca de 0,3 mm de diâmetro feito no meio da extremidade do tubo de quartzo) e simultaneamente misturado com o óxido nitroso fluindo através dos dois canais no final do tubo de quartzo (ver figura 3.2.b). O regime supersônico foi assegurado por uma bomba do tipo “roots booster pump” associada com uma bomba de vácuo mecânica.

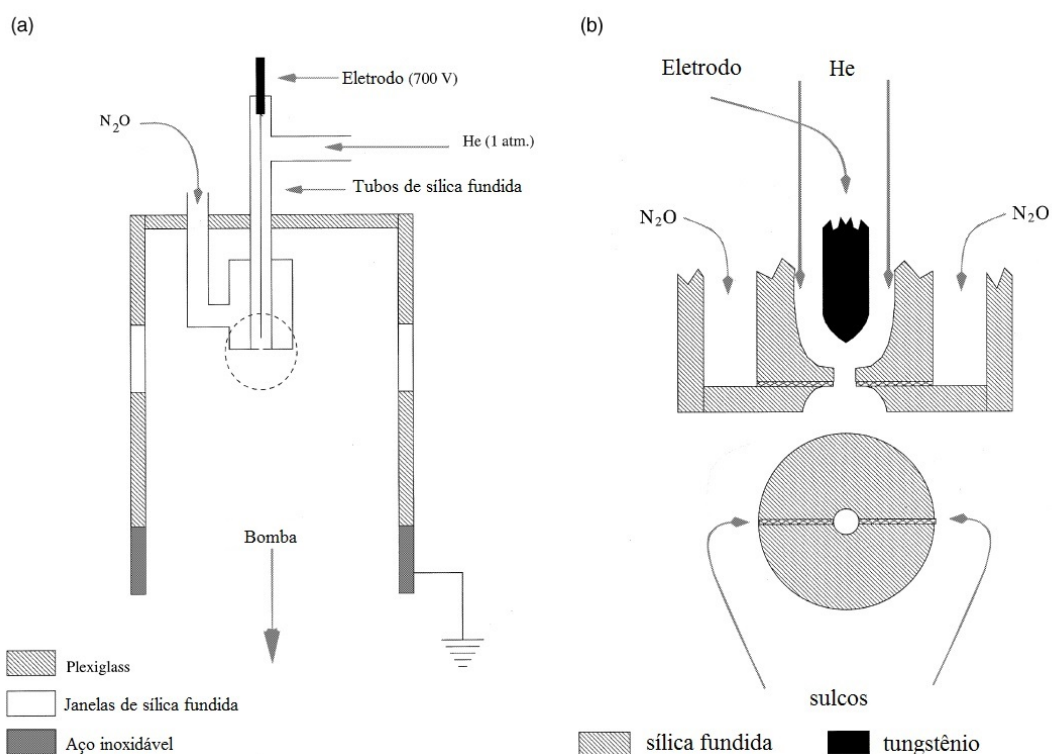


Figura 3.2: Aparato 2: (a)- Diagrama esquemático do aparato utilizado para realizar a ionização Penning de *espectro frio*. (b)- Detalhes de como o gás N₂O é permitido fluir para chegar na região de expansão através das duas ranhuras (sulcos) feitas na extremidade inferior do tubo de quartzo. *Figura retirada da bibliografia [11].*

Em ambos aparatos, uma voltagem DC de cerca de 700 V foi aplicada ao ânodo, constituído por uma haste de tungstênio colocado no interior do tubo de quartzo, através do qual o hélio fluiu. A intensidade da corrente foi limitada a cerca de 10 mA. Essas duas fontes de emissão, que produziram um brilho violeta, tinham estabilidade e intensidade necessária para registrar o espectro com interferômetros de transformada de Fourier.

A luz emitida pelo aparato 1 foi focada para a íris de entrada do espectrômetro de transformada de Fourier Bruker IFS 120 do Laboratoire de Photophysique Moléculaire em Orsay. O detector era um tubo fotomultiplicador (Hamamatsu 1P28). Um filtro de vidro colorido Corion, colocado em frente do detector, transmitiu a luz de interesse na faixa espectral 24 500 – 30 000 cm^{-1} . O primeiro espectro (espectro quente) foi obtido a partir de 200 interferogramas adicionados em uma resolução apodizada de 0,08 cm^{-1} . O segundo espectro (espectro frio) foi registrado a partir de fonte gerada pelo segundo aparato usando um espectrômetro de transformada de Fourier Bomem DA3 do Herzberg Institute of Astrophysics em Ottawa. O detector era um tubo fotomultiplicador (EMI modelo 9801) associado com o mesmo modelo de filtro óptico de banda, o mesmo que foi utilizado para registrar o espectro 1 (espectro quente). O espectro 2 (espectro frio) foi o resultado da transformada de Fourier de 180 interferogramas adicionados registrados em uma resolução apodizada de 0,1 cm^{-1} .

O segundo aparato experimental produziu o gás de N_2O^+ de maneira que por uma expansão adiabática o gás foi gerado a uma temperatura de 30 K resultando no espectro frio [11].

Na figura 3.3 podemos ver como exemplo a diferença de intensidade das ramas do espectro quente (figura 3.3.a) e o espectro frio (figura 3.3.b) da banda 000–000 da transição eletrônica $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ da molécula de N_2O^+ .

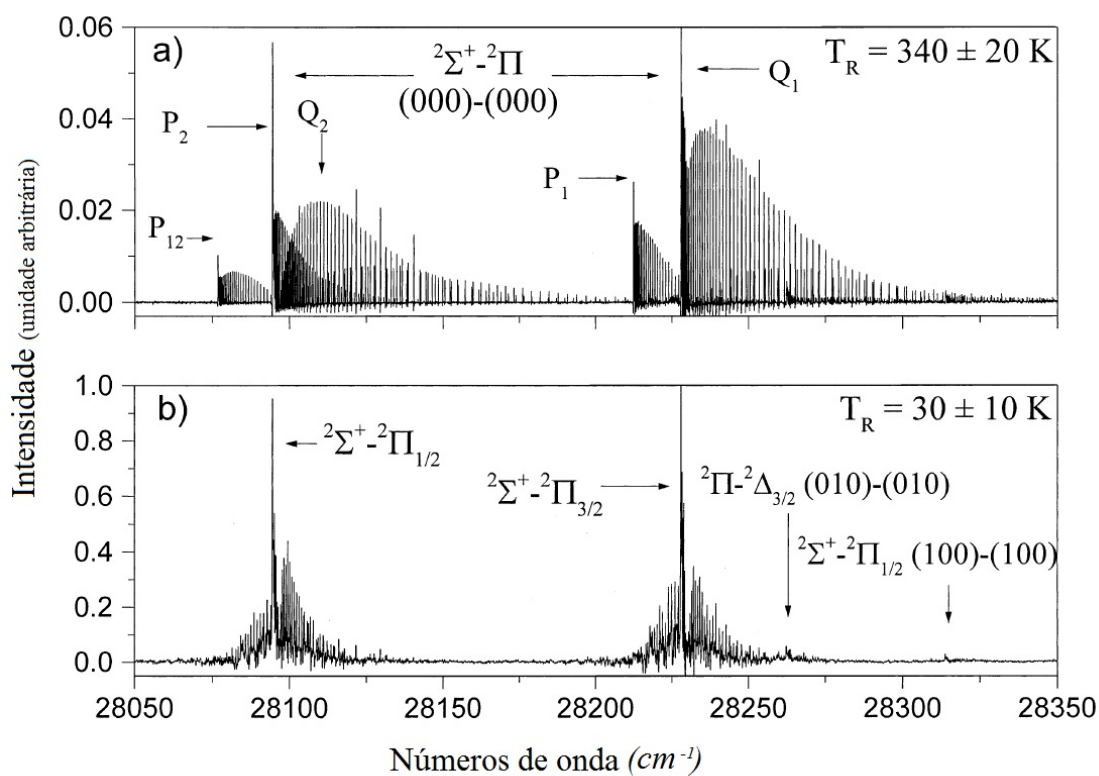


Figura 3.3: Espectros quente (a) e frio (b) da banda 000–000 da transição eletrônica $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ da molécula de N_2O^+ produzidos respectivamente pelo aparato 1 e aparato 2. *Figura retirada da bibliografia [11].*

3.2 Espectrômetro de Fourier

Em 1887 Albert A. Michelson e Edward W. Morley apresentaram ao mundo um experimento sobre o movimento relativo da terra e do éter luminoso [23], o que era um dos assuntos mais discutidos pela comunidade científica na época. Para realizar o experimento, foi feito um interferômetro, que ficou conhecido como *interferômetro de Michelson*, assim como foi mostrado através de desenhos no artigo de Michelson e Morley [23]. Na figura 3.4 podemos ver um desses desenhos. O funcionamento do interferômetro será explicado, a partir da figura 3.5.

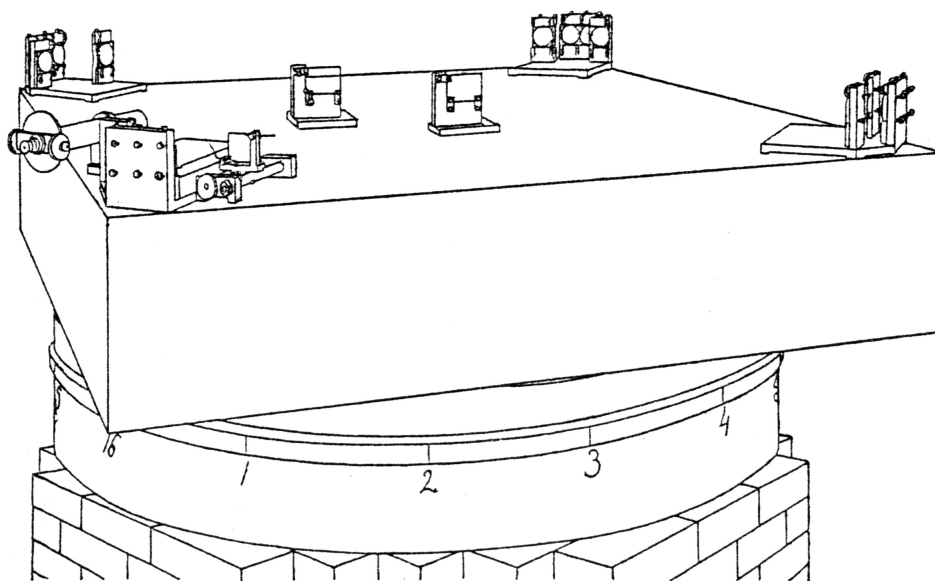


Figura 3.4: Interferômetro de Michelson. *Figura retirada da bibliografia [23].*

Porém, o interferômetro de Michelson foi “esquecido” até meados do século 20, até então os equipamentos utilizados em experiências de espectroscopia óptica eram baseados em princípios dispersivos: presença de prismas, redes de

difração, fendas, etc. A partir da década de 60 observou-se uma mudança radical no desenvolvimento dos espectrômetros, que pode ser vista em vários artigos, como os de *J. Connes* e *P. Connes*, que contribuíram muito para tal desenvolvimento. A partir daí, começaram a ser progressivamente substituídos por equipamentos baseados em princípios interferométricos, propiciando uma espécie de “renascimento” do interferômetro de Michelson, tendência essa que foi consolidada na década de 80 [24].

Hoje em dia a espectroscopia por transformada de Fourier é uma das mais poderosas ferramentas disponíveis para o químico analítico ou físico e é utilizado rotineiramente em pesquisas e aplicações em laboratórios de controle de processo, a *Fourier Transform Spectroscopy* (FTS), podendo ser traduzida como *Espectroscopia por Transformada de Fourier*, ainda detém algumas dificuldades na operação para o pesquisador trabalhar com o instrumento. Algumas dificuldades encontradas são elas: controlar larguras de fenda, velocidade de digitalização, manipulações matemáticas (como a transformação de Fourier), correção de fase, etc. que podem introduzir uma barreira para a compreensão da técnica FTS. Apesar destas dificuldades, podemos entender um Espectrofotômetro por Transformada de Fourier ou como é mais comumente chamado, *Espectrômetro de Fourier*, como sendo um interferômetro de Michelson mais avançado, tendo os seguintes componentes: fonte, detector, espelho fixo e espelho móvel.

Na figura 3.5.A temos um esquema de um interferômetro de Michelson com uma fonte laser S, detector D, espelho fixo M1, espelho móvel M2 com deslocamento X. Com isso pode-se realizar medidas através do detector D, nos gerando o interferograma, como mostrado na figura 3.5.B. Na figura 3.5.C mostra o padrão de interferência de uma fonte de laser. Seu cruzamento com zero define as posições em que o interferograma é correspondente à amostra

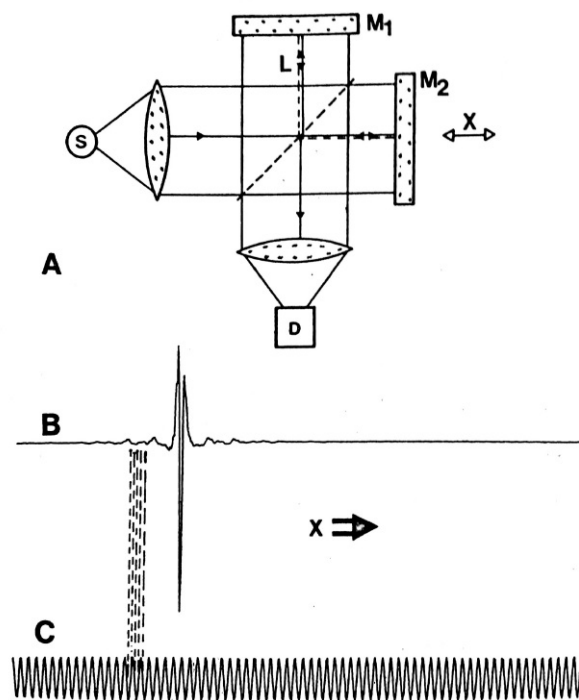


Figura 3.5: A- Esquema de um interferômetro de Michelson. B- Sinal medido. C- Padrão de interferência da fonte laser. *Figura retirada da bibliografia [25].*

analisada (linhas tracejadas).

A disposição geométrica de um *Espectrômetro de Fourier* depende muito da empresa fabricante, por isso devemos levar como importância apenas o funcionamento para análise de medidas.

Geração de dados:

A peça essencial do hardware óptico em um espectrômetro FTS é o interferômetro. O esquema básico de um interferômetro de Michelson ideal é mostrado na figura 3.5.

Tendo como base a bibliografia [25], a luz emitida por uma fonte é direcionada para um dispositivo chamado *divisor de feixe* (*beam splitter*), uma vez que idealmente é permitido que metade da luz passe pelo *divisor de feixe* enquanto que a outra metade reflete.

O divisor de feixe reflete o feixe para o espelho fixo M1, que está a uma distância L do divisor de feixe, e é refletida e atinge o divisor de feixe de novo depois de um comprimento total do caminho de $2L$. O mesmo acontece com a parte transmitida do feixe. No entanto, como o espelho refletor M2 para este braço interferômetro não é fixado na mesma posição L , mas pode ser movido de forma muito precisa por uma distância x para trás e para frente em torno de uma posição L , o comprimento total do caminho desse feixe é conseqüentemente $2(L + x)$. Assim, quando as duas metades do feixe recombinarem novamente sobre o divisor de feixe, apresentarão uma diferença de comprimento do caminho óptico ou um atraso de $2x$, ou seja, os feixes parciais são espacialmente coerentes e irá interferir quando eles se recombinarem.

O feixe que sai do interferômetro passa através do compartimento da amostra e é finalmente focado no detector D. A quantidade efetivamente medida pelo detector é, portanto, a intensidade $I(x)$ dos feixes combinados

como uma função do deslocamento x do espelho móvel, chamada de interferograma (figura 3.5.B), sendo este o procedimento de um espectro de absorção. No caso estudado nessa dissertação, como foi um espectro de emissão, a luz da fonte S, já é a luz emitida pelo gás a ser estudado, e vai direto para o detector.

O padrão de interferência, como visto pelo detector é mostrado na figura 3.6.A para o caso de uma única linha espectral acentuada. O interferômetro produz e combina dois trens de onda com uma diferença de fase relativa, dependendo do deslocamento do espelho. Estas ondas parciais se interferem construtivamente, proporcionando o sinal máximo do detector, se o seu retardo óptico é um múltiplo exato do comprimento de onda λ , isto é, se

$$2x = n\lambda, \quad (3.1)$$

com $n = 0, 1, 2, \dots$

O sinal mínimo do detector e interferência destrutiva ocorrem se $2x$ é um múltiplo ímpar de $\lambda/2$. A dependência completa de $I(x)$ em x é dada por uma função cosseno:

$$I(x) = S(\nu) \cos(2\pi\nu x), \quad (3.2)$$

onde foi introduzido o número de onda de $\nu = 1/\lambda$, o que é muito comum em espectroscopia, e $S(\nu)$ é a intensidade da linha monocromática localizada no número de onda ν .

A equação 3.2 é extremamente útil para medições práticas, pois permite um controle muito preciso do espelho móvel. Na verdade, todos os espectrômetros de Fourier modernos utilizam o padrão de interferência da luz monocromática de um laser de He-Ne para controlar a mudança na diferença do caminho óptico. Esta é a razão pela qual nós incluímos o padrão de interferência do laser He-Ne na figura 3.5.C. Isso mostra como o interferograma

da fonte luminosa a qual queremos estudar é digitalizado precisamente nos cruzamentos zero do interferograma do laser. A precisão do espaçamento da amostra Δx entre dois cruzamentos zero é apenas determinada pela precisão do próprio comprimento de onda do laser. Como o espaçamento da amostra $\Delta\nu$ no espectro é inversamente proporcional à Δx , o erro em $\Delta\nu$ é da mesma ordem que em Δx . Assim, espectrômetros de Fourier tem um calibração embutida de números de onda de alta precisão (praticamente cerca de $0,01 \text{ cm}^{-1}$). Esta vantagem é conhecida como a vantagem Connes.

A aquisição de dados produz o interferograma digitalizado $I(x)$, que devem ser convertidos em um espectro por meio de uma operação matemática chamada *transformada de Fourier*. Geralmente, a transformada de Fourier determina as componentes de frequência que constituem uma forma de onda contínua. No entanto, se a forma de onda (o interferograma) é medida e consiste de N discretos, pontos equidistantes, é preciso usar a *transformada de Fourier discreta*:

$$S(k\Delta\nu) = \sum_{n=0}^{N-1} I(n\Delta x)e^{i2\pi nk/N}, \quad (3.3)$$

onde as variáveis contínuas x , ν foram substituída por $n\Delta x$ e $k\Delta\nu$, respectivamente. O espaçamento $\Delta\nu$ no espectro está relacionado com Δx por

$$\Delta\nu = \frac{1}{N\Delta x} \quad (3.4)$$

A transformada de Fourier discreta expressa uma dada função como uma soma de funções seno e cosseno. A nova função resultante $S(k\Delta\nu)$ então consiste de coeficientes (chamados de coeficientes de Fourier) necessários para tal desenvolvimento. Alternativamente, se o conjunto $S(k\Delta\nu)$ de coeficientes de Fourier é conhecido, pode-se facilmente reconstruir interferograma $I(n\Delta x)$, combinando todos os cossenos e senos multiplicados pelos coefi-

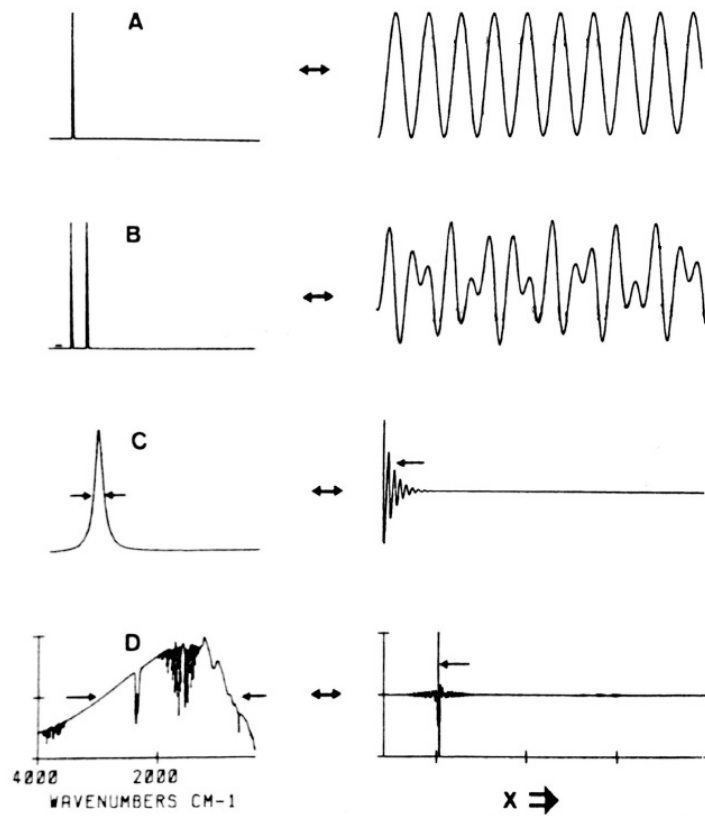


Figura 3.6: Exemplos de espectros (à esquerda) e seus interferogramas correspondentes (à direita). A- Uma linha monocromática. B- Duas linhas monocromáticas. C- linha de Lorentz. D- Espectro de banda larga de fonte policromática. *Figura retirada da bibliografia [25].*

entes de Fourier $S(k\Delta\nu)$ e dividindo-se a soma total pelo número de pontos de N . Isto é feito pela fórmula para o inverso da transformada de Fourier discreta (chamada de *transformada de Fourier discreta inversa*):

$$I(n\Delta x) = \frac{1}{N} \sum_{k=0}^{N-1} S(k\Delta\nu) e^{-i2\pi nk/N}. \quad (3.5)$$

O somatório 3.5 é melhor ilustrado no caso de um espectro simples com uma ou duas linhas monocromáticas, tal como mostrado nas figuras 3.6.A e 3.6.B. Para um número limitado de funções, como a Lorentziana na figura 3.6.C, a transformada de Fourier correspondente é conhecida analiticamente e podem ser consultados a partir de uma tabela de integrais. No entanto, em geral os dados medidos, a *transformada de Fourier discreta* e a *transformada de Fourier discreta inversa* tem que ser calculadas numericamente por computador.

Embora a forma precisa de um espectro não pode ser determinada a partir da interferograma sem um computador, pode, no entanto, ser útil saber duas regras de tratamento simples para uma descrição aproximada da correspondência entre $I(n\Delta x)$ e $S(k\Delta\nu)$.

A partir da figura 3.6.C, podemos, por exemplo, verificar uma regra geral qualitativamente para uma largura de linha espectral finita (como está sempre presente em amostras reais), que é devida ao amortecimento no interferograma: Quanto maior a linha mais forte é o amortecimento.

Comparando-se as larguras a meia altura de $I(n\Delta x)$ e $S(k\Delta\nu)$, podemos observar uma outra regra: As larguras a meia altura de uma função "hump-like" e sua transformada de Fourier são inversamente proporcionais. Esta regra explica porque o interferograma na figura 3.6.D devido a uma fonte de banda larga apresenta um pico muito acentuado em torno de $x = 0$, enquanto as asas do interferograma, que contêm a maior parte da informação espectral

útil, têm uma amplitude muito baixa. Isso ilustra a necessidade de um ADC (*Analog-to-Digital Converter*, do inglês, Conversor de Analógico para Digital) de alta dinâmica nas medições FTS. Normalmente, espectrômetros de Fourier são equipados com ADC de 15 ou 16-bit.

Para $n = 0$, a exponencial da equação 3.5 é igual à um. Para este caso, a expressão 3.5 indica que a intensidade $I(0)$ medida no “centerbuster” (centro da parte mais intensa) do interferograma é igual à soma de todas as intensidades espectrais N dividida por N . Isto significa que a altura do “centerbuster” é uma medida da média intensidade espectral.

Com mais alguns tratamentos matemáticos computacionais realizados por softwares é obtido o espectro final com intensidades e números de onda definidos da substância analisada.

Capítulo 4

Análise

Utilizando os dados obtidos por Fellows e Vervloet [11], e os comparando com dados obtidos por Callomon e Creutzberg [2], foram analisadas três bandas vibracionais da transição eletrônica $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ do radical N_2O^+ (100–000, 000–001 e 001–001) através da espectroscopia por transformada de Fourier de alta resolução. O íon molecular N_2O^+ foi produzido através da ionização Penning de N_2O colidindo com átomos de $He(2^3S)$ em uma câmara de reação, como o descrito na seção 3.1. Ambas as sub-bandas $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_{3/2}$ e $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_{1/2}$ foram analisadas neste estudo para todas as bandas vibracionais, proporcionando uma melhora no parâmetro de spin-órbita A em relação aos trabalhos anteriores, para as constantes moleculares da banda 100-000 e mais precisamente para as duas outras bandas, 000-001 e 001-001, no que diz respeito ao trabalho de Callomon e Creutzberg [2].

A atribuição dos números quânticos de rotação para transições observadas foi feita primeiro usando um espectro “frio” dessas bandas vibracionais de transição eletrônico $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$. Este espectro, como relatado na bibliografia [11], foi obtido em uma temperatura rotacional a cerca de 30 K e teve

uma densidade mais baixa de linhas, proporcionando mais confiança numa primeira atribuição de linhas de rotação para números quânticos e evitando possíveis erros. Depois disso, o espectro “quente” (cerca de 340 K), também descrito na bibliografia [11], foi utilizado de modo a obter mais transições rotacionais para cada ramificação observada.

Para o estado eletrônico excitado $A^2\Sigma^+$, as expressões para a energia rotacional (em termos de valores) utilizadas aqui são bem conhecidos e podem ser encontrados no livro-texto [10], as quais são descritos no caso (b) de Hund como:

$$F'_1(N) = B'N(N+1) - D'N^2(N+1)^2 + \frac{1}{2}\gamma'N, \quad (4.1)$$

$$F'_2(N) = B'N(N+1) - D'N^2(N+1)^2 - \frac{1}{2}\gamma'N(N+1), \quad (4.2)$$

onde F'_1 indica níveis com $J = N + \frac{1}{2}$ e F'_2 indica níveis com $J = N - \frac{1}{2}$, e o parâmetro γ' é a constante de spin-rotação.

Para o estado fundamental eletrônico $X^2\Pi_{\frac{3}{2},\frac{1}{2}}$, as fórmulas utilizadas para descrever os termos de valores de rotação foram as mesmas utilizadas por Bolman *et al* [16]. para a molécula de NCO, isoeletrônica com N_2O^+ . Considerando-se que $K = |\Lambda + l| = 1$ e $P = |K + \Sigma| = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$:

$$F'' \left(J > K - \frac{1}{2} \right) = B''x - D'' \left[x^2 + \left(J + \frac{1}{2} \right) \right] \pm \frac{1}{2} \left[4(B^* - \frac{1}{2}\gamma'')^2 x + (A'' - 2B^*K)^2 \right]^{\frac{1}{2}} + \Phi(J), \quad (4.3)$$

onde $x = (J+1/2)^2 - K^2$, γ'' é a constante de spin-rotação, e $B^* = B'' - 2D''x$. O termo $\Phi(J)$ representa a correção para o desdobramento Λ . Para o radical N_2O^+ que tem o estado fundamental $^2\Pi$ invertido, o sinal + antes da raiz quadrada refere-se aos níveis de F_2 (componente $^2\Pi_{\frac{1}{2}}$) e o sinal - para os níveis de F_1 (componente $^2\Pi_{\frac{3}{2}}$). Para o desdobramento Λ , foi usada a expressão de Mulliken e Christy [17], expressa por

$$\Phi(J) = \frac{1}{2} \left(J + \frac{1}{2} \right) \left[\left(1 \pm \frac{2-Y}{X} \right) \left(\frac{1}{2}p + q \right) \pm \frac{2}{X}q \left(J - \frac{1}{2} \right) \left(J + \frac{3}{2} \right) \right], \quad (4.4)$$

para os níveis f , em que $Y = A''/B''$ e $X = +[Y - (Y - 4) + 4(J + 1/2)^2]^{\frac{1}{2}}$. Os sinais superiores referem-se aos níveis F_2 e os sinais de baixo para os níveis F_1 . Para os níveis e a contribuição do desdobramento Λ é igual em magnitude e em sinal oposto. Os níveis e e f são rotulados de acordo com a definição dada por Kopp e Hougen [18].

Para as bandas vibracionais analisadas, a partir das doze possíveis ramos na transição, foram observados apenas oito ramos ($^oP_{12}$, P_2 , Q_2 , R_2 , P_1 , Q_1 , R_1 , e $^S R_{21}$) para cada banda. Uma vez que as linhas de rotação foram atribuídas aos respectivos números quânticos rotacionais, seus números de onda foram reduzidos a constantes moleculares por meio de um procedimento não linear de ajuste de mínimos quadrados, utilizando o método de Levenberg-Marquardt [19]. O programa usado foi escrito por Fellows e Vervloet [11]-Comunicação privada, e que cada estado eletrônico é descrito pelas expressões adequadas 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4.

As bandas foram tratadas de uma forma sequencial, a fim de evitar erros na atribuição das transições rotacionais. A análise foi baseada em dois trabalhos anteriores: o espectro frio do $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ do radical N_2O^+ , como completamente explicado no trabalho de Fellows e Vervloet [11] e o estudo da banda 000–000 deste radical feito por Fellows [15].

4.0.1 A Banda 100–000

Na Figura 4.1, o espectro da banda 100–000 pode ser observado. As primeiras atribuições das linhas de rotação foram feitas por meio do espec-

tro frio correspondente para a transição. A redução dos números de onda de rotação em constantes moleculares, utilizando os modelos anteriormente mencionados, foi efetuada utilizando as constantes moleculares para o nível de vibração 000 $X^2\Pi$ da referência bibliográfica [15] e estes valores foram mantidos fixos para todos os cálculos. As constantes moleculares para o nível vibracional 100 $A^2\Sigma^+$, utilizados como valores de suposição iniciais no ajuste, foram aqueles que foram obtidos no trabalho de Larzillière e Jungen [4]. Como a identificação das transições rotacionais não apresentaram nenhum erro, o espectro quente foi usado para adicionar mais transições na redução. Um total de 246 linhas rotacionais foram reduzidas com um total de RMS de $7.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ e os valores obtidos no nosso ajuste são mostrados na Tabela 4.1 (com todos os valores dados em cm^{-1}), e também com os valores de Callomon e Creutzberg [2] e Larzillière e Jungen [4] para comparação. Onde T é o chamado origem de banda para 100–000 $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$. Em nossos cálculos todos os parâmetros foram deixados livres.

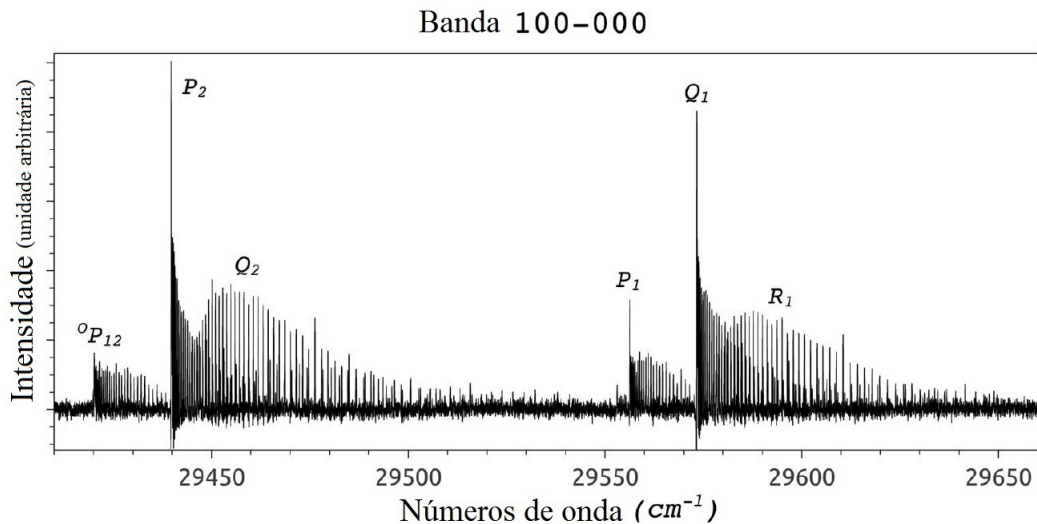


Figura 4.1: Banda 100 – 000 da transição eletrônica $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$.

Tabela 4.1: Constantes moleculares para o nível vibracional 100 $A^2\Sigma^+$.

	Bibliografia [2]	Bibliografia [4]	Presente trabalho	$\sigma(cm^{-1})$
T	29 508.866(13)	29 508.54(9)	29 508.538	0.98×10^{-3}
B'	0.43098(6)	0.431066(38)	0.43103461	0.27×10^{-2}
D'	$0.170(10) \times 10^{-6}$	$0.2855(56) \times 10^{-6}$	$0.18949366 \times 10^{-6}$	0.14×10^{-8}
γ'	$0.176(20) \times 10^{-3}$	$0.70(3) \times 10^{-3}$	$0.31974766 \times 10^{-3}$	0.3×10^{-4}

Na figura, o índice “1” se refere a componente $\frac{1}{2}$ e o índice “2” a componente $\frac{3}{2}$.

4.0.2 A Banda 000–001

Tal como para a banda 100-000, a análise foi também realizada usando o espectro frio correspondente em uma primeira etapa. As constantes moleculares para o nível vibracional 000 $A^2\Sigma^+$ da bibliografia [15] foram utilizadas e mantidas fixas em todos os cálculos. O espectro é mostrado na Figura 4.2 e pode ser visto a partir desta figura que esta banda é misturada com as linhas de R_1 da banda 100–300, o que torna muito difícil a atribuição das linhas de rotação. Por este caminho, com o auxílio do espectro frio, das constantes moleculares do nível vibracional 000 $A^2\Sigma^+$ do artigo de Fellows [15] e das constantes moleculares de Callomon e Creutzberg [2], pôde ser executada uma atribuição inicial. A partir desta atribuição inicial, o espectro quente foi usado e linhas mais rotacionais foram introduzidas no ajuste final. Um total de 176 linhas foram reduzidos com um RMS de $8,2 \times 10^{-3} cm^{-1}$, com todos os parâmetros para o estado 001 $X^2\Pi$ livres nos cálculos e as constantes moleculares obtidas são mostrados na Tabela 4.2 também com valores

Callomon e Creutzberg para comparação.

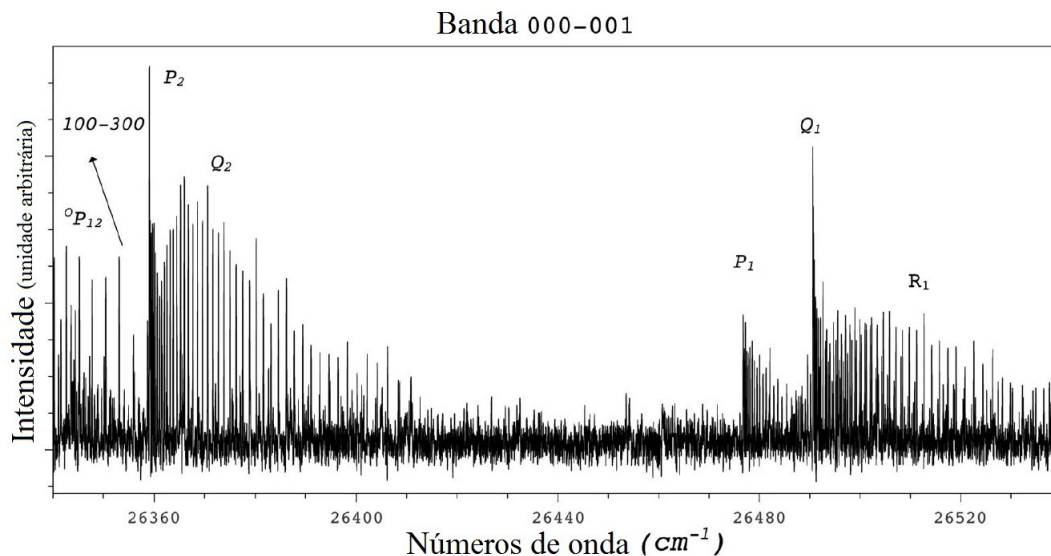


Figura 4.2: Banda 000 – 001 da transição eletrônica $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$.

Na figura, o índice “1” se refere a componente $\frac{1}{2}$ e o índice “2” a componente $\frac{3}{2}$.

Tabela 4.2: Constantes moleculares para o nível vibracional 001 $X^2\Pi$.

	Bibliografia [2]	Presente trabalho	$\sigma(cm^{-1})$
T		26 426.325	0.13×10^{-2}
B''	0.40892(22)	0.40886658	0.32×10^{-2}
D''	$0.17(66) \times 10^{-6}$	$0.15640132 \times 10^{-6}$	0.16×10^{-8}
A	-131.212(15)	-130.51884	0.21×10^{-2}
γ''		$-0.18556986 \times 10^{-1}$	0.40×10^{-3}
p	$0.13(20) \times 10^{-2}$	$0.14963376 \times 10^{-2}$	0.77×10^{-4}
q	$-0.655(3) \times 10^{-2}$	$-0.30300735 \times 10^{-4}$	0.46×10^{-2}

4.0.3 A Banda 001–001

O espectro para a banda 001-001 é mostrado na Figura 4.3. Com as constantes moleculares para o nível vibracional de 001 $X^2\Pi$ obtidos na subseção 4.2.2, e listados na Tabela 4.2, e usando o espectro frio da banda, a atribuição das linhas rotacionais foi muito simples. No entanto, a redução dos números de onda rotacionais em constantes moleculares, utilizando os modelos anteriormente mencionados, foi efetuada utilizando o seguinte procedimento: num primeiro passo, os valores de ensaios iniciais são tomadas para o estado eletrônico excitado $A^2\Sigma^+$ de Callomon e Creutzberg[2]. Para o estado fundamental eletrônico $X^2\Pi$, as constantes moleculares foram tomadas a partir do ajuste anterior da banda 000-001, descrito acima, e mantida fixa em todos os cálculos. Neste primeiro passo, o valor da constante de divisão γ' calculado por Fellows [15] para o nível vibracional 000 $^2\Sigma^+$, de $0,47781551 \times 10^{-3} cm^{-1}$, foi mantido fixo e todos os outros parâmetros para o estado eletrônico $A^2\Sigma^+$ foram deixados livres para variar. Num segundo passo, T e γ' são deixados livres e os outros parâmetros para o estado eletrônico $A^2\Sigma^+$ fixados nos valores obtidos na primeira etapa e um novo cálculo é realizado. Num terceiro passo, o novo valor de γ' obtido a partir do último cálculo é apresentado como valor experimental e mantido fixo. Todos os outros parâmetros são, então, deixados livres e um novo cálculo é realizado. Este procedimento é repetido até que seja atingido uma convergência. Para esta banda os resultados são mostrados na Tabela 4.3. Um total de 142 linhas foram simultâneas ajustadas às constantes moleculares com um RMS de $8,5 \times 10^{-3} cm^{-1}$. Há duas razões para este procedimento de ajuste. A primeira é o fato de existirem menos linhas atribuídas na redução, conduzindo a uma maior instabilidade nos cálculos. A segunda é devido a uma provável perturbação no nível vi-

bracional 001 $A^2\Sigma^+$ que será discutido no próximo capítulo.

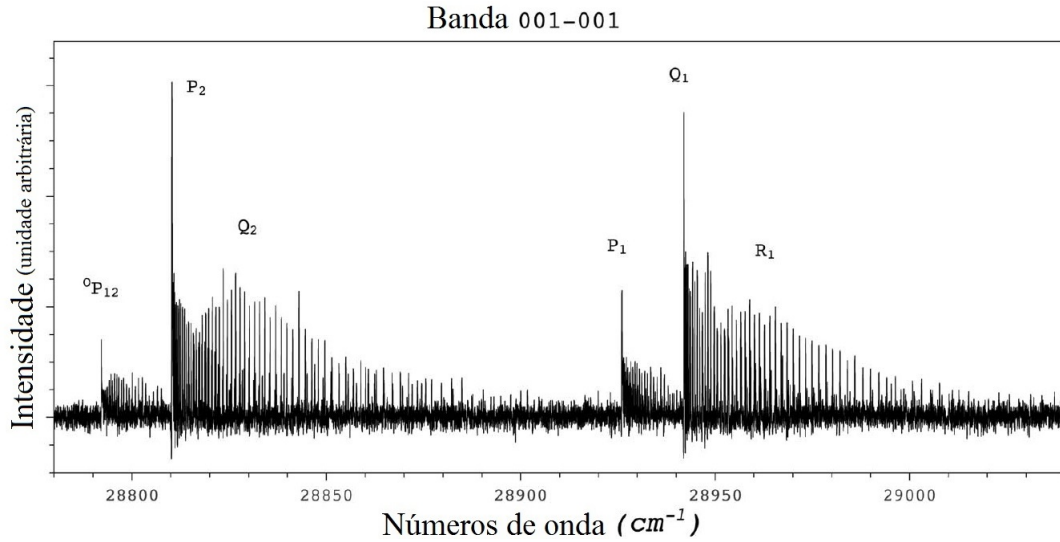


Figura 4.3: Banda 001 – 001 da transição eletrônica $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$.

Na figura, o índice “1” se refere a componente $\frac{1}{2}$ e o índice “2” a componente $\frac{3}{2}$.

Tabela 4.3: Constantes moleculares para o nível vibracional 001 $A^2\Sigma^+$.

	Bibliografia [2]	Presente trabalho	$\sigma(cm^{-1})$
T	28 878.245(15)	28 877.973	0.15×10^{-2}
B'	0.42952(10)	0.42952233	0.54×10^{-2}
D'	$0.16(30) \times 10^{-6}$	$0.16979947 \times 10^{-6}$	0.38×10^{-8}
γ'		$0.16932153 \times 10^{-3}$	<i>Valor fixado</i>

Capítulo 5

Conclusões

Nesta análise, constantes moleculares novas e aperfeiçoadas das bandas vibracionais 100–000, 000–001 e 001–001 da transição eletrônica $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ do radical N_2O^+ foram relatadas. Para o nível vibracional 100 do estado eletrônico $X^2\Pi$ as constantes, mostradas na Tabela 4.1, não diferem muito das relatadas anteriores [2] [4], pelo menos, para a origem de banda e a constante rotacional B' . Para a constante de distorção centrífuga D' , nossos valores encontrados ficam mais perto do valor relatado por Callomon e Creutzberg [2] do que o relatado por Larzillière e Jungen [4], talvez pelo fato de que no estudo realizado por estes últimos autores apenas a rama $\Pi_{3/2}$ foi observada, o que pode ter influenciado a redução dos números de onda nas constantes moleculares. Para o parâmetro γ' , a constante de spin-rotação, o valor obtido aqui parece ser maior do que o obtido por Callomon e Creutzberg [2] e menor do que o obtido por Larzillière e Jungen [4]. No entanto, parece ser compatível com o valor de γ' calculado para o nível vibracional 000 $A^2\Sigma^+$ relatado por Fellows [15].

Para o nível vibracional $v_3 = 1$ do estado $X^2\Pi$, os valores obtidos são

apresentados na Tabela 4.2. Neste caso, somente os valores relatados por Callomon e Creutzberg [2] estão disponíveis para comparação. No entanto, seu trabalho apenas 001–001 foi analisado e eles não informaram a origem de banda para esta transição específica, e desta forma, só as constantes moleculares B'' , D'' , e a constante de spin-órbita A puderam ser comparadas. Nós também podemos comparar os parâmetros p e q do desdobramento Λ , uma vez que em seu modelo o parâmetro de spin-rotação γ'' não está incluso. A partir da tabela 4.2, duas observações podem ser feitas: a primeira é que as constantes obtidas neste trabalho não diferem muito, dentro dos limites de incerteza, daqueles obtidos por Callomon e Creutzberg [2], com apenas uma pequena discrepância para a constante de spin-órbita A . A segunda é que, apesar de ser descrito por Callomon e Creutzberg [2] que o componente ${}^2\Pi_{3/2}$ é perturbado e que mostra uma degenerescência Kramers que aumenta a constante de desdobramento Λ , isto não foi observado no nosso caso, como pode ser visto na Tabela 4.2 para o parâmetro p .

O nível vibracional 001 do estado eletrônico $A^2\Sigma^+$ foi analisado neste trabalho através da banda 001–001, tal como explicado acima, e as constantes moleculares obtidas foram apresentadas na Tabela 4.3. Ao comparar os nossos resultados com os de Callomon e Creutzberg [2], pode-se observar que não existem grandes diferenças entre os valores obtidos, exceto pelo fato de que quando se analisa esta banda (001–001) em particular estes autores apontam uma possível perturbação no nível 001 $X^2\Pi$, o que não foi observado no nosso caso. No entanto, para a análise desta banda, foi utilizado um método recursivo para reduzir os números de onda em constantes moleculares, tal como explicado, de modo a obter constantes confiáveis sem comprometer a estabilidade apropriada. Isto pôde ser feito devido às poucas linhas rotacionais observadas no nosso espectro, mesmo quando compostos

de transições com elevado número quântico rotacional (até 48). No entanto, isso também pode ter vindo de anomalias no estado excitado $A^2\Sigma^+$. Como já foi observado por vários autores [20] [21], e também comentado por Callomon e Creutzberg [2], o estado eletrônico $A^2\Sigma^+$ é pré-dissociado mesmo nos mais baixos níveis de vibração, incluindo o nível 001. Isso pode explicar as dificuldades encontradas por Callomon e Creutzberg [2] em ajustar a banda 001 – 001 $A^2\Sigma^+X^2\Pi$ e seu anômalo parâmetro de dosdobramento Λ para 001 $X^2\Pi$. Isso provavelmente pode também explicar a necessidade do nosso procedimento de ajuste periódico para calcular as constantes moleculares do nível vibracional 001 do estado eletrônico $A\Sigma^+$ e o valor do parâmetro γ' , que é mais baixo do que o obtido para o nível vibracional 100 $A^2\Sigma^+$ (Tabela 4.1) e calculada para o nível vibracional 000 $A^2\Sigma^+$ [15].

Com o valor de $28\,163,004 \pm 0,65 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, calculado para a origem de banda da banda 000–000 relatado por Fellows [15] e as origens da banda aqui relatadas os valores da primeira quanta vibracional para o v'_1 , v''_3 , e v''_3 pode ser calculado, sendo, respectivamente, $1\,345,534 \pm 1,6 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, $1\,736,679 \pm 1,9 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, e $2\,451,648 \pm 2,7 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$. Para os valores de v'_1 e v''_3 , eles se aproximam razoavelmente bem dos relatados por Callomon e Creutzberg [2] de $1\,345,52 \text{ cm}^{-1}$ e $2\,451,7 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Por outro lado, a energia vibracional v''_3 obtida no presente trabalho, que está mais próxima do valor teoricamente calculado por Gritli *et al.* [22], de $1\,736,91 \text{ cm}^{-1}$, do que o valor experimental relatado por Callomon e Creutzberg [2], de $1\,737,65(5) \text{ cm}^{-1}$, mostrando a elevada qualidade dos cálculos teóricos desses primeiros autores.

A análise dessas três bandas vibracionais do cátion N_2O^+ nos permitiu melhorar as constantes moleculares referentes aos primeiros níveis de vibração. No entanto, mais estudos devem ser feitos nessa molécula, a fim de

melhorar o conhecimento sobre este radical, que tem interesse não só para a física molecular, mas também para os estudos da atmosfera.

Referências Bibliográficas

- [1] B. Brocklehurst, Nature (London) **182**, 1366 (1958).
- [2] J.H. Callomon, F. Creutzberg, Philos. Trans. R. Soc. Ser. A **277**, 157 (1974).
- [3] S. Abed, M. Broyer, M. Carré, M. L. Gaillard, M. Larzillière, Chem. Phys. **74**, 97 (1983).
- [4] M. Larzillière, C. Jungen, Mol. Phys. **67**, 807 (1989).
- [5] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys **84** 457 (1927).
- [6] I.N. Levine, **Quantum Chemistry**. Terceira edição. (1983).
- [7] L. Pauling, E.B. Wilson, **Introduction To Quantum Mechanics**. (1935).
- [8] G.F.R.S. Herzberg, **The Spectra and Structures of Simple Free Radicals - An Introduction to Molecular Spectra**. (1971).
- [9] G.F.R.S. Herzberg, **Molecular Spectra and Molecular Structure**.Vol.1 (1950).
- [10] G.F.R.S. Herzberg, **Molecular Spectra and Molecular Structure**.Vol.3 (1966).

- [11] C. E. Fellows and M. Vervloet, Chem. Phys. **264**, 203 (2001).
- [12] R. Vessecchi, N. P. Lopes, F. C Gozzo, F. A. Dörr, M. Murgu, D. T. Lebre, R. Abreu, O. V. Bustillos, e J. M. Riveros, Quim. Nova, Vol. 34, **10**, 1875-1887, (2011).
- [13] M. Horani, S. Leach, C. R. Hebd. Séanc. Acad. Sci. (Paris) **248**, 2196 (1959).
- [14] M. Tsuji, J. Maier, Chem. Phys. **126**, 435 (1988).
- [15] C. E. Fellows, Chem. Phys. **138**, 164316 (2013).
- [16] P. S. H. Bolman, J. M. Brown, A. Carrington, I. Kopp, e D. A. Ramsay ,Proc R. Soc. London **343**, 17 (1975).
- [17] R. S. Mulliken e A. Christy, Phys. Rev. **38**, 87 (1931).
- [18] I. Kopp e J. T. Hougen, Can. J. Phys. **45**, 2581 (1967).
- [19] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, e W. T. Vettering, *Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing* (Cambridge University Press, New York, 1989), p. 519.
- [20] J. A. Beswick e M. Horani, Chem. Phys. Lett. **78**, 4 (1981).
- [21] H. Wang, X. Zhou, S. Liu, B. Liang, D. Dai, e X. Yang, J. Chem. Phys. **132**, 2444309 (2010).
- [22] H. Gritli, Z. Ben Lakhdar, G. Chambaud, e P. Rosmus, Chem. Phys. **178**, 233 (1993).
- [23] A. A. Michelson e E. W. Morley, Amer. J. Science. 203, vol. 34 (1887)

- [24] O. L. Alves, **Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier**. Laboratório de Química do Estado Sólido - Instituto de Química - UNICAMP. (http://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia_lqes_meprotec_espec_fourier.pdf). Acessado em 20 de janeiro de 2015.
- [25] J. Gronholz, W. Herres, **Understanding FT-IR: Data Processing**. Dr. A. Huenting Publishers. Vols. 1(84), 3(85).
- [26] G. Chambaud, H. Gritli, P. Rosmus, H. J. Werner, and P. J. Knowles, *Mol. Phys.* **98**, 1793 (2000).