



UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
DOUTORADO EM FÍSICA

LAÍS LEAL LESSA

**ANÁLISE DE ALTA RESOLUÇÃO DE SEIS BANDAS DA TRANSIÇÃO
ELETRÔNICA $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ DO N_2O^+**

Volta Redonda
2017

LAÍS LEAL LESSA

**ANÁLISE DE ALTA RESOLUÇÃO DE SEIS BANDAS DA TRANSIÇÃO
ELETRÔNICA $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ DO N_2O^+**

Tese apresentada ao Curso de Pós-graduação em Física da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para a obtenção do Grau de Doutor em Ciências (Física).

Orientador: Prof. Dr. CARLOS EDUARDO FELLOWS

Volta Redonda
2017

L638a Lessa, Laís Leal
ANÁLISE DE ALTA RESOLUÇÃO DE SEIS BANDAS DA TRANSIÇÃO
ELETRÔNICA A2SIGMA+-X2PI DO N2O+ / Laís Leal Lessa ; Carlos
Eduardo Fellows, orientador. Niterói, 2017.
98 f. : il.

Tese (doutorado)-Universidade Federal Fluminense, Niterói,
2017.

DOI: <http://dx.doi.org/10.22409/PPGF.2017.d.10130509752>

1. Física Molecular. 2. Espectroscopia Molecular. 3.
Produção intelectual. I. Título II. Fellows, Carlos Eduardo,
orientador. III. Universidade Federal Fluminense. Instituto de
Física.

CDD -

"Cada pessoa deve trabalhar para o seu aperfeiçoamento e, ao mesmo tempo, participar da responsabilidade coletiva por toda a humanidade."

(Marie Curie)

Dedico esta Tese a todas as mulheres que almejam uma carreira na ciência. Não desistam, vocês são mais fortes e capazes do que jamais poderão imaginar.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer a todos os professores e responsáveis pelo Programa de Pós-Graduação da Universidade Federal Fluminense pela oportunidade de cursar o Doutorado em Física e pela confiança depositada em mim para fazê-lo sem ter um mestrado.

Agradeço ao meu orientador, Professor Doutor Carlos Eduardo Fellows, que apostou e acreditou em mim. Obrigada por todos os momentos de apoio e conselhos. Todas as horas de trabalho ao seu lado foram de grande aprendizado e serei eternamente grata por isso.

Um obrigado especial à Yris, que me acolheu e me ajudou a me estabelecer em uma cidade estranha a ambas no início dessa jornada. Jamais esquecerei todo o carinho e ajuda que recebi de toda a sua família.

Agradeço a todos os meus colegas de pós-graduação. Todos vocês foram peças importantes para o meu aprendizado. Obrigada por todas as tardes de estudos, por todas as trocas de ideias, por todos os momentos de descontração. Gostaria também de agradecer especialmente a Anderson, Alan e Marcello, que no final dessa jornada se empenharam em me manter animada para terminar essa árdua tarefa. Obrigada por todas as conversas, por todas as motivações, por todas as risadas, por todas as provas de cerveja, por todos os almoços, por todos os cafés não-tomados, por todos os lanches na "tenda verde da tia", obrigada.

Agradeço a toda minha família e amigos por sempre me apoiarem e me incentivarem. Obrigada também pela imensa paciência com a minha incessante ausência durante os longos cinco anos de doutorado. Prometo me esforçar para estar ao lado de vocês da mesma maneira que estiveram ao meu lado por todo esse tempo.

Por fim, agradeço ao meu noivo por todo incentivo, consolo e broncas. Obrigada por todo apoio, pelo colo para chorar, pelas conversas sobre física que só você aguenta. Você torna a minha vida mais leve e eu não me imagino passando por tudo que passei nos últimos anos sem você ao meu lado. Seu olhar me faz acreditar que sou capaz e passarei o resto da vida me empenhando em mostrá-lo o quanto capaz você também é.

Resumo

O presente trabalho consiste em tratar espectros de alta resolução da transição eletrônica $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ do cátion do óxido nitroso. As bandas vibracionais 100 – 000, 000 – 001, 001 – 001, 000 – 100, 100 – 100 e 001 – 101 foram tratadas com o objetivo de obter novas constantes moleculares e de refinar constantes moleculares já calculadas anteriormente. Os resultados desses tratamentos geraram a publicação de dois artigos: (Lessa, de Cândido, & Fellows, 2014) e (Lessa, Martins, & Fellows, 2015). Já a banda 000 – 000 foi tratada com um método estocástico de ajuste, simulated annealing, com o intuito de mostrar a confiabilidade e a eficácia desse método na redução de números de onda em constantes moleculares.

Abstract

The present work consists in treating high-resolution spectra of the $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ electronic transition of the nitrous oxide cation. The $100 - 000$, $000 - 001$, $001 - 001$, $000 - 100$, $100 - 100$ and $001 - 101$ vibrational bands were treated with the purpose to acquire new molecular constants and to improve previously calculated molecular constants. These treatments results generated two articles publications: (Lessa, de Cândido, & Fellows, 2014) and (Lessa, Martins, & Fellows, 2015). On the other hand, the $000 - 000$ band was treated with a stochastic fitting method, simulated annealing, to show the reliability and the efficiency of this method in reducing wave numbers into molecular constants.

Sumário

RESUMO.....	VII
ABSTRACT	VIII
1. INTRODUÇÃO	1
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	4
2.1. A APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER	4
2.2. ESTADOS DE UMA MOLÉCULA	8
2.3. ESTADOS ELETRÔNICOS	10
2.4. VIBRAÇÃO	11
2.5. ROTAÇÃO.....	13
2.6. RADICAIS E ÍONS TRIATÔMICOS LINEARES	16
2.6.1. <i>Vibrações</i>	16
2.6.2. <i>Interação da Rotação com a Vibração</i>	18
2.6.3. <i>Estados Eletrônicos</i>	19
2.7. MOMENTOS ANGULARES DA MOLÉCULA.....	20
2.7.1. <i>Momento Angular Orbital Eletrônico</i>	21
2.7.2. <i>Momento Angular de Spin Eletrônico</i>	22
2.7.3. <i>Momento Angular Total Eletrônico</i>	23
2.7.4. <i>Notação de um Estado Eletrônico</i>	23
2.7.5. <i>Momento Angular de Rotação Nuclear</i>	24
2.7.6. <i>Momento Angular Total sem Spin</i>	24
2.7.7. <i>Momento Angular Total Molecular</i>	25
2.7.8. <i>Acoplamento entre Movimento Rotacional e Movimento Eletrônico</i>	25
2.8. PROPRIEDADES DE SIMETRIA	27
2.8.1. <i>Gerade (g) e Ungerade (u)</i>	27
2.8.2. <i>Simetria de Krong</i>	28
2.8.3. <i>Paridade + e -</i>	28
2.8.4. <i>Paridade (e) e (f)</i>	30
2.8.5. <i>Simétrica (s) e Antissimétrica (a)</i>	31
2.9. CASOS DE ACOPLAMENTO DE HUND.....	31
2.9.1. <i>Caso (a) de Hund</i>	31
2.9.2. <i>Caso (b) de Hund</i>	33
2.9.3. <i>Caso (c) de Hund</i>	34
2.10. REGRAS DE SELEÇÃO	35
3. REVISÃO DA LITERATURA PARA A MOLÉCULA N_2O^+	37
3.1. A TRANSIÇÃO ELETRÔNICA $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$	37
3.2. OS CASOS DE HUND PARA A TRANSIÇÃO $^2\Sigma - ^2\Pi$	39
3.3. CÁLCULO DAS ENERGIAS ROTACIONAIS	41
3.4. ANÁLISES ANTERIORES	43
4. EXPERIMENTOS	47

4.1.	IONIZAÇÃO PENNING	49
4.2.	ESPECTRÔMETRO DE FOURIER	51
4.2.1.	GERAÇÃO DE DADOS.....	52
5.	ANÁLISE.....	57
5.1.	BANDA 100 – 000	58
5.2.	BANDA 000 – 001	60
5.3.	BANDA 001 – 001	62
5.4.	BANDA 000 – 100	64
5.5.	BANDA 100 – 100	65
5.6.	BANDA 001 – 101	66
5.7.	BANDA 000 – 000 ANALISADA COM SIMULATED ANNEALING.....	68
6.	CONCLUSÕES	76
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	80
8.	APÊNDICE	83

1. INTRODUÇÃO

A presente tese possui ênfase em física molecular. Nela, são tratados espectros de alta resolução da transição eletrônica $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ do radical molecular N_2O^+ . O tratamento consiste na identificação e classificação das raías das bandas vibracionais contidas no espectro para posterior utilização desses dados em programas de ajuste que permitem o cálculo das constantes moleculares dessas bandas vibracionais. As bandas vibracionais 100 – 000, 000 – 001, 001 – 001, 000 – 100, 100 – 100 e 001 – 101 foram tratadas com o objetivo de obter novas constantes moleculares e de refinar constantes moleculares já calculadas anteriormente. O tratamento dessas bandas vibracionais gerou a publicação de dois artigos: (Lessa, de Cândido, & Fellows, 2014) e (Lessa, Martins, & Fellows, 2015). Já a banda 000 – 000 foi tratada com um método estocástico de ajuste, simulated annealing (Vanderbilt & Louie, 1984), com o intuito de mostrar a confiabilidade e eficácia desse método na redução de números de onda em constantes moleculares.

Na camada atmosférica superior, o íon triatômico linear N_2O^+ é uma espécie intermediária nas reações íon-molécula entre cátions de oxigênio e moléculas de nitrogênio para gerar, como produto final, NO^+ e átomos de nitrogênio.

Da mesma forma que os radicais NCO , BO_2 , CS_2^+ e CO_2 , o cátion N_2O^+ pertence ao grupo de moléculas triatômicas com 15 elétrons de valência, com o estado fundamental eletrônico sendo $X^2\Pi$. Esse estado fundamental $^2\Pi$ exibe um orbital e uma degenerescência de spin característicos de uma forte transição eletrônica $^2\Sigma^+ - ^2\Pi$ situada na região da radiação do ultravioleta próximo, isto é, entre 4000 Å e 3000 Å (Fellows, 2013). Além disso, efeitos combinados de spin-órbita, interações Renner-Teller e ressonâncias de Fermi resultam em um padrão complicado de níveis vibracionais do estado eletrônico fundamental. O estado excitado,

por sua vez, apresenta ausência de momento angular orbital, resultando em uma estrutura vibracional mais simples. (Fellows, 2013)

Para a análise das bandas vibracionais, foi necessária a compreensão da física molecular de radicais e íons triatômicos lineares desenvolvida a partir da aproximação de Born-Oppenheimer. Toda a discussão teórica necessária para compreender a análise dessas bandas, incluindo as aproximações usadas para se chegar às expressões utilizadas para descrever os estados eletrônicos envolvidos nesse trabalho, é apresentada no capítulo 2.

O radical N_2O^+ foi observado pela primeira vez por Brocklehurst em 1958 (Brocklehurst, 1958), irradiando óxido nitroso com raio-X, mas a primeira grande análise do espectro de emissão da transição eletrônica $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ do cátion N_2O^+ foi realizada por Callomon e Creutzberg, quando foi identificado um grande número de cabeças de banda do espectro de chapa fotográfica do $N_2^{16}O^+$ e do $N_2^{18}O^+$ gravado usando uma lâmpada de cátodo oco (Callomon & Creutzberg, 1974). Eles também realizaram a primeira análise da estrutura vibracional do estado eletrônico fundamental, $X^2\Pi$, e fizeram também uma análise preliminar de rotação das bandas mais intensas.

No capítulo 3 é feito um estudo detalhado sobre a transição eletrônica $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$, sobre os cálculos das energias rotacionais dessa transição e sobre as análises de bandas dessa transição feitas anteriormente a esse trabalho, incluindo as análises feitas por Callomon e Creutzberg (Callomon & Creutzberg, 1974), Abed *et al.* (Abed, Broyer, Carré, Gaillard, & Larzillière, 1983), Larzillière e Jungen (Larzillière & Jungen, 1989), Fellows e Vervloet (Fellows & Vervloet, 2001) e, ainda, uma posterior análise feita por Fellows (Fellows, 2013).

No capítulo 4 é apresentada uma descrição dos experimentos que geraram os espectros utilizados neste trabalho, incluindo uma explicação sobre o funcionamento da espectroscopia de alta resolução por transformada de Fourier, utilizada em ambos os experimentos.

No capítulo 5 toda a análise feita para cada banda é detalhada. Aqui se incluem os resultados para os cálculos das constantes moleculares e as respectivas constantes calculadas anteriormente, quando houver, para efeito de comparação. Também é explicado nesse capítulo todo o processo de análise do método de simulated annealing quando usado para reduzir números de onda em constantes moleculares.

No capítulo 6 toda a análise feita no capítulo anterior é discutida. São expostas então as considerações finais para a análise de cada banda e para a utilização do método de simulated annealing e, por fim, são explicadas as possibilidades de estudos futuros a partir do trabalho exposto nessa tese.

Neste estudo, ambas as sub-bandas foram analisadas, $X^2\Pi_{3/2}$ e $X^2\Pi_{1/2}$, para todas as bandas vibracionais, permitindo assim o aprimoramento de muitas constantes moleculares e o cálculo inédito de outras, além de auxiliar na comprovação do método de simulated annealing como procedimento confiável e eficaz para o ajuste de números de onda em constantes moleculares.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste trabalho, é feito o tratamento do íon molecular N_2O^+ . O respectivo tratamento teórico requer, portanto, o conhecimento de Física Molecular, com ênfase em moléculas triatômicas, suas Hamiltonianas, suas funções de onda e respectivas aproximações.

Para isso, este capítulo apresenta a Física Molecular a partir da aproximação de Born-Oppenheimer para moléculas diatômicas, discute aproximações para as energias eletrônica, vibracional e rotacional da molécula e, depois, estende esses conceitos para uma molécula triatômica linear, caso da molécula N_2O^+ . A partir de então o capítulo se dedica a tratar de momentos angulares, propriedades de simetrias, acoplamentos de Hund e regras de seleção aplicáveis a esse tipo de molécula.

Este capítulo, portanto, fundamenta uma base teórica para o posterior tratamento dos espectros do íon N_2O^+ obtidos em laboratório e apresentados nos próximos capítulos.

2.1. A Aproximação de Born-Oppenheimer

Na Mecânica Quântica, quando um operador hamiltoniano é aplicado à função de onda de uma partícula, tem-se como resultado a energia da partícula no estado correspondente à função de onda. A energia encontrada é o autovalor da função de onda, que, por sua vez, é o autoestado da partícula. Toda essa operação é traduzida matematicamente pela equação de Schrödinger (Herzberg, 1939):

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

Considerando que uma molécula esteja em um estado estacionário, é possível resolver a equação (2.1) para essa molécula, bastando, para isso, encontrar uma solução para a equação independente do tempo, considerando ainda que a função de onda dependa das coordenadas nucleares e eletrônicas da molécula (Sakurai, 1994). Dessa forma, a equação passa a ser escrita assim:

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

onde a função de onda $\psi_{e,n}(r; R)$ depende explicitamente das coordenadas eletrônicas r , e nucleares R , sendo E a energia total da molécula. Para resolver a equação (2.2), será necessário realizar algumas aproximações.

Em seu trabalho de 1927, Max Born e J. Robert Oppenheimer propuseram o desacoplamento dos movimentos eletrônicos e nucleares para permitir a resolução desse problema. Esse desacoplamento ficou conhecido como aproximação de Born-Oppenheimer (Born & Oppenheimer, 1927).

A aproximação parte da solução da equação diferencial de Schrödinger utilizando o método de separação de variáveis. Considerando-se que a massa do núcleo é muito maior que a massa dos elétrons ($m_\alpha \gg m$), e que, por isso, a coordenada dos núcleos se mantém constante durante o movimento dos elétrons, tornando possível considerá-la como parâmetro, já que os elétrons são muito mais velozes (Levine, 2000). Dessa forma, é plausível propor que a função de onda total $\psi_{e,n}(r; R)$ seja separada em duas funções, uma descrevendo a dinâmica dos núcleos (ψ_n) e outra descrevendo a nuvem eletrônica (ψ_e) da molécula:

$$\psi_{e,n}(r; R) = \psi_e(r; R)\psi_n(R) \quad (2.3)$$

Para facilitar a notação, podemos considerar $\psi_{e,n}(r; R) = \psi_{e,n}$; $\psi_e(r; R) = \psi_e$ e $\psi_n(R) = \psi_n$. Portanto, a equação (2.2) para uma molécula na aproximação de Born-Oppenheimer passa a ser descrita como:

$$\hat{H}\psi_e\psi_n = E\psi_e\psi_n \quad (2.4)$$

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 os índices α e β nos somatórios se referem aos núcleos e os índices i e j se referem aos elétrons. O primeiro termo desse operador hamiltoniano é o operador de energia cinética dos núcleos, sendo m_{α} a massa do núcleo α e ∇_{α}^2 o laplaciano em relação às coordenadas de posição do núcleo α ; o segundo termo é o operador de energia cinética dos elétrons, sendo m a massa dos elétrons e ∇_i^2 o laplaciano em relação às coordenadas de posição do elétron i ; o terceiro termo representa as repulsões entre os núcleos, com $R_{\alpha\beta}$ sendo a distância entre os núcleos α e β de números atômicos Z_{α} e Z_{β} e e' sendo a carga elétrica elementar; o quarto termo representa as atrações entre os elétrons e os núcleos, sendo $r_{i\alpha}$ a distância entre o elétron i e o núcleo α ; por fim, o quinto termo representa a repulsão entre os elétrons, sendo r_{ij} a

distância entre os elétrons i e j .

O segundo, o quarto e o quinto termo do hamiltoniano molecular (equação (2.5)) podem formar juntos um hamiltoniano puramente eletrônico, \hat{H}_e :

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

O operador \hat{H}_e 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 ainda mais a notação, podemos representar o terceiro termo do hamiltoniano Molecular (equação (2.5)), que representa as repulsões nucleares, por V_n :

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

Sendo $R_{\alpha\beta}$ um valor fixo, que admite infinitas possibilidades. Para cada possibilidade de valor para $R_{\alpha\beta}$, a equação de Schrödinger será resolvida novamente (Levine, 2000).

Substituindo V_n e \hat{H}_e na equação (2.5), obtemos:

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

A equação (2.4) é reescrita da seguinte forma:

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

Como o hamiltoniano eletrônico não atua nas coordenadas nucleares, ψ_n , teremos:

$$\hat{H}_e (\psi_e \psi_n) = E_e (\psi_e \psi_n), \quad (2.11)$$

substituindo a equação (2.11) na equação (2.10):

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

O objetivo final da aproximação de Born-Oppenheimer é desacoplar o movimento nuclear do eletrônico, obtendo duas equações separadas para cada tipo de movimento. Porém, pode-se observar que o primeiro termo da equação (2.12) impede essa separação, já que o operador ∇_α^2 atua nas duas funções de onda ao mesmo tempo. Por consequência, é necessária a utilização de uma aproximação para este termo. Primeiro, utilizou-se a propriedade do Laplaciano, que permite escrever o termo com ∇_α^2 assim:

$$\nabla_\alpha^2 (\psi_e \psi_n) = \psi_e \nabla_\alpha^2 (\psi_n) + \psi_n \nabla_\alpha^2 (\psi_e) + 2(\nabla_\alpha \psi_e)(\nabla_\alpha \psi_n). \quad (2.13)$$

Lembrando que ψ_n depende estritamente de coordenadas nucleares, mas ψ_e depende parametricamente tanto de coordenadas eletrônicas quanto nucleares, devido ao $r_{i\alpha}$ que é uma função de $(x_i - x_\alpha)$, $(y_i - y_\alpha)$ e $(z_i - z_\alpha)$. Sendo assim, $\frac{\partial \psi_e}{\partial x_\alpha} = -\frac{\partial \psi_e}{\partial x_i}$ e $\frac{\partial^2 \psi_e}{\partial x_\alpha^2} = \frac{\partial^2 \psi_e}{\partial x_i^2}$. Generalizando para todas as coordenadas, temos que $\nabla_\alpha \psi_e = -\nabla_i \psi_e$ e $\nabla_\alpha^2 \psi_e = \nabla_i^2 \psi_e$.

Sendo o operador momento dado por $\hat{p} = -i\hbar\nabla$, podemos reescrever o termo com ∇_α^2 da seguinte forma:

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

Analisando a equação (2.14) e representando as médias dos momentos eletrônicos e nucleares da molécula respectivamente por p_i e p_α , podemos deduzir que a ordem de magnitude da razão entre o terceiro e o primeiro termo da equação (2.14) será $\frac{p_i p_\alpha}{p_\alpha^2} = \frac{p_i}{p_\alpha}$ e a razão entre o segundo e o primeiro termo da equação (2.14) será $\frac{p_i^2}{p_\alpha^2}$. Levando em consideração que $p_\alpha \propto m_\alpha$, $p_i \propto m_i$ e ainda que $m_\alpha \gg m_i$, podemos concluir que os dois últimos termos da equação (2.14) são muito pequenos em relação ao primeiro e, por isso, podem ser desprezados. Dessa forma, o operador ∇_α^2 pode ser substituído por:

$$\nabla_\alpha^2 (\psi_e \psi_n) \approx \psi_e \nabla_\alpha^2 (\psi_n) \quad (2.15)$$

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

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

Considerando também $(V_n + E_e)$ como a energia potencial U , obtemos:

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

Dividindo a equação (2.17) por ψ_e , obtemos a equação de Schrödinger nuclear, desacoplada da parte eletrônica:

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

Agora, podemos representar o hamiltoniano nuclear, \hat{H}_n , como:

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

O hamiltoniano nuclear \hat{H}_n descreve o movimento dos núcleos da molécula sob um potencial efetivo U . As soluções da equação (2.18) descrevem as vibrações, rotações e translações moleculares.

Em conclusão, foi mostrado que a aproximação de Born-Oppenheimer resulta em duas equações independentes: uma caracterizando a configuração nuclear e outra caracterizando a configuração eletrônica da molécula (Levine, 2000) :

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

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

2.2. Estados de uma molécula

A aproximação de Born-Oppenheimer, apresentada na seção anterior, mostra que é possível realizar um tratamento matemático diferente para cada tipo de energia associada à função de onda total da molécula. Em primeira aproximação no quadro teórico da aproximação de Born-Oppenheimer, portanto, podemos considerar a energia de uma molécula separada em três partes, sendo a energia total da molécula a soma de todas elas:

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

Na equação (2.22), E_e representa a energia eletrônica, associada às configurações da nuvem de elétrons da molécula; E_v representa a energia vibracional, relacionada aos movimentos de vibração dos núcleos moleculares; e E_r , a energia rotacional, relativa às rotações dos núcleos da molécula. Na Figura 2-1, é apresentado um esquema dos estados eletrônicos de uma molécula, com seus níveis vibracionais e rotacionais.

Na Figura 2-1 estão representados esquematicamente dois estados eletrônicos (A e B) de uma molécula diatômica qualquer, com seus respectivos níveis vibracionais e rotacionais. Como é possível observar, o estado eletrônico B se encontra energeticamente acima do estado eletrônico inferior, A. Cada estado eletrônico possui níveis vibracionais de energia (quanto maior o número quântico v , maior é a energia vibracional) e cada nível vibracional possui níveis rotacionais de energia (quanto maior o número quântico J , maior é a energia rotacional).

As setas na figura representam duas possíveis transições entre níveis de energia. A menor das setas conecta o nível rotacional de $J'' = 8$ ao nível rotacional de $J'' = 7$, ambos pertencentes ao nível vibracional $v'' = 0$ do estado eletrônico A. Portanto, esta seta representa uma transição rotacional. O conjunto de transições rotacionais expressas por suas respectivas energias comparadas às suas intensidades relativas (relacionadas à quantidade de vezes que cada transição acontece em um intervalo de tempo) caracteriza o espectro rotacional de uma molécula.

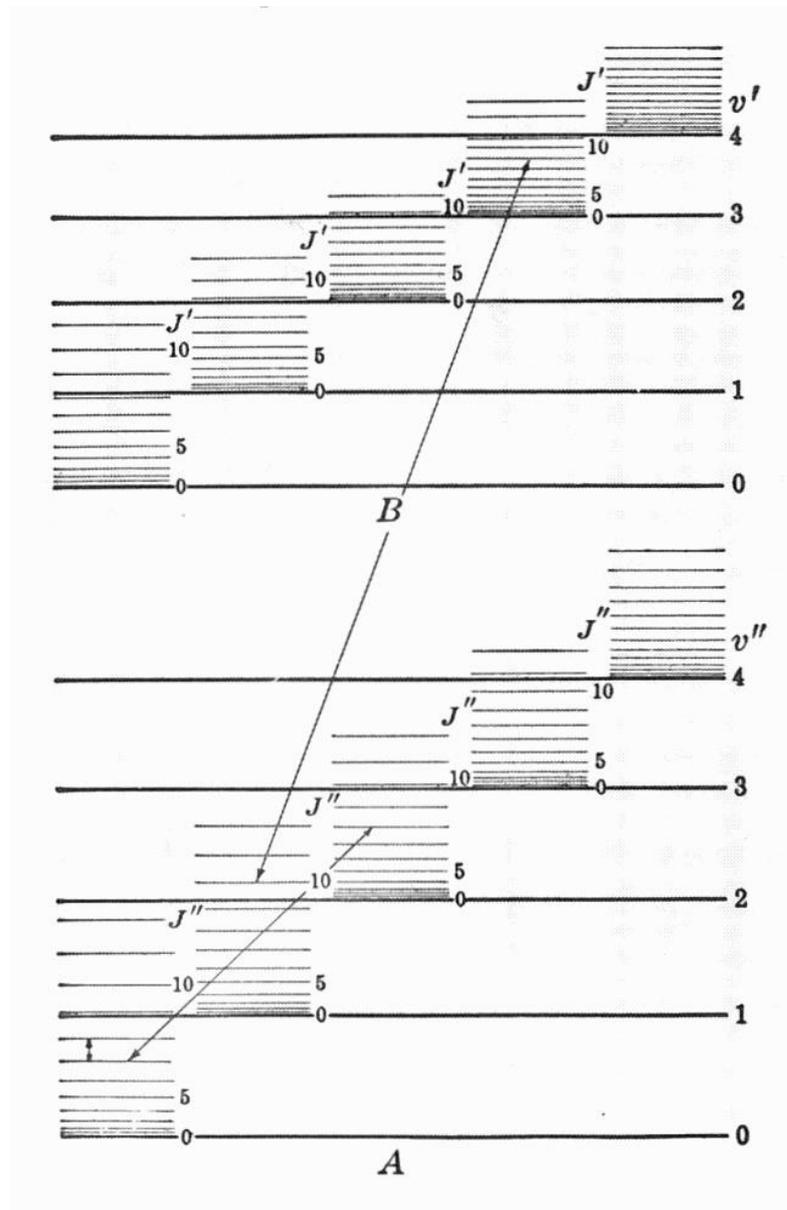


Figura 2-1: A e B são dois estados eletrônicos consecutivos, v' e v'' são os níveis vibracionais e J' e J'' são os níveis rotacionais de uma molécula. Figura do livro (Herzberg, 1971)

A seta de tamanho médio, mostrada na Figura 2-1, conecta o nível rotacional de $J'' = 8$ do nível vibracional de $v'' = 2$ ao nível rotacional de $J'' = 7$ do nível vibracional de $v'' = 0$, ambos pertencentes ao estado eletrônico A. Sendo assim, esta seta representa uma transição vibracional-rotacional e o conjunto dessas transições caracteriza o espectro vibracional-rotacional.

A maior seta desta figura conecta o nível rotacional de $J' = 9$ do nível vibracional $v' = 3$ do estado eletrônico B ao nível rotacional de $J'' = 10$ do nível vibracional $v'' = 1$ do estado eletrônico A. Esta seta representa uma transição eletrônico-vibracional-rotacional e o conjunto dessas transições caracteriza o espectro eletrônico-vibracional-rotacional. Os espectros tratados no presente trabalho são deste tipo.

Nas próximas seções será explicado o conceito de estados eletrônicos, vibracionais e rotacionais e as diferenças entre eles (Herzberg, 1971). Para facilitar, desenvolveremos os fundamentos teóricos para uma molécula diatômica, depois estes conceitos serão estendidos para tratar uma molécula triatômica linear, que é o caso do íon molecular tratado neste trabalho, N_2O^+ .

2.3. Estados Eletrônicos

Para entender os diferentes estados eletrônicos de uma molécula diatômica, com suas diferentes constantes vibracionais e rotacionais, é necessário levar em consideração o movimento dos elétrons em torno dos dois núcleos e analisar suas energias (Herzberg, 1971). Conseqüentemente, o estudo dos estados eletrônicos de uma molécula diatômica consiste em compreender o comportamento dos momentos angulares orbital e de spin presentes em cada um desses estados.

Para um átomo isolado, cada elétron pode ser caracterizado por dois números quânticos: n , o número quântico principal, e l , o número quântico azimutal. Este último representa o momento angular orbital em unidades de \hbar (Herzberg, 1971).

No caso de uma molécula diatômica, o vetor do momento angular orbital de cada elétron é orientado na direção do campo elétrico existente entre os dois núcleos da molécula. Levantando-se a degenerescência do átomo, as possíveis componentes desse vetor na direção do campo são $m_l\hbar$, onde $m_l = l; l - 1; l - 2; \dots; -l$.

Em primeira aproximação, a energia dos elétrons, sob a ação de um campo elétrico, é dada por:

$$E = C m_l^2; \quad (2.23)$$

sendo C uma constante. Como essa energia independe do sinal de m_l , podemos substituí-lo pelo número quântico $\lambda = |m_l| = l, l - 1, \dots, 0$. E a energia passa a ser descrita por:

$$E = C \lambda^2. \quad (2.24)$$

Pode-se observar que os estados do elétron que diferem apenas no sinal de m_l possuem a mesma energia.

Os orbitais dos estados de um elétron cujas funções de onda tem $\lambda = 0, 1, 2, \dots$; são chamados, respectivamente, de orbitais $\sigma, \pi, \delta, \dots$. Orbitais moleculares σ possuem $\lambda = 0$ e não são degenerados, já orbitais moleculares com $\lambda \neq 0$ possuem duas componentes em suas

funções de onda, uma com $m_l = +\lambda$ e outra com $m_l = -\lambda$, e são, portanto, duplamente degenerados.

Se a molécula em questão for homonuclear, suas funções de onda orbitais podem ser simétricas (pares) ou antissimétricas (ímpares) em relação ao centro de simetria da molécula. Essa propriedade é indicada por um subscrito na descrição de cada orbital λ , podendo ser *g* (gerade), para orbitais pares, ou *u* (ungerade), para orbitais ímpares.

Para um sistema com muitos elétrons, cada elétron pode ser caracterizado separadamente, movendo-se em um campo magnético proveniente dos núcleos e de todos os outros elétrons. Cada elétron presente em uma molécula pode ser descrito pelos números quânticos n_i , l_i , λ_i e s_i (número quântico associado ao spin do elétron). A função de onda total do sistema pode ser obtida, aproximadamente, pelo produto das funções de onda orbitais individuais de cada elétron $\chi_i(q_i)$ (Herzberg, 1971), sendo q_i a coordenada espacial do i -ésimo elétron:

$$\Psi = \chi_1(q_1)\chi_2(q_2)\chi_3(q_3) \dots \quad (2.25)$$

2.4. Vibração

As vibrações de uma molécula diatômica podem ser representadas, aproximadamente, pelo modelo do oscilador harmônico. Reduzindo-se o movimento dos dois núcleos ao movimento de uma única partícula de massa $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ e utilizando-se a diferença entre a distância internuclear e seu valor de equilíbrio, r_e , como x , o potencial de energia desse oscilador pode ser descrito classicamente como:

$$V = \frac{1}{2} kx^2 = \frac{1}{2} k(r - r_e)^2. \quad (2.26)$$

Sendo a relação entre a constante de força de oscilação, k , e a frequência de vibração do oscilador, ν_{osc} , dada por:

$$k = 4\pi^2 \mu \nu_{osc}^2. \quad (2.27)$$

Substituindo-se a função de energia potencial da equação de Schrödinger pela equação (2.26), pode-se calcular os níveis de energia do oscilador harmônico. Tal resolução encontra-se no livro (Herzberg, 1939). As energias vibracionais encontradas são:

$$E_v = h\nu_{osc} \left(v + \frac{1}{2} \right), \quad v = 0, 1, 2, 3, \dots, \quad (2.28)$$

onde v é o número quântico vibracional.

Em Espectroscopia Molecular, a energia costuma ser escrita em função de seus valores divididos por hc e, portanto, medida em cm^{-1} (números de onda). Dessa forma, podemos escrever a energia vibracional do oscilador harmônico quântico como:

$$G(v) = \frac{E_v}{hc} = \omega \left(v + \frac{1}{2} \right), \quad (2.29)$$

onde $\omega = \frac{v_{osc}}{c}$ é a frequência vibracional, medida em unidades de número de onda (cm^{-1}).

Na verdade, o potencial de uma molécula diatômica só pode ser considerado como o de um oscilador harmônico para valores de energia de vibração, e, portanto, números quânticos de vibração, muito baixos. Para valores de v mais elevados, o potencial correto é o de um oscilador anarmônico.

Uma possível aproximação para a energia potencial da molécula diatômica é dada pela função analítica de Morse:

$$V = D_e [1 - e^{-\beta(r-r_e)}]^2, \quad (2.30)$$

onde D_e é a energia de dissociação e $\beta = \sqrt{\frac{2\pi^2 c \mu}{D_e h}} \omega_e = 1.2177 \times 10^7 \omega_e \sqrt{\frac{\mu_A}{D_e}}$, sendo μ_A a massa reduzida em unidades de massa atômica. A equação (2.30) é mais precisa que o potencial harmônico (equação (2.26)) pois inclui a possibilidade de dissociação da molécula.

Os termos vibracionais para o potencial anarmônico da equação (2.30) são obtidos substituindo esse potencial na Equação de Schrödinger para a parte radial da função de onda de um oscilador rotativo (Dunham, 1929), resolvendo seus autovalores e dividindo as energias calculadas por hc , obtendo-se (Herzberg, 1971):

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots, \quad (2.31)$$

onde ω_e está relacionado à frequência de vibração de um oscilador anarmônico, considerando-se uma amplitude infinitesimal, e as constantes $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, ..., costumam ser pequenas em comparação ao ω_e . Na equação (2.31) o valor mínimo da energia do poço de potencial é usado como referência para a energia mínima (Herzberg, 1971).

A separação entre sucessivos níveis vibracionais de energia é dada por:

$$\begin{aligned} \Delta G \left(v + \frac{1}{2} \right) &= G(v+1) - G(v) & (2.32) \\ &= (\omega_e - \omega_e x_e + \omega_e y_e + \dots) \\ &\quad - (2\omega_e x_e - 3\omega_e y_e - \dots) \left(v + \frac{1}{2} \right) + 3\omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots; \end{aligned}$$

ou seja, ela diminui com o aumento de v nessa aproximação para o potencial anarmônico.

2.5. Rotação

A aproximação mais simples para descrever as rotações de uma molécula diatômica consiste no modelo de um rotor rígido para duas partículas de massas m_1 e m_2 . Essas partículas estão conectadas por uma haste sem massa, de comprimento fixo igual a r .

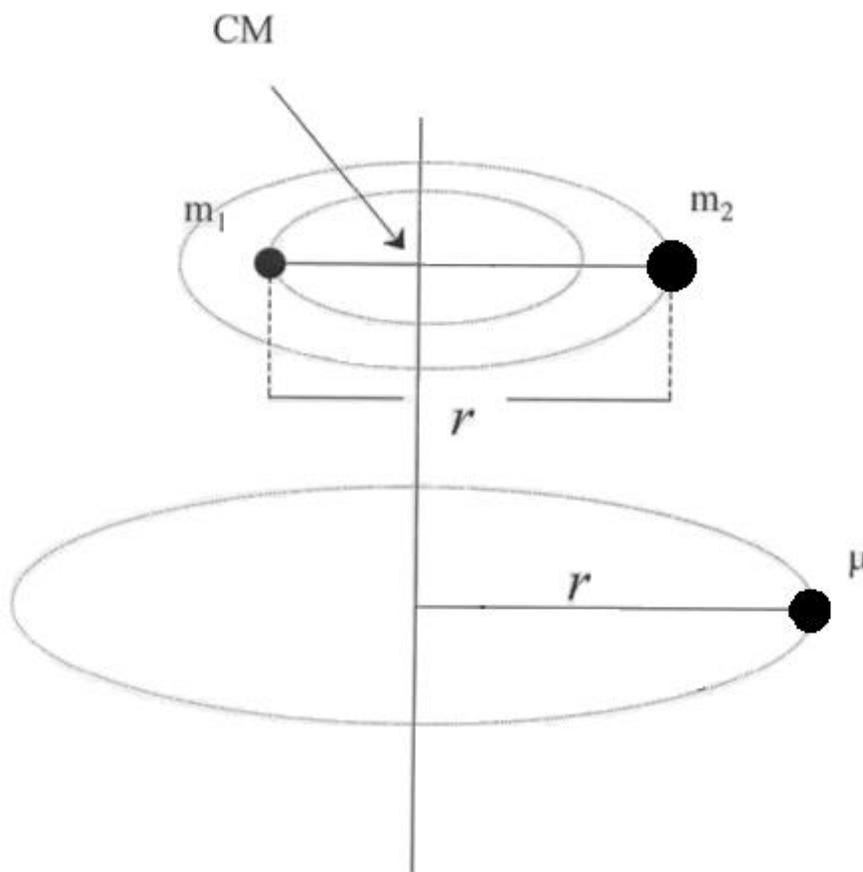


Figura 2-2: Representação da molécula diatômica com um núcleo com massa m_1 e outro com massa m_2 e de sua aproximação como uma molécula monoatômica cuja massa nuclear é μ . (Figura adaptada pela autora)

A energia de rotação desse sistema é:

$$E_r = \frac{1}{2} I \omega^2 \quad (2.33)$$

onde I é o momento de inércia da molécula e ω é a sua velocidade angular. O momento de inércia de um haltere com relação ao seu centro de massa é dado por:

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2, \quad (2.34)$$

sendo r_1 e r_2 , respectivamente, as distâncias das massas m_1 e m_2 ao centro de massa da molécula.

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

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}, \quad (2.35)$$

podemos escrever o momento de inércia como:

$$I = \mu r^2. \quad (2.36)$$

O momento angular do sistema é dado por $P = I\omega$. Substituindo-o na equação (2.33), obtemos:

$$E_r = \frac{P^2}{2I}. \quad (2.37)$$

Resolvendo, então, a equação de Schrödinger para o rotor rígido, obtemos:

$$E_r = \frac{h^2}{8\pi^2 \mu r^2} J(J+1) = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1), \quad J = 0, 1, 2, 3, 4 \dots \quad (2.38)$$

onde J é o número quântico rotacional, relacionado ao vetor de momento angular clássico \mathbf{P} da seguinte forma:

$$|\mathbf{P}| = \frac{h}{2\pi} \sqrt{J(J+1)}. \quad (2.39)$$

Dividindo a energia rotacional (equação (2.38)) pelo valor constante hc , a equação para a energia rotacional, em números de onda, se torna:

$$F(J) = \frac{E_r}{hc} = BJ(J+1), \quad (2.40)$$

onde

$$B = \frac{h}{8\pi^2 cI} = \frac{h}{8\pi^2 c\mu r^2} \quad (2.41)$$

é a constante rotacional da molécula.

Para cada valor de energia (autovalores da equação de onda), temos autofunções correspondentes, cujos quadrados dos respectivos módulos nos dão as densidades de probabilidade. Para o rotor rígido essas funções de onda são chamadas de “harmônicos de superfície”.

Para cada valor de $J > 0$, temos várias funções que correspondem a diferentes valores do momento magnético, M :

$$M = J, J-1, J-2, \dots, -J \quad (2.42)$$

sendo $\frac{Mh}{2\pi}$ o valor do momento angular na direção do eixo internuclear da molécula.

Como a molécula não é completamente rígida, haverá um leve aumento na distância internuclear enquanto a molécula estiver em rotação, devido à força centrífuga, aumentando ligeiramente o momento de inércia, I , e diminuindo, portanto, os níveis de energia.

Conseqüentemente, a fórmula da energia rotacional (2.40) é modificada, adicionando-se a ela um pequeno termo de distorção centrífuga:

$$F(J) = BJ(J + 1) - DJ^2(J + 1)^2 + \dots, \quad (2.43)$$

sendo D uma constante rotacional positiva e muito menor que B , aproximada por:

$$D = \frac{4B^3}{\omega^2},^1 \quad (2.44)$$

onde ω é a frequência vibracional em cm^{-1} .

A rotação e a vibração de uma molécula acontecem simultaneamente, portanto a interação entre ambas deve ser considerada. Se a molécula está vibrando, sua distância internuclear está constantemente mudando, assim como seu momento de inércia. Conseqüentemente, a constante rotacional B_v de cada nível vibracional v é diferente da mesma constante na posição de equilíbrio, B_e . B_v , portanto, deve ser a média de todos os valores possíveis dessa constante, para cada valor de distância internuclear:

$$B_v = \frac{h}{8\pi^2 c \mu} \left[\frac{1}{r^2} \right]_m = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \dots, \quad (2.45)$$

onde α_e é uma constante que depende da anarmonicidade da vibração e tem dependência também nas constantes B_e e ω_e , e é muito pequena em comparação com B_e .

Analogamente, a constante de rotação D passa a ter a forma:

$$D_v = D_e + \beta_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \dots \quad (2.46)$$

As constantes B_e e D_e são as mesmas constantes rotacionais B e D discutidas anteriormente para os estados rotacionais. A implementação do índice e subscrito a elas serve para simbolizar que elas são constantes que dependem do estado de equilíbrio vibracional, enquanto que B_v e D_v são a média de todos os valores possíveis dessas constantes.

Assim, a fórmula para os níveis de energia rotacionais de um certo nível vibracional, v , passa a ser:

$$F_v(J) = B_v J(J + 1) - D_v J^2(J + 1)^2 + \dots \quad (2.47)$$

¹ Essa aproximação pode ser usada para o potencial harmônico, possibilitando o cálculo de uma estimativa de D .

2.6. Radicais e Íons Triatômicos Lineares

Para estudar o comportamento de moléculas triatômicas, podemos considerar, inicialmente, que a aproximação de Born-Oppenheimer, desenvolvida previamente para moléculas diatômicas, descreve satisfatoriamente uma molécula triatômica linear, desde que se desconsidere que ela possa vibrar fora do eixo internuclear.

Para levar em conta todas as vibrações nos diferentes eixos possíveis de uma molécula triatômica, é preciso entender as interações dessas vibrações com os movimentos rotacionais e eletrônicos da molécula e, conseqüentemente, ajustar as aproximações obtidas até aqui.

2.6.1. Vibrações

As vibrações de uma molécula triatômica linear têm amplitudes de oscilação pequenas e podem ser descritas como uma superposição das chamadas "*vibrações normais*" das moléculas. Essas vibrações normais têm frequências características determinadas pelas constantes de força presentes na molécula (Herzberg, 1971).

Uma molécula triatômica linear com dois tipos diferentes de átomos é descrita como XY_2 . Uma molécula desse tipo possui três possíveis vibrações normais diferentes.

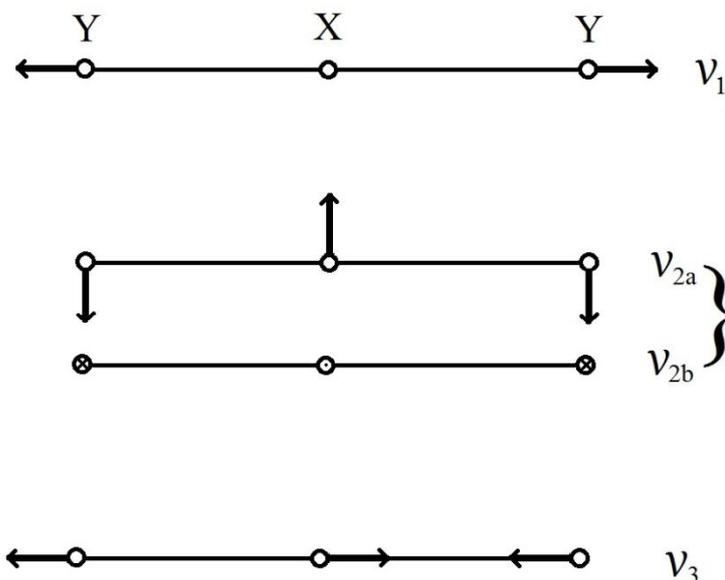


Figura 2-3: Vibrações normais de uma molécula linear XY_2 . (Figura adaptada de (Herzberg, 1971))

A Figura 2-3 representa as possíveis vibrações normais de uma molécula linear XY_2 . As vibrações ν_1 e ν_3 acontecem estritamente ao longo do eixo internuclear, já em ν_2 , os núcleos

oscilam nas direções perpendiculares ao eixo internuclear. A vibração do tipo ν_2 é duplamente degenerada, pois pode ser representada pela superposição das vibrações em dois planos distintos perpendiculares entre si e perpendiculares à direção do eixo internuclear.

A vibração do tipo ν_1 é totalmente simétrica, permanecendo inalterada frente a qualquer operação de simetria, e é representada por Σ_g^+ . A vibração do tipo ν_3 é antissimétrica em relação ao centro de simetria, sendo representada por Σ_u^+ . Já a vibração ν_2 , duplamente degenerada, é representada por Π_u .

Em primeira aproximação, os níveis de energia vibracional são considerados como grupos independentes de osciladores harmônicos. A energia vibracional resultante pode ser expressa como:

$$G(\nu_1, \nu_2, \nu_3) = \sum_i \omega_i \left(\nu_i + \frac{d_i}{2} \right), \quad (2.48)$$

que corresponde à equação da energia de um oscilador harmônico para uma molécula diatômica, onde ω_i é a frequência da vibração normal ν_i (em cm^{-1}), ν_i representa o número quântico vibracional e d_i vale 1 ou 2, dependendo da vibração ser não degenerada ou duplamente degenerada, respectivamente.

Para se levar em conta a interação entre as diferentes vibrações e suas anarmonicidades, é preciso considerar mais uma ordem de aproximação na expressão (2.48) (Herzberg, 1971). Portanto, a energia vibracional passa a ser:

$$G(\nu_1, \nu_2, \nu_3) = \sum_i \omega_i \left(\nu_i + \frac{d_i}{2} \right) + \sum_i \sum_{k \geq i} x_{ik} \left(\nu_i + \frac{d_i}{2} \right) \left(\nu_k + \frac{d_k}{2} \right) + \sum_i \sum_{k \geq i} g_{ik} l_i l_k, \quad (2.49)$$

onde x_{ik} e g_{ik} são constantes anarmônicas. O último termo da expressão (2.49) se aplica apenas a vibrações degeneradas e surge devido ao momento angular existente para essas vibrações, cujo valor é dado por $l_i \hbar$, onde, de acordo com (Herzberg, 1971),

$$l_i = \nu_i, \nu_i - 2, \dots, \xi, \quad (2.50)$$

sendo $\xi = 1$ ou 0 .

O momento angular decorrente da vibração degenerada pode ser explicado classicamente, considerando-se que as duas componentes vibracionais de ν_2 sejam excitadas simultaneamente com a mesma amplitude, mas com uma diferença de fase de 90° . Consequentemente, cada núcleo da molécula apresenta um movimento rotacional sobre o eixo

internuclear, em um plano perpendicular ao mesmo. Como todos os núcleos se movem no mesmo sentido, surge um momento angular sobre o eixo internuclear.

2.6.2. Interação da Rotação com a Vibração

O movimento rotacional de uma molécula triatômica linear é essencialmente igual ao movimento rotacional estudado para moléculas diatômicas, contanto que os níveis vibracionais sejam não degenerados (Herzberg, 1971). Nesse caso a fórmula para a energia rotacional é dada pela equação (2.43), onde agora é incluído um subscrito v , que corresponde ao conjunto dos números quânticos v_1 , v_2 e v_3 . Portanto, a constante rotacional para a molécula triatômica será análoga à constante rotacional da molécula diatômica, considerando-se, agora, os diferentes tipos de vibrações normais da molécula triatômica e seus índices correspondentes. Dessa forma, a constante rotacional para a molécula triatômica é dada por (Herzberg, 1971):

$$B_v = B_e - \sum \alpha_i \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) + \dots, \quad (2.51)$$

onde α_i são constantes rotacionais.

Para níveis vibracionais degenerados como Π , Δ , Φ , etc., a equação de energia rotacional também é análoga à equação para a molécula diatômica quando se leva em conta o acoplamento entre os movimentos rotacional e eletrônico. Tal acoplamento será explicado na seção 2.7.8. Nesse caso, o momento angular orbital eletrônico Λ , que aparece na equação da energia rotacional (2.70), é substituído por l_i :

$$F_v(J) = B_v[J(J + 1) - l_i^2]. \quad (2.52)$$

Para os níveis vibracionais Π , o número quântico de momento angular l_i levanta a degenerescência, acarretando no chamado *desdobramento-l*, análogo ao *desdobramento- Λ* , que será estudado na seção 2.7.8. A magnitude desse desdobramento é:

$$\Delta v = q_i J(J + 1), \quad (2.53)$$

sendo a constante de separação, q_i , calculada a partir das constantes rotacionais e vibracionais.

A expressão (2.52) não é a utilizada para tratar a molécula N_2O^+ nesse trabalho. A fórmula utilizada para tanto é descrita no capítulo 3.

2.6.3. Estados Eletrônicos

Os estados eletrônicos de uma molécula triatômica linear são analisados em duas partes separadas: os estados eletrônicos não degenerados e os estados eletrônicos degenerados.

Para os estados eletrônicos não degenerados a interação entre a vibração e o movimento eletrônico é análoga à de moléculas diatômicas. Assim, a energia de vibração eletrônica pode ser aproximada pela soma das energias eletrônica e vibracional:

$$E_{ev} = E_e + E_v, \quad (2.54)$$

também expressa por,

$$T_{ev} = T_e + G(v_1, v_2, v_3). \quad (2.55)$$

Por outro lado, em um estado eletrônico degenerado, existem vários níveis vibracionais-eletrônicos diferentes para uma dada combinação de estados eletrônicos e vibracionais. A Figura 2-4 a seguir mostra estes subníveis vibracionais-eletrônicos para vários níveis vibracionais da vibração ν_2 de uma molécula triatômica linear em um estado eletrônico Π_g .

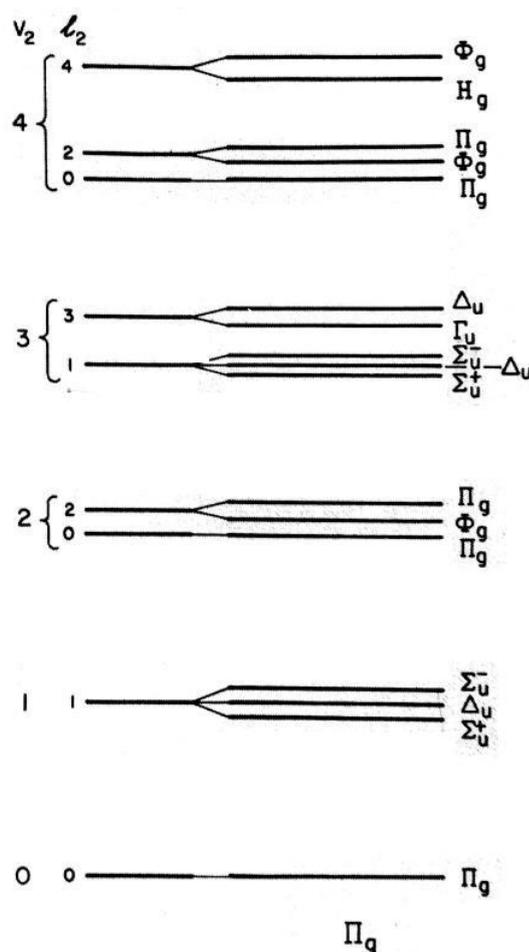


Figura 2-4: Separação dos subníveis vibracionais-eletrônicos em um estado Π_g de uma molécula XY_2 após excitação na vibração ν_2 . (Figura de (Herzberg, 1971).

Os momentos angulares eletrônico e vibracional formam uma resultante K' , chamada de *momento angular vibracional-eletrônico* e seu número quântico correspondente é representado por:

$$K' = |\pm\Lambda \pm l|. \quad (2.56)$$

Sendo que $K' = 0, 1, 2, \dots$ corresponde aos estados vibracionais-eletrônicos $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$

Na Figura 2-4, temos um estado Π , o que indica que $\Lambda = 1$. Pode-se notar, então, que nos subníveis com $l_2 = 1$ temos $K' = 0$ ou $K' = 2$, sendo que aparecem duas componentes com $K' = 0$: uma com $\Lambda = +1$ e $l_2 = -1$, gerando $K' = |+1 - 1| = 0$, e outra com $\Lambda = -1$ e $l_2 = +1$, gerando $K' = |-1 + 1| = 0$. Essas duas componentes geram, respectivamente, os subníveis Σ^+ e Σ^- .

Ao considerarmos esse acoplamento vibracional-eletrônico (chamado de *efeito Renner-Teller* (Herzberg, 1966)), podemos adaptar a expressão para a energia vibracional do sistema (2.49), incluindo algumas aproximações. Podemos, em primeiro lugar, adotar a nomenclatura $G(v_2, K')$, indicando que estamos trabalhando com um caso de excitação exclusivamente na vibração do tipo v_2 .

Para $K' = 0$ (estados Σ) e $v_2 = 1, 3, 5, \dots$, temos:

$$G^\pm(v_2, 0) = \omega_2 \sqrt{1 \pm \epsilon} (v_2 + 1). \quad (2.57)$$

Para $K' \neq 0$ e $v_2 = K' - 1$ (menores níveis vibracionais-eletrônicos possíveis para os tipos Π, Δ, \dots), temos:

$$G(v_2, K') = \omega_2 \left[(v_2 + 1) - \frac{1}{8} \epsilon^2 K'(K' + 1) \right]. \quad (2.58)$$

Por fim, para $K' \neq 0$ e $v_2 > K' - 1$ (estados Π, Δ, \dots), temos:

$$G^\pm(v_2, K') = \omega_2 \left(1 - \frac{1}{8} \epsilon^2 \right) (v_2 + 1) \pm \frac{1}{2} \omega_2 \epsilon \sqrt{(v_2 + 1)^2 K'^2}, \quad (2.59)$$

onde ϵ é o parâmetro de Renner.

O efeito da interação entre a vibração e o movimento eletrônico, apesar de mais complicado, gera resultados semelhantes para estados dubletos.

2.7. Momentos Angulares da Molécula

A compreensão do significado dos diferentes momentos angulares de uma molécula, e de suas representações, é essencial para entender a classificação de um estado eletrônico de

uma molécula. Nesta seção, serão apresentados os diferentes momentos angulares existentes em uma molécula.

2.7.1. Momento Angular Orbital Eletrônico

O momento angular orbital, denotado por L , advém da soma dos momentos angulares de cada elétron da molécula. Ele precessa em torno do eixo internuclear da molécula, mantendo, porém, sua componente axial constante, com módulo $M_L \hbar$, onde M_L pode assumir os seguintes valores:

$$M_L = L, L - 1, L - 2, \dots, -L. \quad (2.60)$$

Em um campo elétrico, se revertermos as direções do movimento de todos os elétrons da molécula, geraremos uma mudança de M_L para $-M_L$, sem modificarmos a energia do sistema. Isso significa que os estados de uma molécula diatômica com mesmo $|M_L|$ são duplamente degenerados.

Quanto mais forte for o campo elétrico, mais rápida será a precessão de L em torno do eixo internuclear. O momento angular orbital perde, então, seu significado, mas sua componente axial permanece constante. Por isso, os estados eletrônicos de uma molécula diatômica são classificados de acordo com o Λ , sendo:

$$\Lambda = |M_L|. \quad (2.61)$$

O vetor Λ representa a componente do momento angular orbital eletrônico L ao longo do eixo internuclear. Seu módulo pode assumir os seguintes valores:

$$\Lambda = 0, 1, 2, \dots, L. \quad (2.62)$$

Λ pode ser calculado como a soma dos momentos angulares orbitais de cada elétron da molécula, dessa forma:

$$\Lambda = \sum_i \lambda_i \quad (2.63)$$

A Figura 2-5 representa a precessão de L em torno do eixo internuclear.

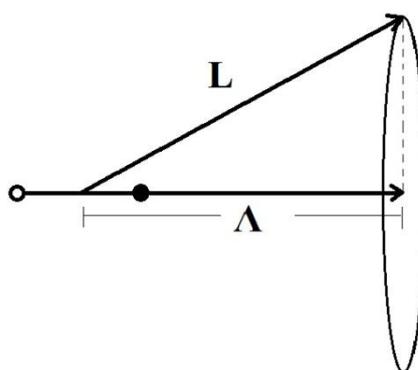


Figura 2-5: Precessão do momento angular orbital L em volta do eixo internuclear. (Figura de (Herzberg, 1939))

Para cada valor de L existem $L + 1$ estados distintos com energias diferentes. De acordo com o valor de Λ ($0, 1, 2, 3, \dots$), o estado molecular correspondente é classificado como $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$, respectivamente.

Os estados Σ ($\Lambda = 0$) não são degenerados, já os estados com $\Lambda > 0$ (Π, Δ, \dots) são duplamente degenerados, pois M_L pode assumir dois valores: $+\Lambda$ e $-\Lambda$.

2.7.2. Momento Angular de Spin Eletrônico

O momento angular de spin é a soma do spin de cada elétron da molécula, resultando no momento de spin total da molécula, \mathbf{S} . Ou seja:

$$\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i \quad (2.64)$$

O módulo desse vetor é denotado por S e representa o número quântico de spin, que pode ser inteiro, se o número de elétrons na molécula for par, ou semi-inteiro, se esse número for ímpar.

Para estados Σ ($\Lambda = 0$), S é fixo no espaço, na ausência de campo externo. Para $\Lambda \neq 0$ (estados Π, Δ, \dots) já existe um campo magnético interno na direção do eixo internuclear, devido ao movimento orbital dos elétrons. Esse campo interno causa a precessão de \mathbf{S} em torno do eixo internuclear, mantendo sua componente axial constante, de módulo $M_S \hbar$. Para manter a notação da literatura (Herzberg, 1971), M_S será representado pelo número quântico Σ . Este número quântico não deve ser confundido com o estado Σ , para $\Lambda = 0$. Apesar de ambos serem representados pela mesma letra, têm significados diferentes. Os valores que o número quântico de spin pode assumir são:

$$\Sigma = S, S - 1, S - 2, \dots, -S. \quad (2.65)$$

Portanto, existem $2S + 1$ valores possíveis para cada Σ .

2.7.3. Momento Angular Total Eletrônico

A interação do spin do elétron com o momento angular orbital dos elétrons (acoplamento spin-órbita) intensifica a separação dos estados degenerados. A resultante da soma do momento angular orbital eletrônico com a componente do spin na direção do eixo internuclear gera o chamado momento angular total eletrônico, representado por Ω :

$$\Omega = |\Lambda + \Sigma|. \quad (2.66)$$

Para qualquer estado com Λ diferente de zero, existem $2S + 1$ valores diferentes para Ω , correspondendo a diferentes energias do estado molecular. $2S + 1$ representa, portanto, a multiplicidade desse estado. Para estados com $\Lambda = 0$, não existe campo magnético na direção do eixo internuclear, não há interação entre o momento angular de spin e o momento angular orbital e, por isso, o momento angular total (Ω) não se forma.

Para estados com $\Lambda \neq 0$, cada componente de Ω é duplamente degenerada. Exceto para $\Omega = 0$, já que nesses casos é possível levantar a degenerescência utilizando uma aproximação refinada o bastante para levar em conta seu pequeno desdobramento.

2.7.4. Notação de um Estado Eletrônico

A notação utilizada na literatura (Herzberg, 1971) para representar os estados eletrônicos de uma molécula se dá pela representação do momento angular do estado molecular, com um sobrescrito do lado esquerdo indicando a multiplicidade do estado e o valor de Ω é colocado como subscrito seguindo o símbolo do estado.

Para exemplificar a notação mencionada e a soma vetorial que resulta no Ω , utilizaremos o caso de um estado eletrônico com $\Lambda = 2$ e $S = 1$:

$${}^{(2S+1)}(\Lambda)_{(\Lambda+\Sigma)} \leftrightarrow {}^3\Delta_{1,2,3} \quad (2.67)$$

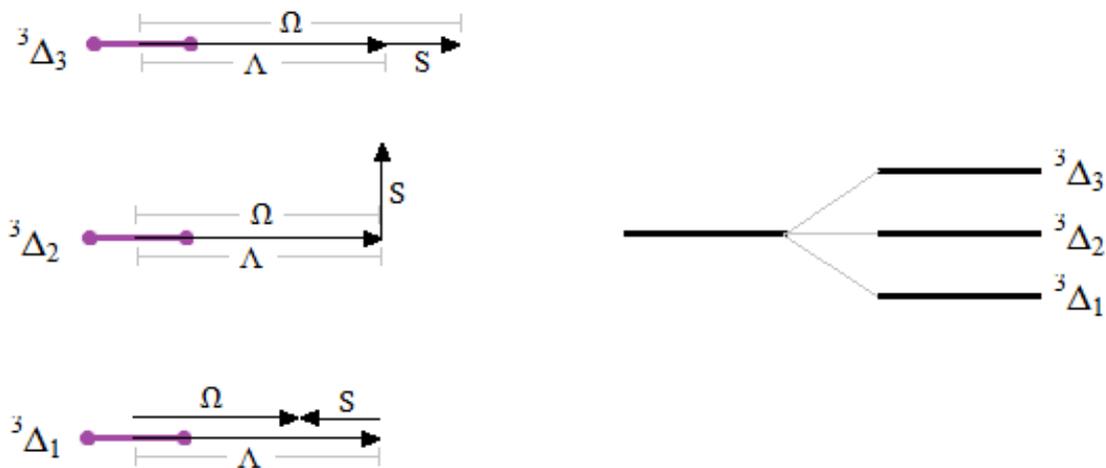


Figura 2-6: Demonstração da soma vetorial de Λ e S , gerando diferentes Ω e da respectiva separação do estado ${}^3\Delta$. (Figura de (Herzberg, 1939))

Além dessa representação, deve ser considerada ainda a utilização de uma letra maiúscula do alfabeto para designar uma ordem crescente de energia. Sendo assim, a letra A na frente da notação do estado indica que aquele é o primeiro estado de energia excitado da molécula, da mesma forma, o estado com a letra B na frente é o segundo estado excitado. O estado eletrônico fundamental, por convenção, é representado pela letra X .

Por exemplo, se o estado anteriormente mencionado pertencer ao primeiro estado eletrônico excitado da molécula, ele será representado da seguinte forma: $A^3\Delta$.

2.7.5. Momento Angular de Rotação Nuclear

Representado pela letra N , esse momento angular reflete a movimentação de rotação dos núcleos da molécula apenas.

2.7.6. Momento Angular Total sem Spin

Quando a interação entre o momento angular de spin eletrônico (S) e o momento angular orbital eletrônico (Λ) é muito fraca, o momento angular total eletrônico (Ω) não se forma. Dessa forma, o momento angular orbital eletrônico, Λ , e o momento angular de rotação

nuclear, \mathbf{N} , se somam, formando o momento angular total sem spin: \mathbf{K} . Essa soma vetorial é demonstrada na Figura 2-12.

2.7.7. Momento Angular Total Molecular

Os diferentes momentos angulares de uma molécula somados, incluindo o momento angular de spin dos elétrons (\mathbf{S}), o momento angular orbital ($\mathbf{\Lambda}$) e o momento angular de rotação nuclear (\mathbf{N}), formam o momento angular total molecular \mathbf{J} . A representação dessa soma vetorial é mostrada na Figura 2-10.

De acordo com (Herzberg, 1939), a magnitude de \mathbf{N} é completamente determinada pelo momento angular orbital ($\mathbf{\Lambda}$) e pelo momento angular total (\mathbf{J}), de forma que também é possível definir o momento angular de rotação nuclear, \mathbf{N} , como a componente do momento angular total perpendicular ao eixo internuclear, como pode ser visto também na Figura 2-10.

2.7.8. Acoplamento entre Movimento Rotacional e Movimento Eletrônico

A presença de elétrons na molécula diatômica, ou triatômica linear, implica que o momento de inércia ao longo do eixo, I_A , não seja nulo, embora seja muito pequeno. A energia do sistema é dada então por, (Herzberg, 1971):

$$F_v(J) = B_v J(J + 1) + (A - B_v)\Lambda^2, \quad (2.68)$$

onde,

$$A = \frac{\hbar^2}{4\pi c I_A} \quad (2.69)$$

Na equação (2.68), J é o número quântico rotacional, B_v é a constante rotacional do nível vibracional v e Λ é o momento angular orbital eletrônico.

A constante A é bem grande, pois é inversamente proporcional a I_A , contudo, seu valor é o mesmo para cada estado eletrônico. Sendo assim, para descrever os níveis puramente rotacionais, podemos excluir o termo $A\Lambda^2$ e reescrever os termos da energia (2.68) como:

$$F_v = B_v [J(J + 1) - \Lambda^2]. \quad (2.70)$$

Se for conveniente, também é possível retirar o termo $B_v\Lambda^2$ da energia rotacional (2.70), já que ele é constante para cada nível de vibração e, portanto, pode ser incluído na energia vibracional (2.49). Nesse caso, a expressão para a energia rotacional volta a ser a solução para

a energia de um rotor simples (2.40), sendo que agora o primeiro nível de rotação passa a ser $J = \Lambda$, em vez de $J = 0$.

O acoplamento entre a rotação da molécula e o movimento orbital dos elétrons, mesmo sendo pequeno, causa o levantamento da degenerescência de todos os estados com $\Lambda \neq 0$. Este desdobramento é chamado de *desdobramento* – Λ . A representação desse desdobramento é mostrada na Figura 2-7.

Considerando a molécula sem rotação, o campo magnético interno que causa a precessão de S é proporcional a Λ , como visto na seção 2.7.1, e a energia magnética de spin nesse campo interno é o produto do próprio campo magnético e do momento magnético de spin, como descrito em (Herzberg, 1939), que, por sua vez, é proporcional a Σ , como visto na seção 2.7.2. Dessa forma, a energia eletrônica dos componentes do multipletto, em primeira aproximação, pode ser descrita por:

$$T_e = T_0 + A\Lambda\Sigma, \quad (2.71)$$

Onde T_0 é o componente de energia eletrônica desconsiderando-se o spin e A é a constante de interação *spin-órbita*, que não deve ser confundida com a constante associada ao momento de inércia. A aproximação (2,71) para a energia dos componentes de um multipletto serve para mostrar que a separação em energia dos componentes é constante.

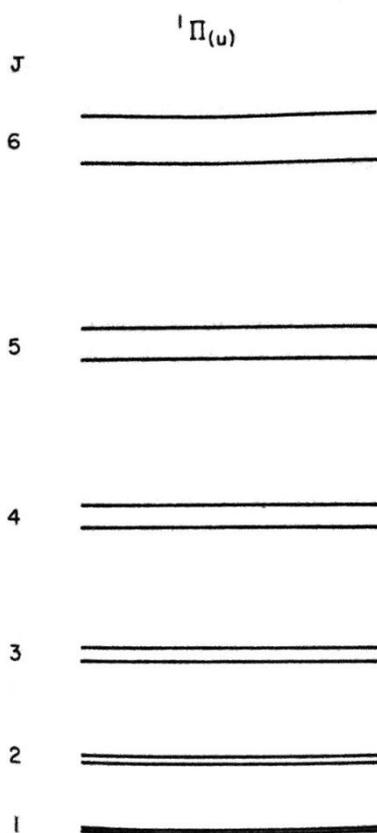


Figura 2-7: Mostra como o desdobramento aumenta com o aumento de J. (Figura adaptada pela autora)

2.8. Propriedades de Simetria

As propriedades de simetria de um dado estado eletrônico são determinadas a partir dos movimentos rotacionais, vibracionais e eletrônicos da molécula, movimentos estes que são descritos pelas funções de onda da molécula. Sendo assim, identificaremos a seguir algumas das propriedades de simetria.

2.8.1. Gerade (g) e Ungerade (u)

As simetrias Gerade (do Alemão, *par*) e Ungerade (do Alemão, *ímpar*), simbolizadas respectivamente por g e u , estão relacionadas à simetria da função de onda eletrônica de moléculas homonucleares, quando há uma inversão das coordenadas dos elétrons.

As funções de onda são classificadas em pares (g), quando ψ_e se torna $+\psi_e$ após a inversão de coordenadas, e classificadas como ímpares (u), quando ψ_e se torna $-\psi_e$ após tal inversão.

Pode ser observado que a simetria (g) ou (u) de um estado coincide respectivamente com o número par ou ímpar de orbitais ímpares ($\sigma_u; \pi_u; \dots$) desse estado (Herzberg, 1971). Os estados, então, são representados com o subscrito, u ou g , correspondente ($\Sigma_u; \Sigma_g; \Pi_u; \Pi_g; \Delta_u; \Delta_g; \dots$).

Por exemplo, em uma molécula com 2 elétrons, sendo um classificado como σ_g e outro como π_u , o momento angular total será:

$$\Lambda = \lambda_1 + \lambda_2 = 0 + 1 = 1. \quad (2.72)$$

O momento de spin total será:

$$\mathbf{S} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2 = \begin{cases} \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0 \\ \text{ou} \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1 \end{cases}. \quad (2.73)$$

Portanto teremos 2 estados nesta molécula, sendo que ambos serão estados Π , já que $\Lambda = 1$ e ambos também serão estados ímpares, já que apenas um dos elétrons é ímpar. Porém, eles terão multiplicidades diferentes, sendo um com multiplicidade $2 \cdot 0 + 1 = 1$ (singlete) e outro com multiplicidade $2 \cdot 1 + 1 = 3$ (triplete). Assim, teremos os estados resultantes: $^1\Pi_u$ e $^3\Pi_u$. Da mesma forma, para uma molécula com dois elétrons, um δ_g e outro π_u , teremos o momento

angular total $\Lambda = 1,3$ e o momento de spin total $S = 0,1$, resultando nos possíveis estados: $^1\Pi_u, ^3\Pi_u, ^1\Phi_u, ^3\Phi_u$.

2.8.2. Simetria de Kronig

Esta simetria está relacionada ao comportamento da função de onda eletrônica e só acontece para estados com $\Lambda = 0$ (estados Σ). Ela acontece quando ψ_e sofre uma inversão que consiste numa rotação da molécula de 180° em torno de um eixo perpendicular ao eixo internuclear, seguida por uma reflexão a um plano perpendicular a este eixo de rotação e passando através do eixo internuclear. Se, após a inversão, ψ_e mudar de sinal, o estado é denotado por Σ^- e se ψ_e não mudar de sinal, o estado é denotado por Σ^+ .

2.8.3. Paridade + e -

Outra importante simetria é a paridade: um nível rotacional é chamado de "positivo" (+) ou "negativo" (-), dependendo da simetria ou assimetria da função de onda com relação a uma reflexão de todas as partículas em relação à origem (inversão das coordenadas).

Como a função de onda total pode ser escrita na forma a seguir:

$$\Psi = \psi_e \psi_v \psi_r, \quad (2.74)$$

essa simetria depende somente de ψ_r , uma vez que ψ_e e ψ_v não se alteram com relação a esta inversão de coordenadas (Herzberg, 1939).

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

$$\psi_r = \Theta_{J(\pm\Lambda)M}(\theta) e^{i(\pm\Lambda)\chi} e^{iM\theta}. \quad (2.75)$$

Se $\Lambda = 0$, teremos a solução simples do rotor rígido, representado pelo harmônico de superfície, (Herzberg, 1939):

$$\psi_r = N_r P_J^{|M|}(\cos \theta) e^{iM\phi} \quad (2.76)$$

Sendo assim, a função de onda é simétrica ou antissimétrica de acordo com a paridade, par ou ímpar, do número quântico J e cada nível J será designado intercaladamente como + e -. Por exemplo, para

$$\Sigma^+ \rightarrow i^{|J|} |J\rangle = (-1)^{|J|} |J\rangle, \quad (2.77)$$

e para

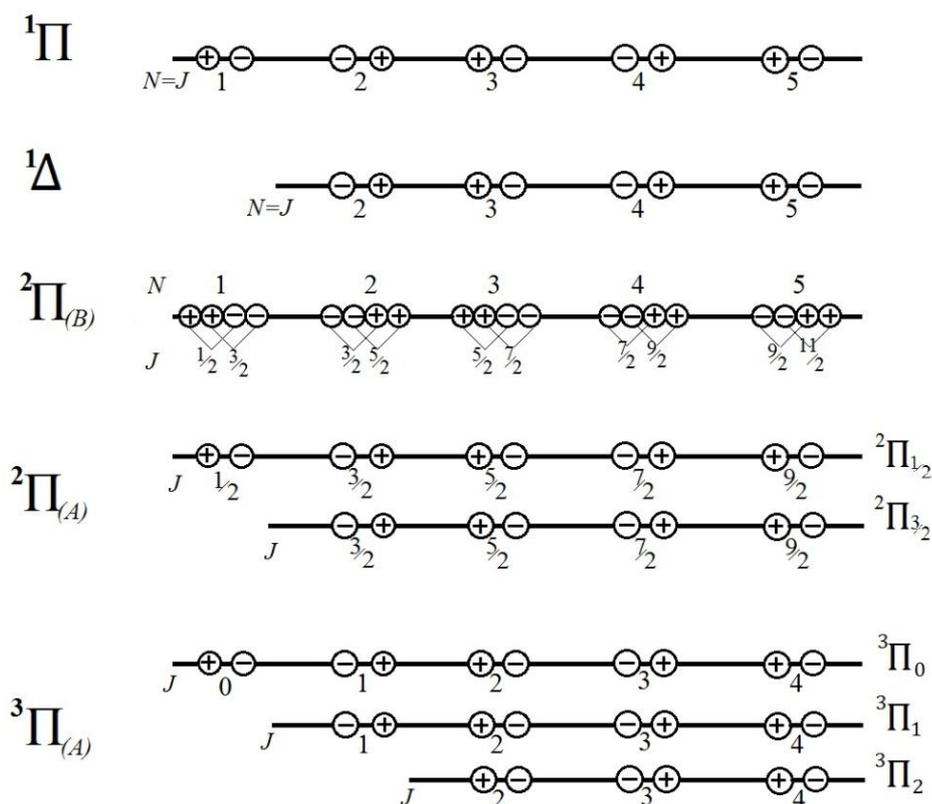


Figura 2-9: Paridade dos níveis rotacionais de estados eletrônicos Π e Δ . Os subscritos (A) e (B) denotam o caso de Hund em que se encontra o nível representado. (Figura de autoria própria)

2.8.4. Paridade (e) e (f)

Os níveis de energia rotacional de moléculas diatômicas e moléculas poliatômicas lineares costumam ocorrer em pares próximos em energia, de paridades opostas, devido ao *desdobramento* $-\Lambda$.

Kopp e Hougen (Kopp & Hougen, 1967) introduziram um esquema para rotular os níveis de moléculas com número ímpar de elétrons e, portanto, com valores de J semi-inteiros, usando rótulos e ou f :

$$\begin{aligned} \text{níveis com paridade } + (-1)^{J-\frac{1}{2}} \text{ são níveis } e, \\ \text{níveis com paridade } - (-1)^{J-\frac{1}{2}} \text{ são níveis } f, \end{aligned}$$

onde J é o número quântico para o momento angular total.

Brown *et. al.* (Brown, et al., 1975) estenderam essa nomenclatura para moléculas com número par de elétrons e, portanto, com valores de J inteiros, de acordo com o seguinte esquema:

*níveis com paridade $+(-1)^J$ são níveis e,
níveis com paridade $-(-1)^J$ são níveis f.*

Dessa forma, os níveis e e f se transformam da mesma maneira que os níveis rotacionais dos estados $^1\Sigma^+$ e $^1\Sigma^-$.

2.8.5. Simétrica (s) e Antissimétrica (a)

Para moléculas homonucleares, uma simetria adicional existe, uma vez que a troca dos núcleos deixa o sistema inalterado. Logo, a função total pode ser simétrica (s), se não existir mudanças no sinal da função de onda ao considerar uma troca de núcleos entre os átomos da molécula, ou antissimétrica (a), caso exista mudanças no sinal da função de onda.

2.9. Casos de Acoplamento de Hund

Existem diferentes formas de acoplamento entre os momentos angulares de uma molécula. Hund estudou e classificou essas diferentes formas de acoplamento, detalhando-as em (Herzberg, 1939). Cada forma diferente de acoplamento é conhecida como um “caso de Hund” diferente. A seguir serão apresentadas as características dos três casos de acoplamento mais comuns no estudo da Física Molecular.

2.9.1. Caso (a) de Hund

Neste caso, os momentos angulares L e S são fortemente acoplados ao eixo internuclear e, por isso, o momento angular total eletrônico, Ω , é bem definido. Ω somado a N resulta no J . O acoplamento spin-órbita é muito mais forte que o acoplamento da rotação nuclear com o movimento eletrônico, resultando na completa separação dos estados degenerados, gerando sub-estados bem distintos.

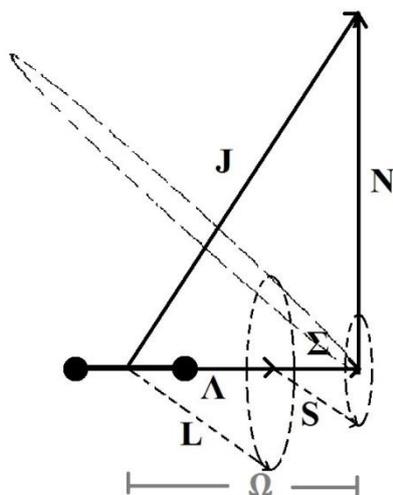


Figura 2-10: Diagrama vetorial para o caso (a) de Hund. (Figura adaptada de (Herzberg, 1971))

Como mostra a Figura 2-10, o spin total S se acopla ao momento angular orbital total L e suas projeções na direção do eixo internuclear se somam gerando Ω . O caso (a) de Hund é uma boa aproximação para quando a parcela de energia decorrente da interação spin-órbita for bem maior que a parcela relativa à energia rotacional.

Esse caso costuma acontecer para $\Lambda \neq 0$, gerando estados Π, Δ , etc. Os níveis rotacionais mais baixos de um estado $^2\Pi$ e um $^3\Delta$, no caso (a) de Hund estão demonstrados na Figura 2-11 a seguir.

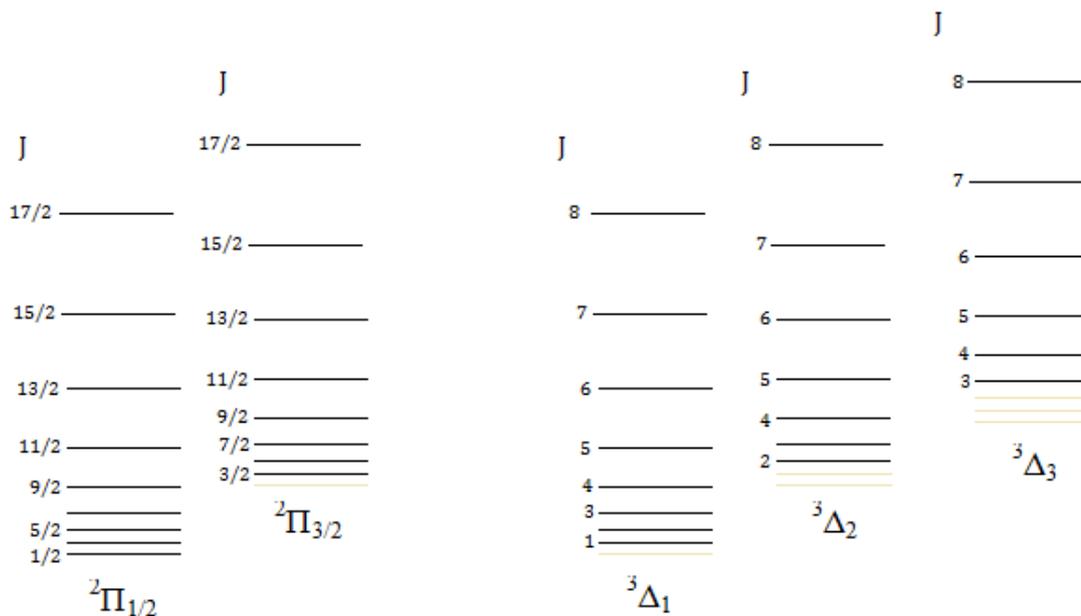


Figura 2-11: Níveis rotacionais de um estado $^2\Pi$ e um $^3\Delta$ no caso (a) de Hund. (Figura adaptada de (Herzberg, 1971))

Os níveis mais claros na Figura 2-11 não ocorrem, uma vez que J tem que ser maior ou igual a Ω . O desdobramento Λ é ignorado na figura.

Nesse caso, sendo J o melhor número quântico, a energia rotacional é dada por:

$$F_v(J) = B_v[J(J + 1) - \Omega^2] \quad (2.81)$$

$$J = \Omega, \Omega + 1, \Omega + 2, \dots \quad (2.82)$$

2.9.2. Caso (b) de Hund

Este caso acontece quando o acoplamento do spin com o eixo internuclear é muito fraco e, por consequência, o spin se acopla com o eixo de rotação da molécula. O Ω não é bem definido neste caso e os estados degenerados não se separam mais em sub-estados, como é possível ver na Figura 2-13. Figura 2-13: Níveis rotacionais de um estado $^2\Sigma$ e um $^3\Sigma$ no caso (b) de Hund. (Figura adaptada de). Nessa situação, a parcela de energia decorrente da interação spin-órbita é bem menor que a parcela relativa à energia rotacional. Este caso gera, em sua maioria, estados Σ .

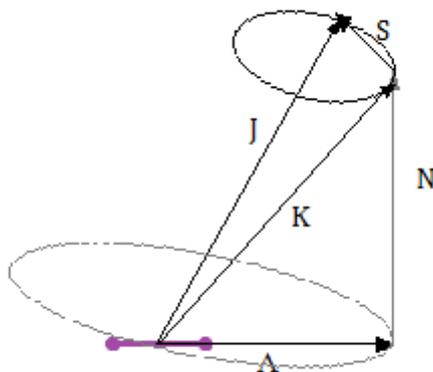


Figura 2-12: Diagrama vetorial para o caso (b) de Hund. (Figura adaptada de (Herzberg, 1971))

A Figura 2-12 mostra o diagrama vetorial desse caso. K é o momento angular total sem o spin e sua componente na direção do eixo internuclear é o Λ . O momento angular total J é descrito como a soma de K e S , sendo:

$$J = K + S, K + S - 1, \dots, |K - S|, \quad (2.83)$$

e

$$K = \Lambda, \Lambda + 1, \Lambda + 2, \dots \quad (2.84)$$

Nesse caso, K será o melhor número quântico. Pode-se observar que para cada K temos $2S + 1$ componentes de J . A rotação molecular produz um pequeno momento magnético na

direção de K , que causa o acoplamento entre S e K , gerando uma separação dos níveis de mesmo K e diferentes J . Essa separação é demonstrada na Figura 2-13 a seguir:

Para estados $^2\Sigma$, a energia rotacional é dada por:

$$F_1(K) = B_v K(K + 1) + \frac{1}{2} \gamma K, \quad J = K + \frac{1}{2} \quad (2.85)$$

$$F_2(K) = B_v K(K + 1) - \frac{1}{2} \gamma (K + 1), \quad J = K - \frac{1}{2} \quad (2.86)$$

É possível perceber que γ é muito menor que B_v e que a separação dos níveis cresce com K .

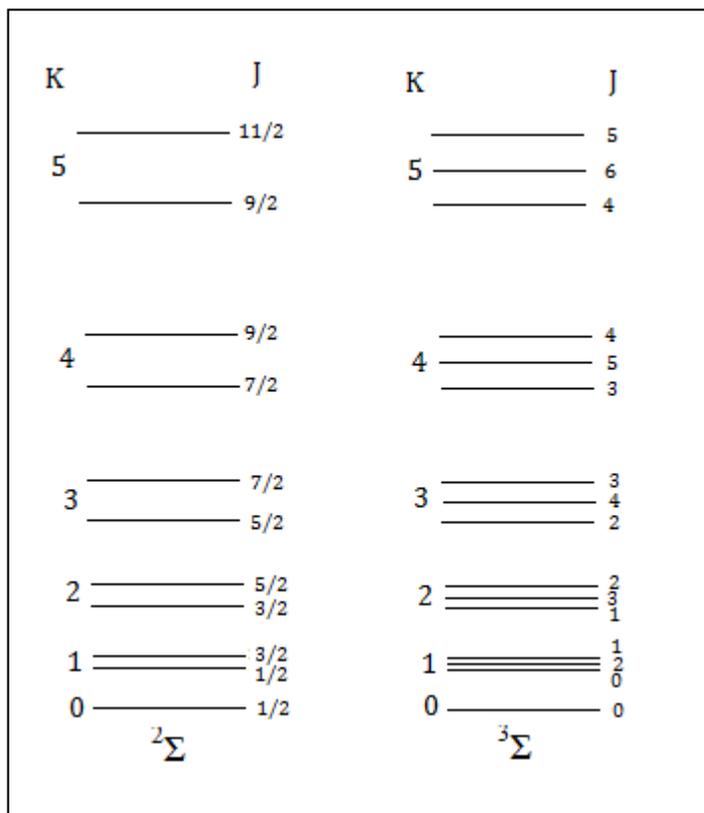


Figura 2-13: Níveis rotacionais de um estado $^2\Sigma$ e um $^3\Sigma$ no caso (b) de Hund. (Figura adaptada de (Herzberg, 1971))

2.9.3. Caso (c) de Hund

Em moléculas pesadas, o acoplamento spin-órbita pode ser mais forte que a interação com o eixo internuclear. Nesse caso, Λ e Σ não são definidos e L e S se somam, formando J_a . J_a , por sua vez, se acopla com o eixo internuclear, gerando Ω . Analogamente ao caso (a), $J = \Omega + N$, sendo J o melhor número quântico. J assume também os mesmos valores do caso

(a) e a energia rotacional é descrita da mesma forma que no caso (a). A Figura 2-14 a seguir mostra o diagrama vetorial do caso (c) de Hund.

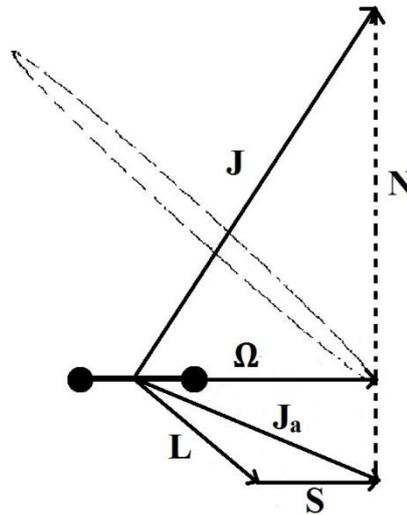


Figura 2-14: Diagrama vetorial para o caso (c) de Hund. (Figura adaptada de (Herzberg, 1939))

2.10. Regras de Seleção

Todas as regras de seleção apresentadas abaixo levam em consideração uma transição dipolar elétrica.

A regra de seleção para o momento angular total J é:

$$\Delta J = 0, \pm 1; \quad J = 0 \leftrightarrow J = 0 \quad (2.87)$$

onde $\Delta J = J' - J''$ é a diferença entre o J do estado superior e o do estado inferior. O símbolo \leftrightarrow representa uma transição proibida, uma exceção à regra de seleção.

A regra de seleção (2.87) é usada para identificar as diferentes ramas de um espectro. Dessa forma, uma transição com $\Delta J = -1$ corresponde a uma rama P , uma transição com $\Delta J = 0$ corresponde a uma rama Q e uma transição com $\Delta J = +1$, a uma rama R .

Quanto à paridade $+$ e $-$, a regra é:

$$+ \leftrightarrow -, \quad + \leftrightarrow +, \quad - \leftrightarrow -. \quad (2.88)$$

Quanto à paridade e e f , a regra é:

$$\begin{aligned} \Delta J = 0: & \quad e \leftrightarrow f, \\ \Delta J = \pm 1: & \quad e \leftrightarrow e, \quad f \leftrightarrow f. \end{aligned} \quad (2.89)$$

Quando os spins nucleares não são nulos, eles são denotados por I_1 e I_2 e o momento angular total passa a ser $F = J + I_1 + I_2$ e a sua regra de seleção é análoga à do momento angular J :

$$\Delta F = 0, \pm 1; \quad F = 0 \leftrightarrow F = 0. \quad (2.90)$$

Para os números quânticos eletrônicos, Λ e S , as regras são:

$$\Delta \Lambda = 0, \pm 1 \text{ e } \Delta S = 0. \quad (2.91)$$

Para Σ^+ e Σ^- :

$$\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+, \quad \Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-, \quad \Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^-; \quad (2.92)$$

e para moléculas homonucleares:

$$g \leftrightarrow u, \quad g \leftrightarrow g, \quad u \leftrightarrow u \quad (2.93)$$

e

$$s \leftrightarrow s, \quad a \leftrightarrow a, \quad s \leftrightarrow a. \quad (2.94)$$

Para o caso a de Hund, o número quântico Σ tem a regra $\Delta \Sigma = 0$.

Para o caso b de Hund, temos a regra de seleção:

$$\Delta K = 0, \pm 1, \quad (2.95)$$

sendo que $\Delta N = 0$ não ocorre em transições $\Sigma - \Sigma$.

3. REVISÃO DA LITERATURA PARA A MOLÉCULA N_2O^+

A molécula N_2O^+ é encontrada na camada superior da atmosfera, sendo uma substância intermediária nas reações entre cátions de oxigênio (O^+) e moléculas de nitrogênio (N_2), cujos produtos finais são NO^+ e átomos de nitrogênio (N) (Chambaud, Gritli, Rosmus, Werner, & Knowles, 2000).

A molécula N_2O^+ possui geometria triatômica linear se a vibração de torção (modo de vibração ν_2 , caracterizada na Figura 2-3) for desconsiderada. Tal geometria é representada na Figura 3-1.

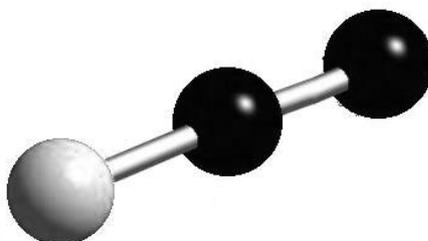


Figura 3-1: Geometria da molécula N_2O^+ . (Figura adaptada pela autora)

Este cátion possui 21 elétrons, sendo que 15 deles são elétrons de valência. Seu estado fundamental eletrônico é $X^2\Pi$ (Fellows & Vervloet, 2001).

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

O íon N_2O^+ pertence à família de moléculas triatômicas que possuem 15 elétrons de valência. Nesta família, também estão inclusos radicais e íons como NCO , BO_2 , CO_2^+ e CS_2^+ . Todas essas moléculas têm um estado fundamental do tipo $^2\Pi$, exibindo degenerescência orbital e de spin. Esse grupo de moléculas também são caracterizadas por uma forte transição

eletrônica do tipo ${}^2\Sigma^+ - {}^2\Pi$ situada no ultravioleta próximo (Lazillièrre & Jungen, 1989). Nessa transição, acontecem vários acoplamentos entre o momento angular orbital, o spin eletrônico e o modo de vibração ν_2 . Esses acoplamentos geram perturbações conhecidas como efeito Renner-Teller. Neste trabalho, o efeito Renner-Teller não é analisado, ou seja, todas as transições de bandas vibracionais aqui analisadas possuem $\nu_2 = 0$.

Para representar as transições das bandas vibracionais, será usada a notação a seguir: $\nu_1'\nu_2'\nu_3' - \nu_1''\nu_2''\nu_3''$. Sendo ν_1 a vibração simétrica ao longo do eixo internuclear; ν_2 , a vibração ortogonal ao eixo internuclear e ν_3 , a vibração antissimétrica ao longo do eixo internuclear, como mostrado na Figura 2-3. Os valores de ν_i' correspondem aos níveis de vibração do estado eletrônico excitado, $A^2\Sigma^+$, e os valores de ν_i'' correspondem aos níveis de vibração do estado eletrônico fundamental, $X^2\Pi$.

Para a transição de estados dubletos, assim como em transições de estados singletos, a banda 000-000 mantém o mesmo padrão de raias do espectro que existe nas moléculas diatômicas.

A transição ${}^2\Sigma - {}^2\Pi$ já foi observada em várias moléculas triatômicas lineares, como NCO , N_3 , BO_2 , CS_2^+ e CNC (Herzberg, 1971). Uma das transições de bandas vibracionais mais intensas dessa transição eletrônica é a 000 – 000, exemplificada em um espectro da molécula N_2O^+ na Figura 3-32.

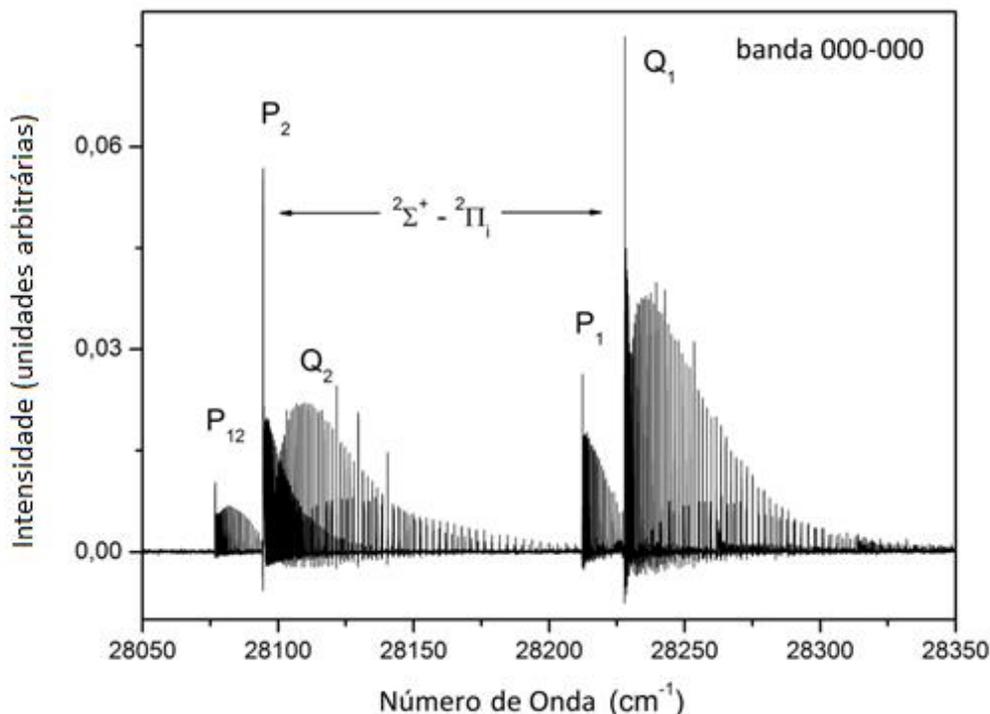


Figura 3-2: Banda vibracional 000-000 da transição eletrônica $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ do N_2O^+ . P_{12} , P_2 e Q_2 pertencem à componente ${}^2\Pi_{1/2}$ e P_1 e Q_1 pertencem à componente ${}^2\Pi_{3/2}$. (Figura de (Fellows, 2013))

3.2. Os Casos de Hund para a Transição ${}^2\Sigma - {}^2\Pi$

O estado superior, ${}^2\Sigma$, pertence sempre ao caso *b* de Hund. Já o estado inferior, ${}^2\Pi$, pode pertencer tanto ao caso *a* quanto ao caso *b* de Hund.

Quando o estado ${}^2\Pi$ pertence ao caso *b* de Hund, o número quântico Ω não é formado e a separação dos subestados gerada por ele não acontece. Nesse caso, o melhor número quântico a ser utilizado é o *K* e as ramas de transição são definidas por sua regra de seleção.

Dessa forma, transições com $\Delta K = -1$ correspondem a uma rama *P*, transições com $\Delta K = 0$ correspondem a uma rama *Q* e transições com $\Delta K = +1$ correspondem a uma rama *R*. No caso de uma boa resolução do espectro (da ordem de 10^{-3}cm^{-1}), é possível discernir a separação do dubleto pela divisão de cada rama em duas componentes, resultando nas ramas P_1, P_2, Q_1, Q_2, R_1 e R_2 .

A Figura 3-3 representa os níveis de energia para uma transição $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ e suas ramas principais. O esquema mostra os níveis de energia para valores de *K* entre 11 e 15, sendo que, no estado inferior existem dois níveis de energia para cada *K*, devido ao desdobramento Λ .

Além das ramas principais, existem também as ramas secundárias, que ocorrem quando a transição possui $\Delta J \neq \Delta K$. As possíveis ramas secundárias dessa transição são: ${}^R Q_{21}, {}^Q R_{12}, {}^Q P_{21}$ e ${}^P Q_{12}$. Elas possuem a mesma forma das ramas principais e, para um desdobramento do estado ${}^2\Sigma$ pequeno, suas linhas ficam bem próximas das linhas das ramas principais. Como são raramente observadas no caso *b* de Hund, as ramas secundárias, ou satélites, não estão representadas na Figura 3-3.

Quando o estado ${}^2\Pi$ pertence ao caso *a* de Hund, o número quântico Ω é bem definido e existe uma separação entre ${}^2\Pi_{\frac{1}{2}}$ e ${}^2\Pi_{\frac{3}{2}}$. Nesse caso, o melhor número quântico a ser utilizado é o *J* e as transições possíveis ocorrem de acordo com as regras de seleção $\Delta J = 0, \pm 1$ e $+\leftrightarrow -$.

Assim como no caso anterior, as transições com $\Delta J = -1, 0$ e 1 correspondem respectivamente a ramas *P, Q* e *R*.

Na Figura 3-4, é possível notar a separação entre ${}^2\Pi_{\frac{1}{2}}$ e ${}^2\Pi_{\frac{3}{2}}$, causada pelo desdobramento Λ . Nela estão demonstradas as ramas principais, P_1, P_2, Q_1, Q_2, R_1 e R_2 , e as ramas secundárias, ${}^O P_{12}, {}^P Q_{12}, {}^Q R_{12}, {}^Q P_{21}, {}^R Q_{21}$ e ${}^S R_{21}$.

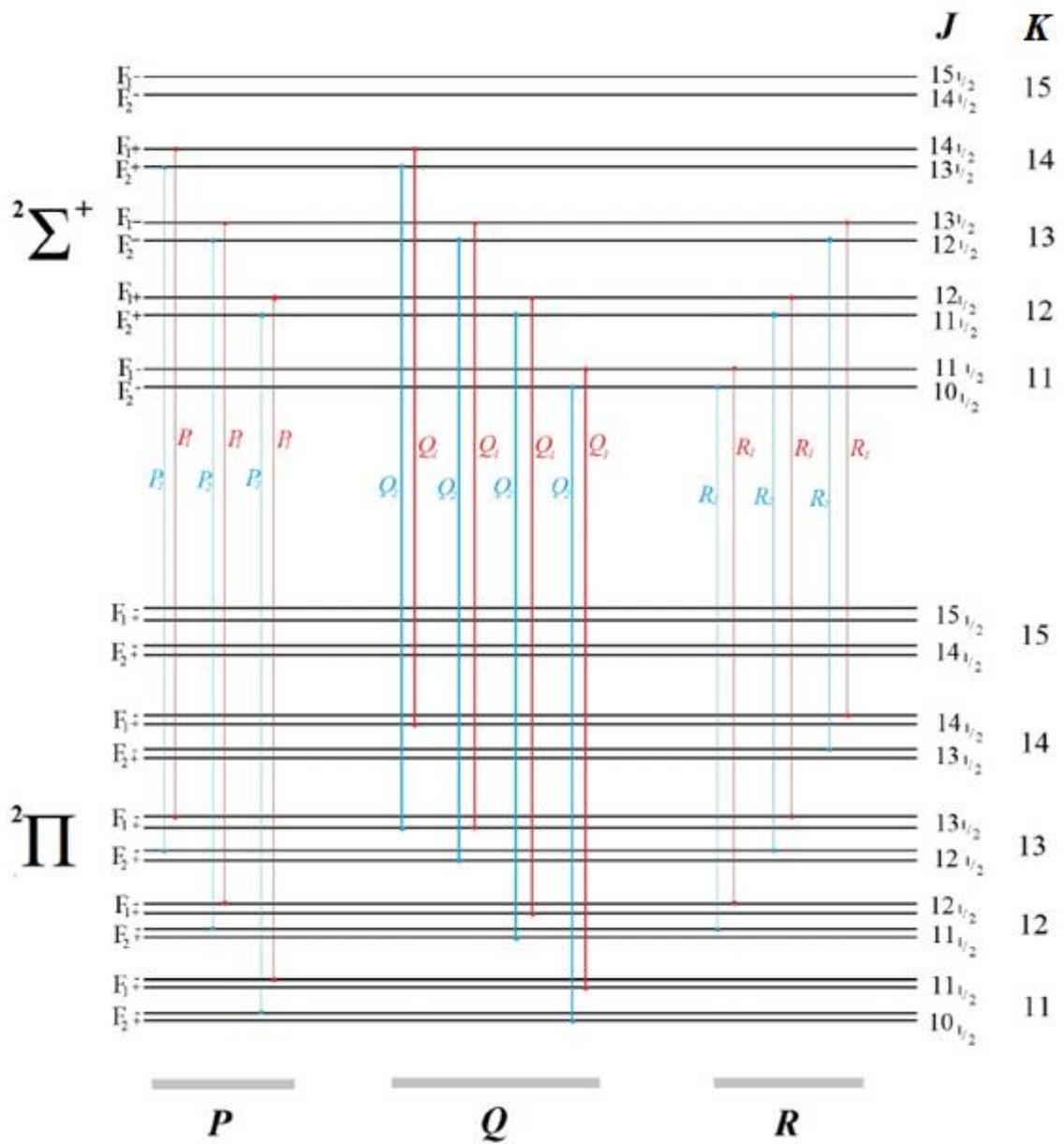


Figura 3-3: Ramas Principais da transição $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$. (Figura de autoria própria)

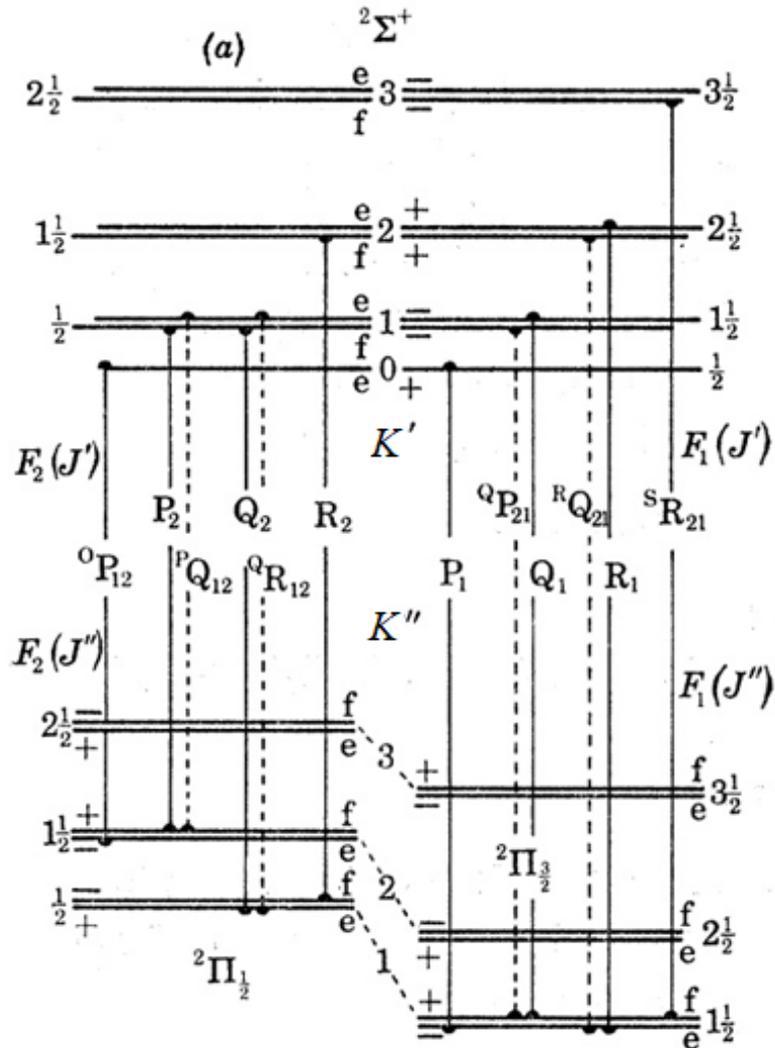


Figura 3-4: Ramas principais e secundárias da banda $\nu'_1 0\nu'_3 \ ^2\Sigma^+ - \nu''_1 0\nu''_3 \ ^2\Pi_{(a)}$ da molécula de N_2O^+ . (Figura adaptada de (Herzberg, 1939))

3.3. Cálculo das Energias Rotacionais

As expressões para calcular a energia rotacional para o estado eletrônico excitado $A^2\Sigma^+$ são encontradas em (Herzberg, 1966) e estão descritas a seguir:

$$F'_1(K) = B'K(K + 1) - D'K^2(K + 1)^2 + \frac{1}{2}\gamma'K, \quad (3.1)$$

$$F'_2(K) = B'K(K + 1) - D'K^2(K + 1)^2 - \frac{1}{2}\gamma'(K + 1), \quad (3.2)$$

onde F'_1 calcula a energia dos níveis com $J = K + \frac{1}{2}$ e F'_2 calcula a energia dos níveis com $J = K - \frac{1}{2}$. O parâmetro γ' é a constante de spin-rotação e representa a separação que acontece em estados dubletos, devido à diferença de spin. Cada expressão descrita acima representa uma

componente de spin, ambas situadas no mesmo nível rotacional, com o mesmo valor de K . Cada componente de spin gera um acréscimo ou decréscimo na energia daquele nível rotacional, gerando uma separação entre as duas componentes (3.3), que cresce à medida que o valor de K cresce.

$$\Delta v = F_1(K) - F_2(K) = +\frac{1}{2}\gamma'K(K+2) \quad (3.3)$$

Para o estado eletrônico fundamental $X^2\Pi_{3,1}$, a expressão que calcula a energia rotacional é a (3.4), considerando-se $K' = |\Lambda + l| = 1$ e $P = |K' + \Sigma| = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$ (Bolman, Brown, Carrington, Kopp, & Ramsay, 1975):

$$F''\left(J > K' - \frac{1}{2}\right) = B''x - D''\left[x^2 + \left(J + \frac{1}{2}\right)\right] \pm \frac{1}{2}\left[4\left(B^* - \frac{1}{2}\gamma''\right)^2 x + (A'' - 2B^*K')^2\right]^{\frac{1}{2}} + \Phi(J), \quad (3.4)$$

onde $x = \left(J + \frac{1}{2}\right)^2 - K'^2$, γ'' é a constante de spin-rotação, e $B^* = B'' - 2D''x$. O termo $\Phi(J)$ é uma correção referente ao desdobramento Λ . Como a molécula de N_2O^+ tem o estado fundamental $^2\Pi$ invertido, o sinal $+$ antes da raiz quadrada se refere ao cálculo de F_2 (componente $^2\Pi_{1/2}$) e o sinal $-$, ao cálculo de F_1 (componente $^2\Pi_{3/2}$).

Para o desdobramento Λ , foi usada a expressão de Mulliken e Christy (Mulliken & Christy, 1931), dada por

$$\Phi(J) = \frac{1}{2}\left(J + \frac{1}{2}\right)\left[\left(1 \pm \frac{2-Y}{X}\right)\left(\frac{1}{2}p + q\right) \pm \frac{2}{X}q\left(J - \frac{1}{2}\right)\left(J + \frac{3}{2}\right)\right], \quad (3.5)$$

para os níveis de paridade f , onde $Y = \frac{A''}{B''}$ e $X = +\left[Y - (Y-4) + 4\left(J + \frac{1}{2}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}$; e p e q são coeficientes cujas expressões e definições podem ser encontradas em (Mulliken & Christy, 1931). Os sinais superiores na expressão (3.5) correspondem aos níveis de F_2 e os sinais inferiores, aos níveis de F_1 . Para os níveis de paridade e , a contribuição do desdobramento Λ , $\Phi(J)$, possui sinal oposto. Os níveis de paridade e ou f são rotulados de acordo com a definição de Kopp e Hougen (Kopp & Hougen, 1967), relacionando a paridade dos níveis rotacionais com a paridade da função de onda.

As possíveis ramas são calculadas pela diferença entre as energias rotacionais do nível superior e do nível inferior. Por exemplo:

$$\begin{aligned}
{}^oP_{21} &= F_1\left(J' = K' + \frac{1}{2}\right) - F_2\left(J'' = K' + \frac{1}{2}\right) \\
P_2 &= F_2\left(J' = K' - \frac{1}{2}\right) - F_2\left(J'' = K' + \frac{1}{2}\right) \\
{}^pQ_{21} &= F_1\left(J' = K' + \frac{1}{2}\right) - F_2\left(J'' = K' + \frac{1}{2}\right) \\
Q_2 &= F_2\left(J' = K' - \frac{1}{2}\right) - F_2\left(J'' = K' - \frac{1}{2}\right) \\
{}^qR_{21} &= F_1\left(J' = K' + \frac{1}{2}\right) - F_2\left(J'' = K' - \frac{1}{2}\right) \\
R_2 &= F_2\left(J' = K' - \frac{1}{2}\right) - F_2\left(J'' = K' - \frac{3}{2}\right) \\
P_1 &= F_1\left(J' = K' + \frac{1}{2}\right) - F_1\left(J'' = K' + \frac{3}{2}\right) \\
{}^qP_{12} &= F_2\left(J' = K' - \frac{1}{2}\right) - F_1\left(J'' = K' + \frac{1}{2}\right) \\
Q_1 &= F_1\left(J' = K' + \frac{1}{2}\right) - F_1\left(J'' = K' + \frac{1}{2}\right) \\
{}^RQ_{12} &= F_2\left(J' = K' - \frac{1}{2}\right) - F_1\left(J'' = K' - \frac{1}{2}\right) \\
R_1 &= F_1\left(J' = K' + \frac{1}{2}\right) - F_1\left(J'' = K' - \frac{1}{2}\right) \\
{}^sR_{12} &= F_2\left(J' = K' - \frac{1}{2}\right) - F_1\left(J'' = K' - \frac{3}{2}\right)
\end{aligned} \tag{3.6}$$

Nas fórmulas (3.6), K' representa o número quântico referente ao momento angular total sem spin, \mathbf{K} , do estado eletrônico superior, $A^2\Sigma^+$. A partir das fórmulas (3.6), é possível determinar as ramas do espectro da molécula de N_2O^+ .

3.4. Análises Anteriores

Como exposto no início do capítulo 3, o cátion N_2O^+ pertence a um grupo de moléculas triatômicas com 15 elétrons de valência, cujo estado fundamental é $X^2\Pi$, possuindo, então, as mesmas características que outras moléculas do mesmo grupo. O estado fundamental ${}^2\Pi$ possui degenerescência tanto no momento angular orbital como no momento de spin e o efeito da interação spin-órbita com a interação Renner-Teller, adicionado ainda à ressonância de Fermi (perturbações decorrentes da proximidade energética entre dois níveis vibracionais com o mesmo tipo de simetria), geram um padrão complicado de níveis vibracionais para esse estado. O estado excitado, $A^2\Sigma^+$, por sua vez, se caracteriza pela ausência de momento angular orbital ($\Lambda = 0$), tornando sua estrutura vibracional bem mais simples do que a do nível fundamental.

Essa molécula foi observada pela primeira vez por Brocklehurst (Brocklehurst, 1958), quando ele irradiou óxido nitroso com Raios-X. Contudo, a primeira análise extensiva dessa molécula foi realizada por Callomon e Creutzberg (Callomon & Creutzberg, 1974). Eles identificaram um grande número de cabeças de banda a partir de espectros de $N_2^{16}O^+$ e $N_2^{18}O^+$ e, observando a transição eletrônica $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ dessa molécula, analisaram as bandas 000 – 000, 100 – 000 e 000 – 100 para ambos isótopos, além da banda 001 – 001, que foi analisada para o isótopo mais comum.

Abed *et al.* (Abed, Broyer, Carré, Gaillard, & Larzillière, 1983) produziu um espectro de alta resolução, utilizando a técnica de Fast Ion Beam Laser Spectroscopy (FIBLAS). Dessa forma, foi possível observar a estrutura hiperfina da banda 100 – 000 da transição eletrônica $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ e calcular as constantes moleculares correspondentes. Contudo, apenas a sub-banda $^2\Pi_{3/2}$ foi analisada e o parâmetro de spin-órbita, A , foi apenas estimado para essa banda.

Larzillière e Jungen (Larzillière & Jungen, 1989) estudaram as bandas 100 – 000, 010 – 010, 110 – 110 e 020 – 020 da transição $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$, também utilizando a técnica FIBLAS para produzir o espectro. Na análise da banda 100 – 000, novamente foi analisada apenas a sub-banda $^2\Pi_{3/2}$ e o parâmetro de spin-órbita, A , apenas estimado.

Fellows e Vervloet (Fellows & Vervloet, 2001) produziram dois espectros de emissão por transformada de Fourier de alta resolução da transição eletrônica $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ do N_2O^+ . Para isso, eles utilizaram duas fontes de ionização Penning diferentes. As temperaturas dos dois espectros foram estimadas em 340K e 30K. Por fim, eles realizaram uma análise vibracional completa do espectro frio (com temperatura de 30K).

Fellows (Fellows, 2013) analisou a banda 000 – 000 da transição $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ do N_2O^+ , produzindo um espectro de alta resolução através de Espectroscopia por Transformada de Fourier. Ambas sub-bandas foram analisadas, $^2\Pi_{3/2}$ e $^2\Pi_{1/2}$, possibilitando um aperfeiçoamento das constantes moleculares para essa banda.

No presente trabalho, foram analisadas as bandas 000 – 000, 100 – 000, 000 – 100, 100 – 100, 000 – 001, 001 – 001 e 001 – 101 da transição $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ da molécula N_2O^+ .

Na Tabela 3-1 a seguir, estão expostos alguns dos resultados comentados anteriormente, que foram utilizados como base para cálculo e para comparação com as constantes calculadas neste trabalho. Todas as constantes a seguir estão em unidades de cm^{-1} .

Tabela 3-1: Valores das constantes moleculares de 6 bandas diferentes da transição $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ obtidos em trabalhos anteriores. Todos os valores da tabela estão em cm^{-1} .

Nível Vibracional	Constante Molecular	(Callomon & Creutzberg, 1974)	(Larzillière & Jungen, 1989)	(Fellows, 2013)
000 – 000	T	28163,040(13)	-	28163,00400(65)
	B'	0,43300(4)	-	0,43302541(1600)
	D'	$1,75(8) \times 10^{-7}$	-	$0,18327780(590000) \times 10^{-6}$
	γ'	0,0006	0,00070(3)	$0,47781551 \times 10^{-3}$
	B''	0,41158(5)	0,41157(66)	0,41160135(1600)
	A	-132,359(13)	-132,434	-132,35508(110)
	γ''	-	-	-0,014237763(220000)
	p	$1,8(1) \times 10^{-3}$	-	$0,13850899(740000) \times 10^{-2}$
	q	-	$0,113(9) \times 10^{-2}$	$-0,48486565(5400000) \times 10^{-4}$
100 – 000	T	29508,866(13)	29508,54(9)	-
	B'	0,43098(6)	0,431066(38)	-
	D'	$0,170(10) \times 10^{-6}$	$0,2855(56) \times 10^{-6}$	-
	γ'	$0,176(20) \times 10^{-3}$	$0,70(3) \times 10^{-3}$	-
000 – 001	B''	0,40892(22)	-	-
	D''	$0,17(66) \times 10^{-6}$	-	-
	A	-131,212(15)	-	-
	p	$0,13(20) \times 10^{-2}$	-	-
	q	$-0,655(3) \times 10^{-4}$	-	-
001 – 001	T	28878,245(15)	-	-
	B'	0,42952(10)	-	-
	D'	$0,16(30) \times 10^{-6}$	-	-
000 – 100	B''	0,40841(16)	-	-
001 – 101	B''	0,4061(5)	-	-

Na tabela 3-1, a constante T é a energia da origem da banda vibracional; B e D são as constantes rotacionais definidas na seção 2.5; γ é a constante de spin-rotação definida na seção 3.3; A é a constante de interação spin-órbita definida na seção 2.7.8; e p e q são parâmetros de Λ – *doubling*. Os números entre parêntesis representam as incertezas.

É interessante comparar os valores da energia da origem da banda vibracional (T) obtidos na tabela 3-1 com a Figura 3-32. Dessa forma, é possível perceber que, como o nível fundamental $X^2\Pi$ é um dubleto, o espectro é separado em duas componentes: uma para $X^2\Pi_{1/2}$ e outra para $X^2\Pi_{3/2}$, sendo que cada componente apresenta sua própria origem de banda, representadas pela rama mais intensa de P_2 , para a componente $X^2\Pi_{1/2}$, e pela rama mais intensa de Q_1 , para a componente $X^2\Pi_{3/2}$. Consequentemente, nesse caso, a energia da origem da banda vibracional (T) representa o ponto médio entre as energias das origens de banda de cada componente.

É possível observar também na tabela 3-1 que os valores das constantes moleculares obtidos por (Callomon & Creutzberg, 1974) e por (Larzillière & Jungen, 1989) não coincidem na maioria das vezes. Para a banda 100 – 000, principalmente, os valores obtidos para as constantes moleculares diferem acentuadamente. Tal discordância foi uma das motivações para a realização deste trabalho. Com os cálculos das constantes moleculares a partir de espectros de alta-resolução foi possível averiguar qual dos trabalhos expostos na tabela 3-1 coincide com o presente trabalho e, portanto, se aproxima mais da realidade.

4. EXPERIMENTOS

Os íons moleculares N_2O^+ foram produzidos através de ionização Penning de N_2O por colisão com átomos metaestáveis de He . O hélio metaestável foi produzido por uma descarga *DC* (sigla para "corrente contínua", em inglês) do tipo *corona* (Droegé & Engelking, 1983).

O primeiro experimento, realizado por (Fellows & Vervloet, 2001) na Université Paris-Sud, localizada em Orsay na França, é representado na Figura 4-1. Ele foi feito em uma câmara de reação, onde são introduzidos o hélio excitado e o óxido nitroso, ambos em fluxo, de modo que eles possam se misturar, criando uma zona onde a ionização Penning ocorre. A pressão dentro da câmara foi mantida em torno de 1mbar através de uma bomba de vácuo mecânica.

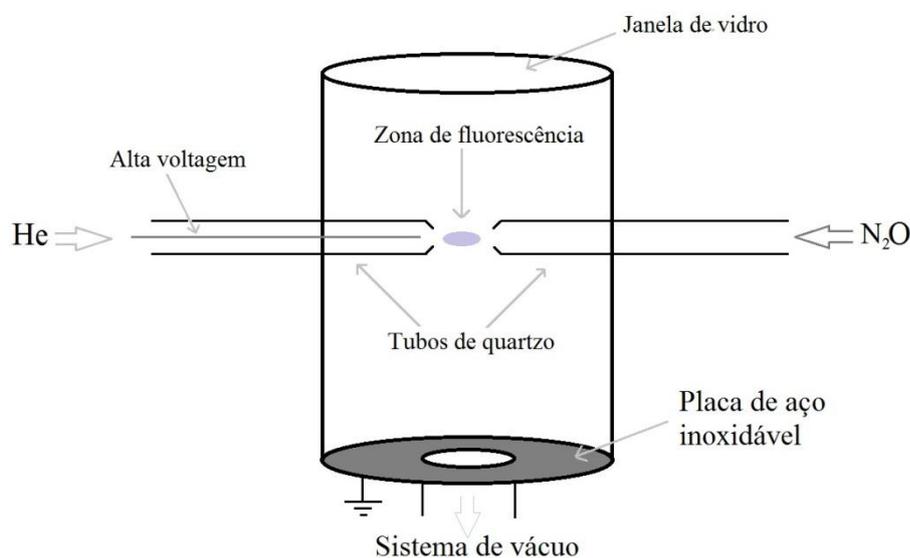


Figura 4-1: Diagrama esquemático do aparato utilizado para realizar a ionização Penning de *espectro quente* do primeiro experimento. (Figura adaptada de (Fellows & Vervloet, 2001))

O segundo experimento, realizado por (Fellows & Vervloet, 2001) no Herzberg Institute of Astrophysics, localizado em Ottawa, está representado pela Figura 4-2:(a). Nele, hélio metaestável supersônico, criado pela descarga *DC* do tipo *corona*, foi emitido a partir de um bocal (um furo de cerca de $0,3\text{ mm}$ de diâmetro, centralizado na extremidade de um tubo de

quartzo) e misturado, simultaneamente, com o óxido nitroso fluindo através de dois canais no final do tubo de quartzo, como é demonstrado na Figura 4-2:(b). O regime supersônico foi assegurado por uma bomba de vácuo do tipo "Roots booster" associada a uma bomba de vácuo mecânica.

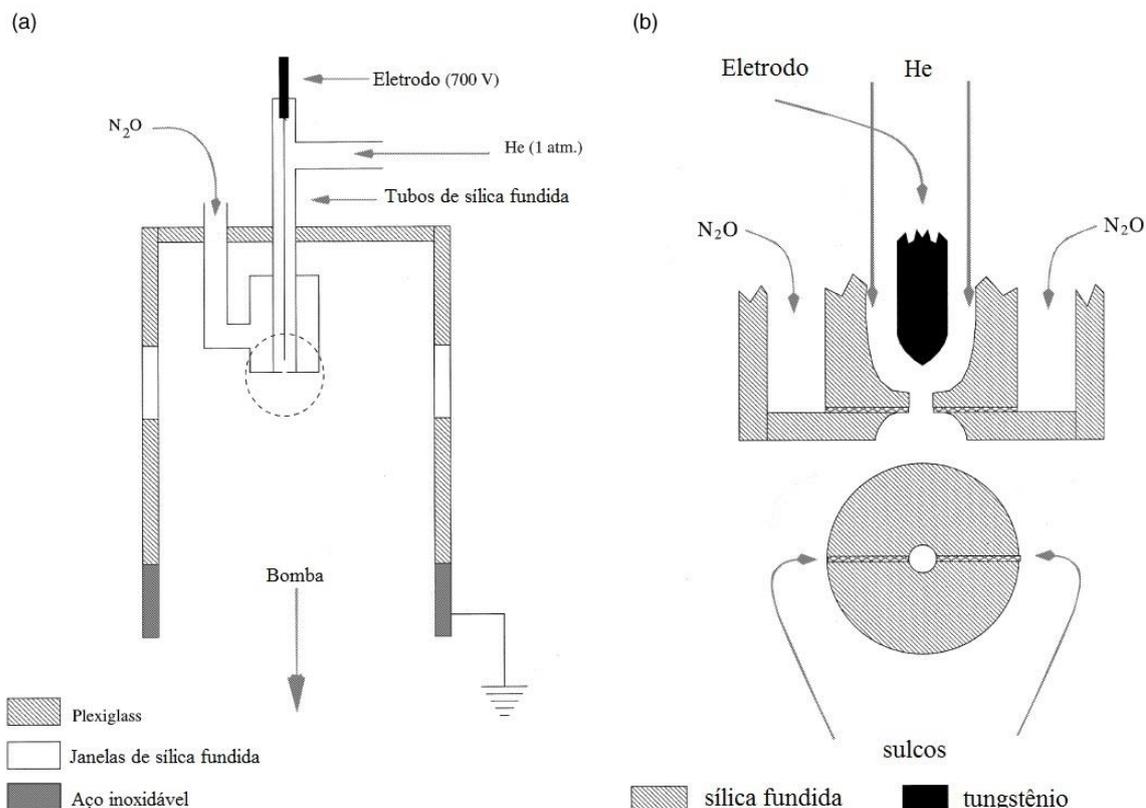


Figura 4-2: (a): Diagrama esquemático do aparato utilizado para realizar a ionização Penning de *espectro frio* no segundo experimento. (b): Detalhe mostrando como o gás N_2O chega à região de expansão através das duas ranhuras feitas no tubo de quartzo. (Figura adaptada de (Fellows & Vervloet, 2001))

Em ambos experimentos, uma corrente contínua com tensão aproximada de 700 V foi aplicada ao anodo, composto por uma haste de tungstênio localizada no interior do tubo de quartzo, por onde passa o hélio metaestável. A intensidade da corrente elétrica foi limitada a cerca de 10 mA. As duas fontes de emissão produziram um brilho violeta e possuíam a estabilidade e intensidade necessárias para o registro de espectros com interferômetros de Transformada de Fourier.

A luz emitida no primeiro experimento foi focalizada na íris de entrada do espectrômetro de Transformada de Fourier BRUKER IFS 120 do Laboratoire de Photophysique Moléculaire, na Université Paris-Sud, localizada em Orsay na França. O detector utilizado foi uma fotomultiplicadora (Hamamatsu 1P28). Um filtro de vidro colorido Corion foi colocado na

frente do detector para que fosse transmitida a ele apenas a faixa espectral de interesse, entre 24500 e 30000 cm^{-1} . O espectro quente resultante desse experimento foi obtido a partir da média de 200 interferogramas, com uma resolução apodizada de 0,08 cm^{-1} (Fellows & Vervloet, 2001).

O espectro frio obtido no segundo experimento por Michel Vervloet (Fellows & Vervloet, 2001) foi registrado no espectrômetro de Transformada de Fourier Bomem DA3 do Herzberg Institute of Astrophysics, localizado em Ottawa. O detector utilizado foi um tubo fotomultiplicador (modelo EMI 9801) associado ao mesmo modelo de filtro óptico usado no primeiro experimento. O espectro frio desse experimento foi o resultado da transformada de Fourier da média de 180 interferogramas registrados com uma resolução apodizada de 0,1 cm^{-1} (Fellows & Vervloet, 2001).

Nas seções abaixo serão descritos em detalhes o processo de ionização Penning utilizado (Fellows & Vervloet, 2001) e os Espectrômetros de Transformada de Fourier, muito utilizados em experimentos de espectroscopia óptica.

4.1. Ionização Penning

A chamada *ionização Penning* é definida em (Vessecchi, et al., 2011) como a 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. A ionização Penning difere da ionização química, já que não envolve nenhuma mudança química (Vessecchi, et al., 2011).

Os cátions excitados de óxido nitroso podem ser obtidos de diferentes maneiras. Horani e Leach (Horani & Leach, 1959), por exemplo, utilizaram um bombardeamento eletrônico controlado de N_2O e observaram uma fraca emissão de N_2O^+ sem interferência de outras emissões dadas por fragmentos excitados, como N_2 , N_2^+ e NO . Callomon e Creutzberg (Callomon & Creutzberg, 1974) obtiveram um espectro mais intenso a partir de um cátodo oco com uma descarga *DC* através do fluxo de N_2O . Tsuji e Maier (Tsuji & Maier, 1988) criaram N_2O excitado pela ionização Penning de N_2O por colisão com *Ne* e átomos metaestáveis de *He*.

No presente trabalho, foram utilizados dois espectros produzidos por Fellows e Vervloet (Fellows & Vervloet, 2001). Em ambos, foi utilizada a técnica de ionização Penning através de dois aparatos diferentes, explicados anteriormente e esquematizados na Figura 4-1 e na Figura

4-2. O primeiro produziu N_2O^+ à temperatura de 340K, resultando em um *espectro quente*, já o segundo aparato produziu N_2O^+ através de uma expansão adiabática, gerando o gás à temperatura de 30K, resultando em um *espectro frio* (Fellows & Vervloet, 2001).

Na Figura 4-3, é possível observar a diferença de intensidade das ramas do espectro quente (Figura 4-3(a)) e do espectro frio (Figura 4-3(b)) para a banda vibracional 000 – 000 da transição eletrônica $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ da molécula N_2O^+ . As Figuras Figura 4-3(a) e Figura 4-3(b) estão representadas na mesma escala horizontal. A componente $^2\Pi_{3/2}$, por ter energia maior, está sempre representada à direita da componente $^2\Pi_{1/2}$.

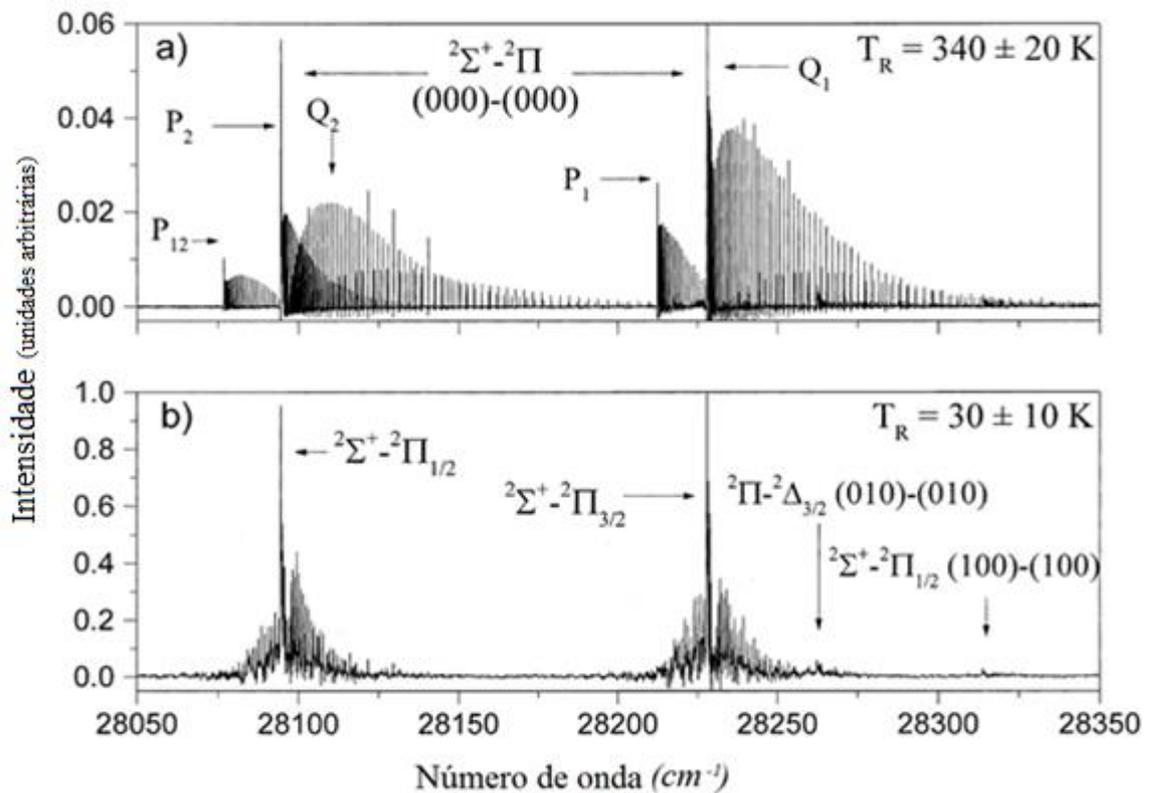


Figura 4-3: Espectros quente (a) e frio (b) da banda 000 – 000 da transição $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ da molécula N_2O^+ , produzidos respectivamente pelo primeiro (Figura 4-1) e pelo segundo (Figura 4-2) aparatos. (Figura de (Fellows & Vervloet, 2001))

A diferença entre os espectros quente e frio se dá de acordo com a lei da distribuição de Maxwell-Boltzmann que diz que o número de moléculas que tem uma energia vibracional clássica entre E e $E + dE$ é proporcional a $e^{-E/kT} dE$, onde k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta (Herzberg, 1939). Como consequência da distribuição de Maxwell-Boltzmann, quanto maior a temperatura, maior o número de moléculas em dada energia vibracional e, dessa forma, a banda vibracional atinge valores maiores de energia (maiores valores de número de onda) e, portanto, maiores valores de J . Ao mesmo tempo, o ponto de

intensidade máxima da banda vibracional também ocorre para um número de onda maior e a distribuição se torna mais espalhada horizontalmente.

4.2. Espectrômetro de Fourier

Em 1887, Albert A. Michelson e Edward W. Morley realizaram um experimento sobre o movimento relativo da Terra e do éter (Michelson & Morley, 1887), um dos assuntos mais discutidos pela comunidade científica da época. Para a execução do experimento, desenvolveram um aparato que ficou conhecido como *interferômetro de Michelson*. Na Figura 4-4 é mostrado um dos desenhos do artigo de Michelson e Morley (Michelson & Morley, 1887), representando o interferômetro por eles utilizado.

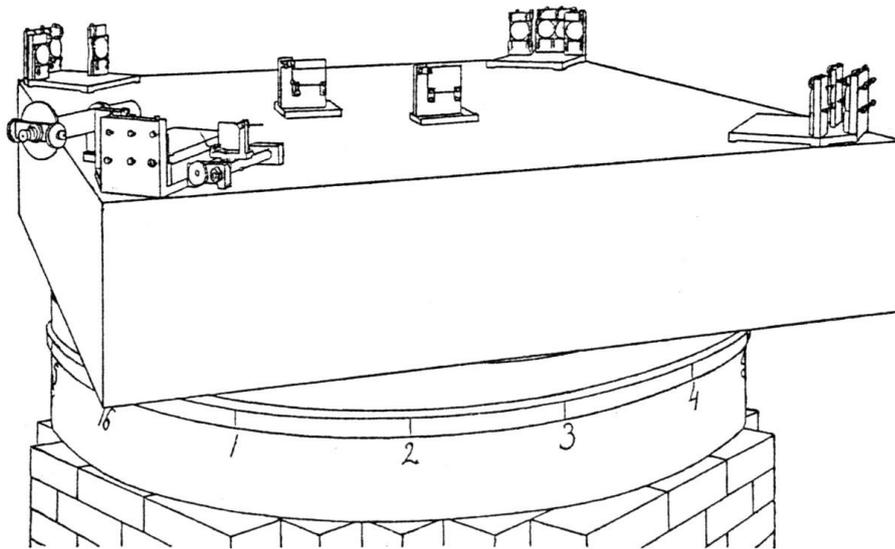


Figura 4-4: O Interferômetro de Michelson. (Figura de (Michelson & Morley, 1887))

Foi apenas na segunda metade do século XX que o interferômetro passou a ser utilizado no desenvolvimento de espectrômetros, promovendo a possibilidade de uma maior resolução dos espectros. Até então os equipamentos utilizados em experimentos de espectroscopia óptica eram baseados em métodos de dispersão, utilizando prismas, redes de difração, fendas, etc.

Atualmente, a Espectroscopia por Transformada de Fourier (FTS na sigla em inglês) é amplamente utilizada na ciência ainda que apresente algumas dificuldades como controlar as larguras de fenda, a velocidade de digitalização, as manipulações matemáticas (como a Transformada de Fourier), a correção de fase, etc. Apesar das dificuldades apresentadas, o Espectrômetro de Fourier, como é comumente chamado, pode ser compreendido como um

interferômetro de Michelson avançado, composto por fonte, detector, espelho fixo e espelho móvel.

A Figura 4-5(a) mostra um esquema de um Interferômetro de Michelson, onde S é uma fonte laser, D é o detector, $M1$ é o espelho fixo, $M2$ é o espelho móvel e x , o deslocamento. As medidas realizadas através do detector D geram um interferograma, como o mostrado na Figura 4-5(b). A Figura 4-5(c) representa o padrão de interferência de uma fonte laser de referência. Seu cruzamento com o ponto de intensidade nula do laser define as posições nas quais o interferograma corresponde à amostra analisada. Esse cruzamento com o "zero de intensidade" representa uma contagem de franjas e possibilita a determinação da posição do espelho móvel. Dessa forma, a contagem de franjas do laser permite o ajuste da posição do espelho móvel. Esse cruzamento com o "zero de intensidade do laser" é representado pelas linhas tracejadas na Figura 4-5(c).

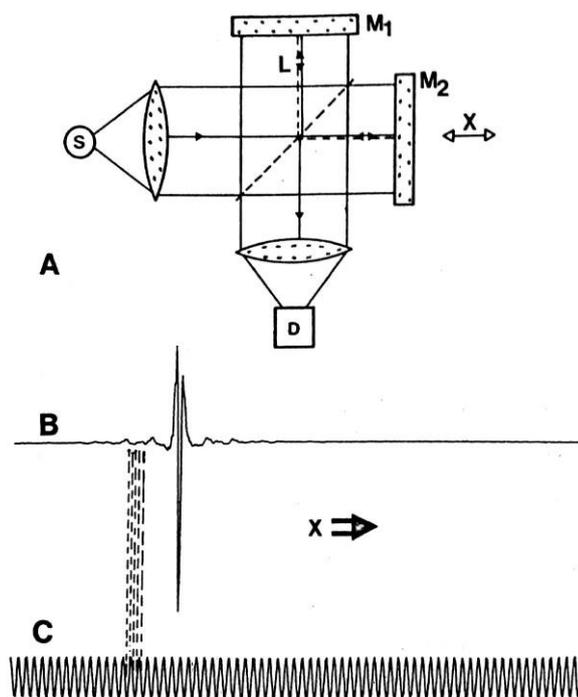


Figura 4-5: (a) - Esquema de um Interferômetro de Michelson. (b) - Interferograma obtido através do detector. (c) - Padrão de interferência da fonte laser. (Figura de (Herres & Gronholz, 1984))

4.2.1. Geração de Dados

De acordo com (Herres & Gronholz, 1984), para gerar dados em um espectrômetro FTS, a luz emitida por uma fonte é direcionada para um divisor de feixe (beam splitter), que permite que metade da luz incidida passe por ele enquanto a outra metade é refletida.

A parte do feixe refletida pelo divisor de feixe incide sobre o espelho fixo $M1$, que fica a uma distância L do divisor de feixe. Essa parte da luz é então refletida pelo espelho $M1$ e volta a atingir o divisor de feixe depois de percorrer um comprimento total de $2L$. A parte do feixe transmitida atinge o espelho móvel $M2$. Como este espelho pode ser movido de forma precisa, será considerado que este foi movido até uma distância x para trás da posição original a uma distância L do divisor de feixe. Dessa forma, quando o feixe transmitido pelo divisor for refletido pelo espelho $M2$ e retornar ao divisor de feixe, terá percorrido a distância de $2(L + x)$. Assim, quando as duas metades do feixe original se recombinarem sobre o divisor de feixe, apresentarão uma diferença de comprimento do caminho óptico de $2x$ e, portanto, como os feixes são espacialmente coerentes, irão interferir entre si.

O feixe recombinado sai do interferômetro e, no caso dos espectros de emissão, que é o caso tratado neste trabalho, é focalizado no detector D . Neste caso, a luz da fonte S é a luz emitida pelo gás a ser estudado. O detector mede então a intensidade $I(x)$ do feixe recombinado em função do deslocamento x do espelho móvel, gerando um gráfico chamado de Interferograma, como exposto na Figura 4-5(b). Na Figura 4-6 são mostrados vários tipos de espectros e seus interferogramas correspondentes. No caso dos espectros moleculares, o interferograma será uma superposição dos casos mostrados nessa figura.

Para o caso monocromático, caso (a) na Figura 4-6, o interferômetro combina duas ondas parciais com uma diferença de fase relativa, dependendo do deslocamento do espelho. Essas ondas interferem construtivamente entre si, proporcionando o sinal máximo do detector, quando a diferença de caminho óptico é um múltiplo exato do comprimento de onda λ , ou seja,

$$2x = n\lambda, \quad (4.1)$$

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

O sinal mínimo do detector, quando as ondas interferem destrutivamente entre si, ocorre se $2x$ for um múltiplo ímpar de $\lambda/2$ (Herres & Gronholz, 1984).

A dependência completa da intensidade $I(x)$ em função de x é dada por uma função cosseno (Herres & Gronholz, 1984):

$$I(x) = S(\nu) \cos(2\pi\nu x), \quad (4.2)$$

onde $\nu = 1/\lambda$ é o número de onda e $S(\nu)$ é a intensidade da linha monocromática localizada no número de onda ν . A equação (4.2) é útil para medições práticas, permitindo um controle preciso do espelho móvel.

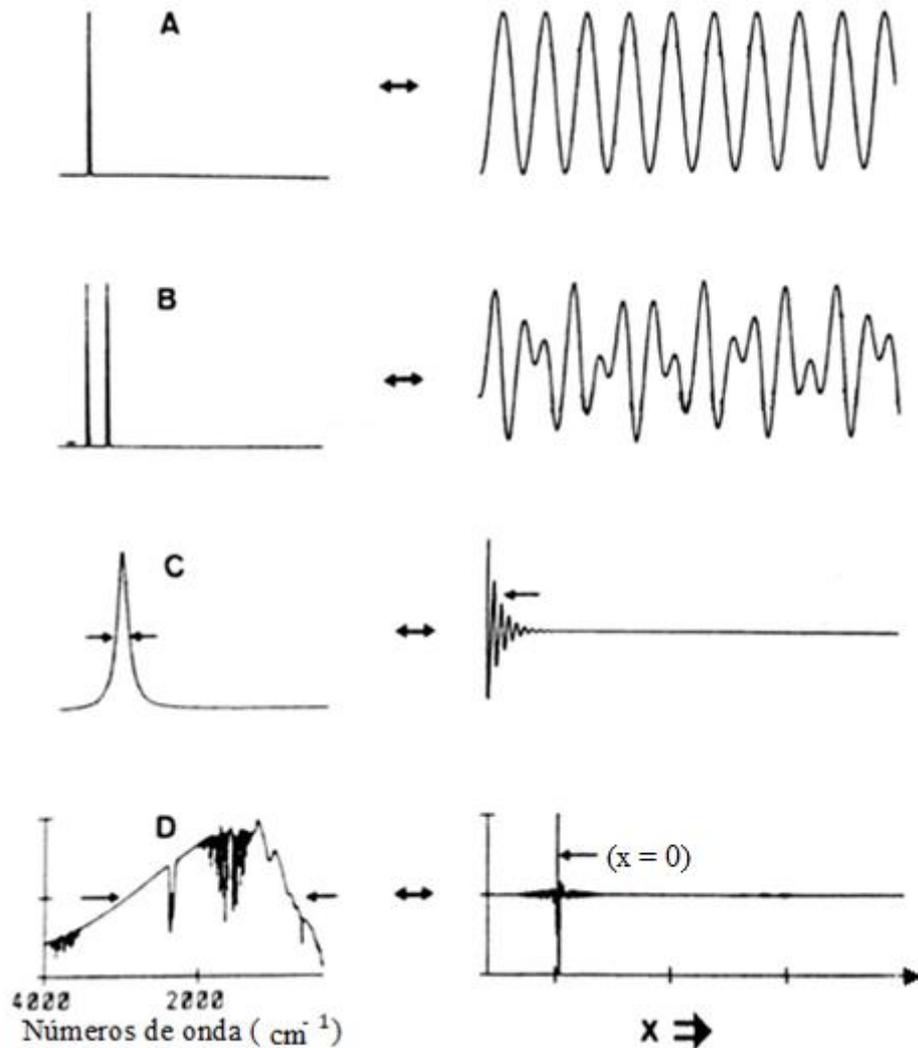


Figura 4-6: Exemplos de espectros (à esquerda) e seus respectivos interferogramas (à direita). (a) - Uma linha monocromática. (b) - Duas linhas monocromáticas. (c) - Linha de Lorentz. (d) - Espectro de banda larga de fonte policromática. (Figura adaptada de (Herres & Gronholz, 1984))

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 de caminho óptico. Isso mostra como o interferograma da fonte luminosa que queremos estudar é digitalizado precisamente nos cruzamentos com o zero de intensidade do interferograma do laser.

A precisão do espaçamento da amostra Δx entre dois cruzamentos com o zero de intensidade do laser é determinada unicamente pela precisão do próprio comprimento de onda do laser. Como o espaçamento da amostra $\Delta \nu$ no espectro é inversamente proporcional a Δx , o erro em $\Delta \nu$ é da mesma ordem que em Δx . Conseqüentemente, os espectrômetros de Fourier têm uma calibração embutida em números de onda de alta precisão (cerca de $0,01\text{cm}^{-1}$). Esta vantagem é conhecida como *Vantagem Connes* (Herres & Gronholz, 1984).

A aquisição de dados produz, como visto, um interferograma digitalizado $I(x)$, que deve ser convertido em um espectro por meio da operação matemática conhecida como *Transformada de Fourier*. Como o interferograma é uma forma de onda constituída de N pontos equidistantes discretos, é necessário utilizar a *Transformada de Fourier Discreta*:

$$S(k\Delta\nu) = \sum_{n=0}^{N-1} I(n\Delta x) e^{i2\pi nk/N}, \quad (4.3)$$

onde as variáveis contínuas x e ν foram substituídas por $n\Delta x$ e $k\Delta\nu$, respectivamente. O espaçamento $\Delta\nu$ no espectro é relacionado com Δx da seguinte forma:

$$\Delta\nu = \frac{1}{N\Delta x}. \quad (4.4)$$

A transformada de Fourier discreta (4.3) expressa uma função como uma soma de funções seno e cosseno. A função resultante $S(k\Delta\nu)$ consiste, portanto, de coeficientes (chamados de coeficientes de Fourier) necessários para o seu desenvolvimento.

Por outro lado, se o conjunto de coeficientes de Fourier da função $S(k\Delta\nu)$ é conhecido, é possível reconstruir o interferograma correspondente $I(n\Delta x)$, combinando todos os cossenos e senos multiplicados pelos coeficientes de Fourier e dividindo a soma total pelo número de pontos utilizados (N). Isto é feito pela fórmula da *Transformada de Fourier Discreta Inversa*:

$$I(n\Delta x) = \frac{1}{N} \sum_{k=0}^{N-1} S(k\Delta\nu) e^{-i2\pi nk/N}. \quad (4.5)$$

Para $n = 0$, a exponencial da equação (4.5) é igual a um. Nesse caso, essa expressão indica que a intensidade $I(0)$ medida no centro da parte mais intensa do interferograma é igual à soma de todas as N intensidades espectrais, dividida por N . Ou seja, a altura no centro da parte mais intensa do interferograma é a média de todas as intensidades espectrais.

É fácil de visualizar o funcionamento da Transformada de Fourier Discreta Inversa (4.5) quando são analisados os casos de espectros simples com uma ou duas linhas monocromáticas, como ilustrado na Figura 4-6(a) e na Figura 4-6(b). No entanto, casos gerais analisados experimentalmente não costumam ter uma solução analítica e precisam ser calculados numericamente. Com o tratamento numérico adequado, é possível obter o espectro final com intensidades e números de onda bem definidos para a substância analisada.

Mesmo não sendo possível prever a forma precisa de um espectro a partir de seu interferograma sem o auxílio de um computador, existem duas regras simples de tratamento que ajudam a prever algumas características de correspondência entre o interferograma $I(n\Delta x)$ e o espectro $S(k\Delta\nu)$.

A primeira regra geral qualitativa se refere à largura de linha espectral finita com relação ao amortecimento no interferograma: quanto mais larga a linha espectral, mais acentuado é o amortecimento no interferograma. Essa regra pode ser verificada na Figura 4-6(c).

A segunda regra pode ser verificada comparando-se as larguras à meia-altura de $I(n\Delta x)$ e $S(k\Delta\nu)$: as larguras à meia-altura de uma função e de sua transformada de Fourier são inversamente proporcionais. Esta regra explica o porquê de o interferograma na Figura 4-6(d), devido a uma fonte de banda larga, apresentar um pico muito acentuado em torno de $x = 0$ (diferença de caminho óptico nula), enquanto que as asas do interferograma, que contêm a maior parte da informação espectral útil, têm uma amplitude muito baixa.

5. ANÁLISE

A atribuição de números quânticos rotacionais às transições observadas foi feita primeiramente utilizando o espectro frio das bandas vibracionais da transição eletrônica $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$. Esse espectro, como relatado em (Fellows & Vervloet, 2001), foi obtido a uma temperatura rotacional de aproximadamente 30K e, portanto, possui uma menor densidade de linhas observadas, promovendo maior confiança para uma primeira atribuição de linhas rotacionais em números quânticos e ajudando a evitar possíveis erros de atribuição. Posteriormente, o espectro quente, com temperatura aproximada de 340K (Fellows & Vervloet, 2001), foi utilizado para obter mais transições rotacionais para cada rama observada.

Para o estado eletrônico excitado $A^2\Sigma^+$, as expressões utilizadas para os valores dos termos de energia rotacional foram apresentadas no capítulo 3 na forma:

$$F'_1(K) = B'K(K+1) - D'K^2(K+1)^2 + \frac{1}{2}\gamma'K, \quad (5.1)$$

$$F'_2(K) = B'K(K+1) - D'K^2(K+1)^2 - \frac{1}{2}\gamma'(K+1). \quad (5.2)$$

No mesmo capítulo, foram também apresentadas as expressões utilizadas para descrever os valores dos termos de energia rotacional do estado eletrônico fundamental $X^2\Pi$, que são as seguintes:

$$F''\left(J > K' - \frac{1}{2}\right) = B''x - D''\left[x^2 + \left(J + \frac{1}{2}\right)\right] \pm \frac{1}{2}\left[4\left(B^* - \frac{1}{2}\gamma''\right)^2 x + (A'' - 2B^*K')^2\right]^{\frac{1}{2}} + \Phi(J), \quad (5.3)$$

onde $x = \left(J + \frac{1}{2}\right)^2 - K'^2$ e o termo $\Phi(J)$ é uma correção referente ao desdobramento Λ , dado por

$$\Phi(J) = \frac{1}{2}\left(J + \frac{1}{2}\right)\left[\left(1 \pm \frac{2-Y}{X}\right)\left(\frac{1}{2}p + q\right) \pm \frac{2}{X}q\left(J - \frac{1}{2}\right)\left(J + \frac{3}{2}\right)\right], \quad (5.4)$$

para os níveis de paridade f , onde $Y = \frac{A''}{B''}$ e $X = + \left[Y - (Y - 4) + 4 \left(J + \frac{1}{2} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$. Para os níveis de paridade e , o termo $\Phi(J)$ tem sinal oposto.

Para as bandas vibracionais analisadas, das doze possíveis ramos dessa transição eletrônica, apenas oito ramos (${}^oP_{12}, P_2, Q_2, R_2, P_1, Q_1, R_1$ e ${}^sR_{21}$) foram observadas para cada banda. Depois que foram atribuídos os números quânticos rotacionais para suas respectivas linhas rotacionais, os números de onda das mesmas foram reduzidos a constantes moleculares através de um procedimento de ajuste não-linear por mínimos quadrados, utilizando o método de Levenberg-Marquardt (Press, Teukolsky, Vetterling, & Flannery, 1993), sendo que cada estado eletrônico foi descrito pelas expressões apropriadas apresentadas anteriormente. O programa utilizado para realizar tal procedimento foi previamente desenvolvido por Fellows e modificado por mim para a utilização nas análises feitas em (Lessa, de Cândido, & Fellows, 2014) e (Lessa, Martins, & Fellows, 2015) e reportadas a seguir.

As bandas foram tratadas de forma sequencial, com o intuito de evitar erros na atribuição das transições rotacionais. A análise foi baseada em dois trabalhos anteriores: o espectro frio da transição $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ do radical N_2O^+ , explicado completamente em (Fellows & Vervloet, 2001), e o estudo da banda $000 - 000$ deste mesmo radical, feito em (Fellows, 2013).

5.1. Banda 100 – 000

Na Figura 5-1, o espectro da banda 100 – 000 pode ser observada. As primeiras atribuições de linhas rotacionais foram feitas a partir do espectro frio correspondente para esta transição (Fellows & Vervloet, 2001). A redução dos números de onda em constantes moleculares, através dos modelos previamente mencionados, foi executada utilizando as constantes moleculares do nível vibracional 000 do estado fundamental $X^2\Pi$ obtidas em (Fellows, 2013) e esses valores foram mantidos fixos para todos os cálculos feitos. Para o nível vibracional 100 do estado excitado $A^2\Sigma^+$, foram usadas, como valores iniciais no ajuste, as constantes moleculares do trabalho de Larzillière e Jungen (Larzillière & Jungen, 1989).

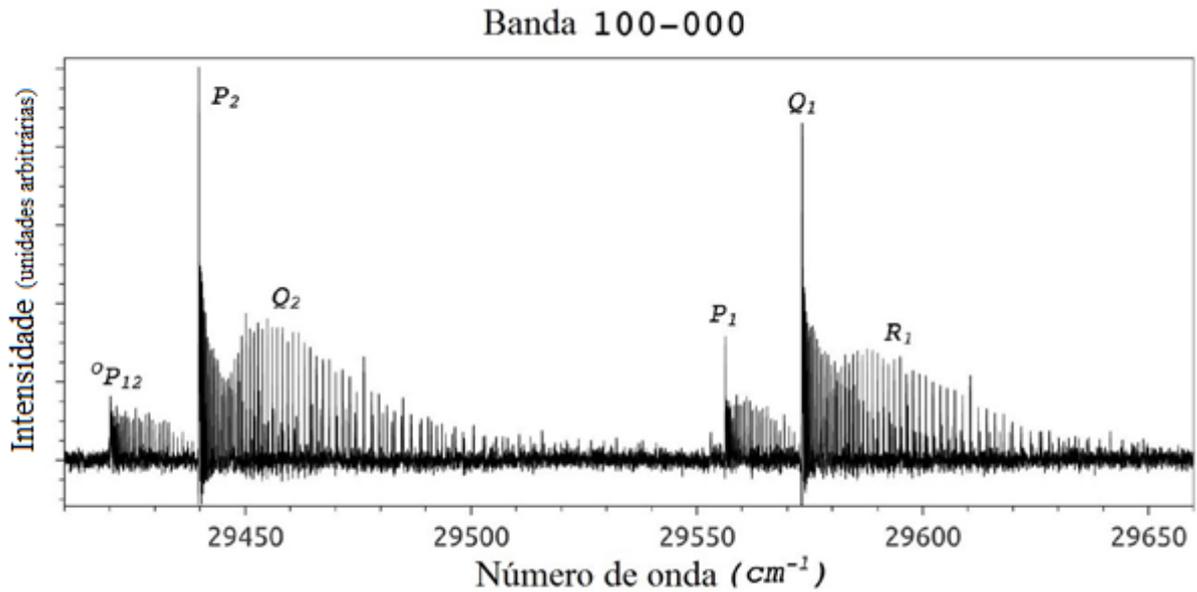


Figura 5-1: Espectro da transição eletrônica $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$, banda 100 – 000. O subíndice "1" se refere à componente com $\Omega = 3/2$, enquanto o subíndice "2" e a transição secundária ${}^0P_{12}$ se referem à componente com $\Omega = 1/2$. (Figura de autoria própria)

Como a identificação das transições rotacionais se mostraram coerentes em primeira instância (com as transições do espectro frio, apenas), o espectro quente foi utilizado para adicionar mais transições ao processo de redução às constantes moleculares. Um total de 246 linhas rotacionais foram reduzidas com um RMS (Root Mean Square, ou Raiz do Valor Quadrático Médio, em Português) total de $7,0 \times 10^{-3} cm^{-1}$ e os valores obtidos nesse ajuste são mostrados na Tabela 5-1 a seguir em conjunto com os valores de Callomon e Creutzberg (Callomon & Creutzberg, 1974) e de Larzillière e Jungen (Larzillière & Jungen, 1989) para devida comparação. Durante os cálculos, todos os parâmetros foram deixados livres para possível ajuste no programa. As constantes estão medidas em cm^{-1} e σ representa o erro estimado para cada constante calculada neste trabalho.

Tabela 5-1: Valores das constantes moleculares do nível 100 $A^2\Sigma^+$ obtidos neste trabalho e em trabalhos anteriores. Todos os valores da tabela estão em cm^{-1} .

Constantes moleculares do nível vibracional 100 $A^2\Sigma^+$				
Constante	(Callomon & Creutzberg, 1974)	(Larzillière & Jungen, 1989)	Presente Trabalho	σ (cm^{-1})
T	29508,866(13)	29508,54(9)	29508,538	$0,98 \times 10^{-3}$
B'	0,43098(6)	0,431066(38)	0,43103461	$0,27 \times 10^{-2}$
D'	$0,170(10) \times 10^{-6}$	$0,2855(56) \times 10^{-6}$	$0,18949366 \times 10^{-6}$	$0,14 \times 10^{-8}$
γ'	$0,176(20) \times 10^{-3}$	$0,70(3) \times 10^{-3}$	$0,31974766 \times 10^{-3}$	$0,3 \times 10^{-4}$

As constantes moleculares referentes à origem da banda, T , e à constante rotacional, B' , expostas na Tabela 5-1, não diferem muito das constantes reportadas previamente em (Callomon & Creutzberg, 1974) e (Larzillière & Jungen, 1989). Para a constante de distorção centrífuga, D' , os valores reportados nesse trabalho estão mais próximos dos valores reportados por Callomon e Creutzberg (Callomon & Creutzberg, 1974), considerando que os valores diferem essencialmente na terceira casa decimal, do que dos valores reportados por Larzillière e Jungen (Larzillière & Jungen, 1989), que diferem em mais de 50% do valor calculado neste trabalho. Para a constante de spin-rotação, γ' , o valor obtido neste trabalho é maior que o valor obtido por Callomon e Creutzberg (Callomon & Creutzberg, 1974) e menor que o valor obtido por Larzillière e Jungen (Larzillière & Jungen, 1989). No entanto, esse valor parece ser compatível com o valor de γ' calculado para o nível vibracional $000 A^2\Sigma^+$ e reportado por Fellows (Fellows, 2013), como é possível observar na tabela 3-1.

5.2. Banda 000 – 001

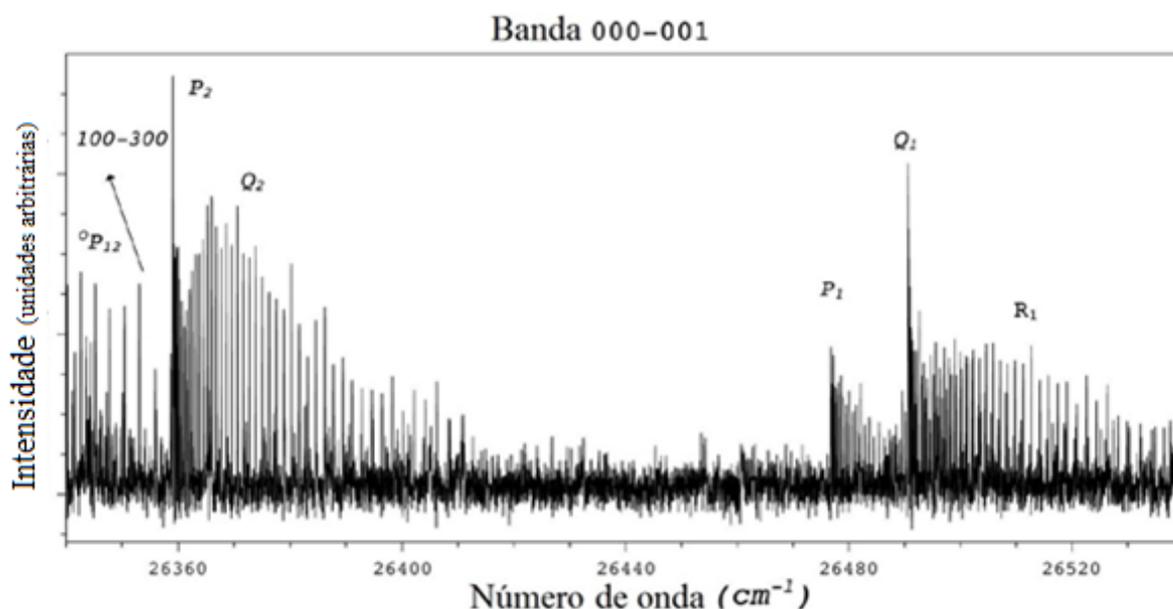


Figura 5-2: Banda 000 – 001 da transição eletrônica $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$. As linhas da rama R_1 da banda 100 – 300 também podem ser observadas. O subíndice "1" se refere à componente com $\Omega = 1/2$ e o subíndice "2" se refere à componente com $\Omega = 3/2$. (Figura de autoria própria)

Assim como para a banda 100 – 000, em primeira etapa a análise da banda 000 – 001 foi feita utilizando o espectro frio para atribuir as transições rotacionais. As constantes moleculares do nível vibracional $000 A^2\Sigma^+$ obtidas em (Fellows, 2013) foram usadas e mantidas constantes durante todos os cálculos. O espectro da banda é mostrado na Figura 5-2,

onde é possível observar que essa banda está misturada às linhas da rama R_1 da banda 100 – 300, o que torna a atribuição das linhas rotacionais da banda 000 – 001 muito difícil.

Com a ajuda do espectro frio (Fellows & Vervloet, 2001), das constantes moleculares do nível vibracional 000 $A^2\Sigma^+$ obtidas em (Fellows, 2013) e das constantes moleculares de Callomon e Creutzberg (Callomon & Creutzberg, 1974), foi possível realizar uma primeira atribuição das linhas rotacionais. A partir dessa atribuição o espectro quente passou a ser usado para introduzir mais linhas rotacionais no ajuste final. Um total de 176 linhas rotacionais foram reduzidas com um RMS de $8,2 \times 10^{-3} \text{cm}^{-1}$, sendo que todos os parâmetros para o estado 001 $X^2\Pi$ foram deixados livres durante os cálculos. As constantes moleculares obtidas nesse processo são mostradas na Tabela 5-2 a seguir junto com as constantes calculadas por Callomon e Creutzberg (Callomon & Creutzberg, 1974) para devida comparação.

Tabela 5-2: Valores das constantes moleculares do nível 001 $X^2\Pi$ obtidos neste trabalho e por (Callomon & Creutzberg, 1974). Todos os valores da tabela estão em cm^{-1} .

Constantes moleculares do nível vibracional 001 $X^2\Pi$			
Constante	(Callomon & Creutzberg, 1974)	Presente Trabalho	$\sigma (\text{cm}^{-1})$
T		26426,325	$0,13 \times 10^{-2}$
B''	0,40892(22)	0,40886658	$0,32 \times 10^{-5}$
D''	$0,17(66) \times 10^{-6}$	$0,15640132 \times 10^{-6}$	$0,16 \times 10^{-8}$
A	-131,212(15)	-130,51884	$0,21 \times 10^{-2}$
γ''		$-0,18556986 \times 10^{-1}$	$0,40 \times 10^{-3}$
p	$0,13(20) \times 10^{-2}$	$0,14963376 \times 10^{-2}$	$0,77 \times 10^{-4}$
q	$-0,655(3) \times 10^{-4}$	$-0,30300735 \times 10^{-4}$	$0,46 \times 10^{-5}$

Nesse caso, apenas os valores reportados por Callomon e Creutzberg (Callomon & Creutzberg, 1974) estão disponíveis para comparação. Contudo, no trabalho de Callomon e Creutzberg, foi analisada apenas a banda 001 – 001 e eles não reportaram a origem de banda para esta transição em particular, sendo assim, as constantes moleculares que podem ser comparadas são apenas B'' , D'' e A , a constante de spin-órbita. Podemos comparar também os parâmetros de Λ -doubling, p e q , já que no modelo de Callomon e Creutzberg o parâmetro de spin-rotação, γ'' , não está incluso. Duas observações podem ser feitas a partir da Tabela 5-2: a primeira é que as constantes obtidas nesse trabalho não diferem muito, dentro dos limites de incerteza, daquelas obtidas por Callomon e Creutzberg (Callomon & Creutzberg, 1974), com uma pequena discrepância apenas na constante de spin-órbita, A . A segunda observação é que,

parâmetros para o estado eletrônico $A^2\Sigma^+$ ficam fixados nos valores obtidos no primeiro passo e, então, um novo cálculo é realizado. Em um terceiro passo, o novo valor de γ' , obtido no último cálculo, é introduzido como valor de teste e mantido fixo. Todos os outros parâmetros são deixados livres e um novo cálculo é realizado. Esse procedimento foi repetido até alcançar uma convergência. Os valores obtidos para essa banda a partir desse procedimento são descritos na Tabela 5-3 abaixo. Um total de 142 linhas foram reduzidas simultaneamente a constantes moleculares, atingindo um RMS de $8,5 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$.

Tabela 5-3: Valores das constantes moleculares do nível 001 $A^2\Sigma^+$ obtidos neste trabalho e por (Callomon & Creutzberg, 1974). Todos os valores da tabela estão em cm^{-1} .

Constantes moleculares do nível vibracional 001 $A^2\Sigma^+$			
Constante	(Callomon & Creutzberg, 1974)	Presente Trabalho	$\sigma (\text{cm}^{-1})$
T	28878,245(15)	28877,973	$0,15 \times 10^{-2}$
B'	0,42952(10)	0,42952233	$0,54 \times 10^{-5}$
D'	$0,16(30) \times 10^{-6}$	$0,16979947 \times 10^{-6}$	$0,38 \times 10^{-8}$
γ'		$0,16932153 \times 10^{-3}$	

Existem duas razões para a realização deste procedimento de ajuste. A primeira razão vem do fato de que existem menos linhas atribuídas na redução, o que pode gerar maior instabilidade nos cálculos. A segunda razão é devida a uma provável perturbação no nível vibracional 001 $A^2\Sigma^+$, conhecida como Degenerescência de Kramers, uma degenerescência decorrente da invariância da reversão do tempo que, em um sistema contendo um número ímpar de elétrons, pode ser levantada aplicando-se um campo magnético externo. Maiores detalhes sobre a Degenerescência de Kramers podem ser encontrados em (Sakurai, 1994).

Ao se comparar os resultados do presente trabalho com aqueles obtidos por Callomon e Creutzberg (Callomon & Creutzberg, 1974), é possível observar que não existem muitas diferenças entre os valores reportados, exceto quanto à possível perturbação no nível 001 $X^2\Pi$ pontuada pelos autores em (Callomon & Creutzberg, 1974), que não foi observada no presente estudo.

O método iterativo para reduzir os números de onda em constantes moleculares teve o objetivo de obter constantes confiáveis sem comprometer a estabilidade do ajuste.

5.4. Banda 000 – 100

O espectro da banda 000 – 100 é mostrado na Figura 5-4. Nele é possível constatar que, para essa banda, apenas seis ramos são observadas com valores de J baixos: P_2, Q_2, R_2, P_1, Q_1 e R_1 . De acordo com Callomon e Creutzberg (Callomon & Creutzberg, 1974) e Chafik el Idrissi *et al.* (Chafik el Idrissi, Larzillière, & Carré, 1994), os níveis rotacionais com valores de J mais altos do que 20,5 do nível vibracional 100 $X^2\Pi$ são afetados por uma ressonância de Fermi com o nível vibracional 020 $X^2\Pi$. Para evitar que as constantes moleculares calculadas durante o ajuste do modelo a partir dos números de onda do espectro fossem afetadas por essa perturbação, todas as transições utilizadas nos cálculos foram limitadas a números quânticos J mais baixos que 20,5. Para isso, utilizou-se o espectro frio dessa banda para a atribuição das transições rotacionais.

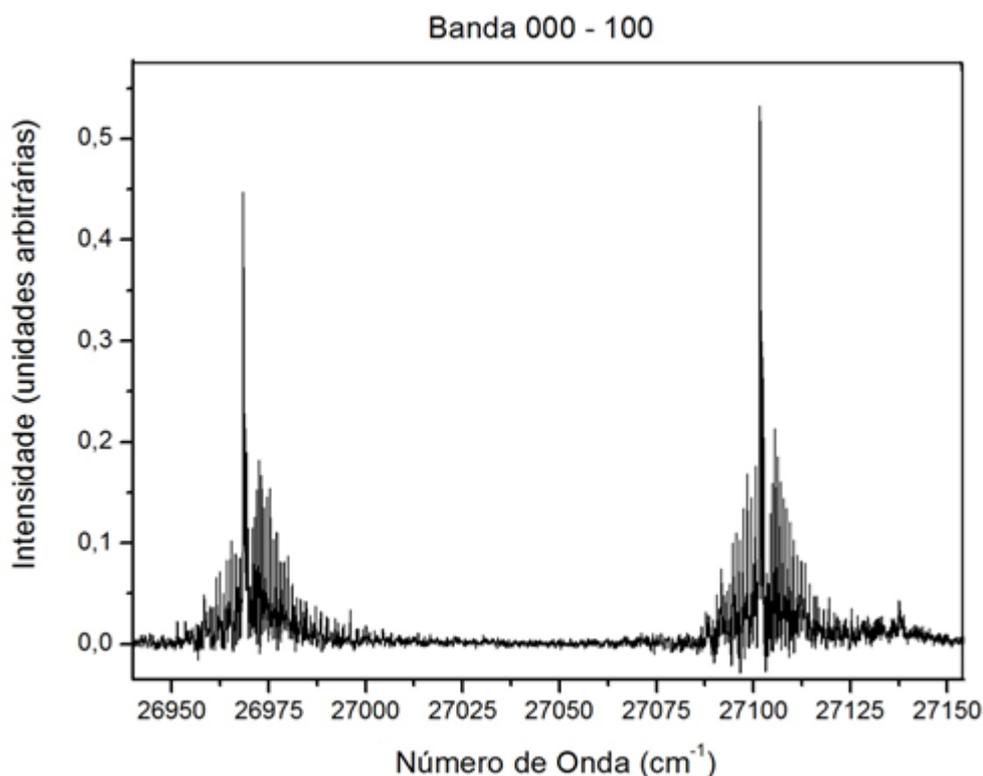


Figura 5-4: Banda 000 – 100 da transição eletrônica $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$. (Figura de autoria própria)

As constantes moleculares do nível vibracional 000 $A^2\Sigma^+$ obtidas em (Fellows, 2013) foram usadas e mantidas constantes durante todos os cálculos. Para o estado eletrônico fundamental $X^2\Pi$, a constante rotacional principal B'' , o parâmetro de spin-órbita A e a origem da banda T foram mantidas livres para variar durante os cálculos. Para as constantes rotacionais secundárias, como D'' , γ'' , p e q , foram utilizados nos cálculos os valores calculados para o

nível vibracional 000 desse estado eletrônico em Fellows (Fellows, 2013). Esses valores foram mantidos fixos durante os cálculos. Um total de 47 linhas foram reduzidas simultaneamente a constantes moleculares, atingindo um RMS de $6,8 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. As constantes moleculares calculadas nesse processo de ajuste estão listadas na Tabela 5-4 a seguir, junto com constantes calculadas por referências anteriores para comparação.

Tabela 5-4: Valores das constantes moleculares da banda 000 – 100 obtidos neste trabalho e em trabalhos anteriores. Todos os valores da tabela estão em cm^{-1} .

Constantes moleculares da banda 000 – 100			
Constante	Presente Trabalho	(Callomon & Creutzberg, 1974)	(Chafik el Idrissi, Larzillière, & Carré, 1994)
T	27036,525 (2)		
B''	0,40863 (4)	0,40841(16)	0,4099
A	-132,219 (2)		

5.5. Banda 100 – 100

No espectro da banda 100 – 100 apenas seis ramas foram observadas com valores de J baixos: P_2, Q_2, R_2, P_1, Q_1 e R_1 . Como explicado anteriormente, os níveis rotacionais com valores de J mais altos do que 20,5 do nível vibracional 100 $X^2\Pi$ são afetados por uma ressonância de Fermi com o nível vibracional 020 $X^2\Pi$ e, portanto, todas as transições utilizadas nos cálculos foram limitadas a números quânticos J mais baixos que 20,5.

As constantes moleculares do nível vibracional 100 $A^2\Sigma^+$ descritas anteriormente neste trabalho foram usadas e mantidas constantes durante todos os cálculos. Para o estado eletrônico fundamental $X^2\Pi$, a constante rotacional principal B'' , o parâmetro de spin-órbita A e a origem da banda T foram mantidas livres para variar durante os cálculos. Para as constantes rotacionais secundárias, como D'' , γ'' , p e q , novamente foram utilizados nos cálculos os valores calculados para o nível vibracional 000 desse estado eletrônico em Fellows (Fellows, 2013). Esses valores foram mantidos fixos durante os cálculos. Um total de 20 linhas foram reduzidas simultaneamente a constantes moleculares, atingindo um RMS de $5,7 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. As constantes moleculares resultantes desses cálculos estão descritas na Tabela 5-5 a seguir.

Tabela 5-5: Valores das constantes moleculares da banda 100 – 100 obtidos neste trabalho e em trabalhos anteriores. Todos os valores da tabela estão em cm^{-1} .

Constantes moleculares da banda 100 – 100			
Constante	Presente Trabalho	(Callomon & Creutzberg, 1974)	(Chafik el Idrissi, Larzillière, & Carré, 1994)
T	28381,562 (3)		
B''	0,40861 (8)	0,40841(16)	0,4099
A	-132,219 (3)		

Com este resultado e o resultado anterior para constantes da banda 000 – 100, é possível constatar que os valores para as constantes B'' e A do nível vibracional 100 do estado eletrônico fundamental estão em total concordância, dentro de suas respectivas margens de erro.

O valor obtido nos cálculos desse trabalho está mais próximo do valor reportado por Callomon e Creutzberg (Callomon & Creutzberg, 1974) do que do valor reportado por Chafik el Idrissi *et al.* (Chafik el Idrissi, Larzillière, & Carré, 1994). Como o valor obtido por (Chafik el Idrissi, Larzillière, & Carré, 1994) não apresenta erro estimado e como, dentro do erro estimado, os valores deste trabalho e do trabalho realizado por (Callomon & Creutzberg, 1974) coincidem, é possível afirmar que os valores obtidos por (Callomon & Creutzberg, 1974) e neste trabalho são mais confiáveis.

5.6. Banda 001 – 101

No espectro da banda 001 – 101, mais uma vez são observadas apenas seis ramas com valores de J baixos: P_2, Q_2, R_2, P_1, Q_1 e R_1 .

As constantes moleculares do nível vibracional 001 $A^2\Sigma^+$ obtidas anteriormente nesse trabalho foram usadas e mantidas constantes durante todos os cálculos. Para o estado eletrônico fundamental $X^2\Pi$, a constante rotacional principal B'' , o parâmetro de spin-órbita A e a origem da banda T foram mantidas livres para variar durante os cálculos. Para as constantes rotacionais secundárias, como D'', γ'', p e q , foram utilizados nos cálculos os valores calculados para o nível vibracional 000 desse estado eletrônico em Fellows (Fellows, 2013). Esses valores foram mantidos fixos durante os cálculos. Um total de 36 linhas foram reduzidas simultaneamente a constantes moleculares, atingindo um RMS de $6,3 \times 10^{-3} cm^{-1}$. As constantes moleculares calculadas nesse processo são listadas na Tabela 5-6 abaixo.

Tabela 5-6: Valores das constantes moleculares da banda 001 – 101 obtidos neste trabalho e por (Callomon & Creutzberg, 1974). Todos os valores da tabela estão em cm^{-1} .

Constantes moleculares da banda 001 – 101		
Constante	Presente trabalho	(Callomon & Creutzberg, 1974)
T	27732,766 (2)	
B''	0,4064 (1)	0,4061 (5)
A	-130,511 (3)	

A constante B'' do nível vibracional 101 do estado eletrônico fundamental calculada neste trabalho concorda com a constante obtida por Callomon e Creutzberg (Callomon & Creutzberg, 1974), considerando suas respectivas margens de erro. Isso demonstra a confiabilidade das constantes calculadas neste trabalho.

O parâmetro de spin-órbita A para esta banda vibracional foi calculado pela primeira vez nesse trabalho, até onde sabemos, e é bem próximo do valor desse parâmetro para o nível vibracional 001 do estado fundamental de $-130,518$ (2), calculado anteriormente.

5.7. Energias Vibracionais

Com o valor de $T = 28163,004 \pm 0,65 \times 10^{-3} cm^{-1}$ calculado por Fellows em (Fellows, 2013) para a origem da banda 000 – 000 e com os valores de T obtidos neste trabalho para as origens das bandas estudadas, foi possível calcular as energias vibracionais, subtraindo-se as origens de banda adequadas.

Por exemplo, a energia vibracional da banda 100 $A^2\Sigma^+$ pode ser calculada da seguinte maneira:

$$\Delta\nu = T_{100-000} - T_{000-000}. \quad (5.5)$$

As energias vibracionais calculadas neste trabalho em cm^{-1} estão listadas na 5-7 a seguir, junto com as energias calculadas anteriormente por (Callomon & Creutzberg, 1974), (Gritli, Lakhdar, Chambaud, & Rosmus, 1993) e (Chafik el Idrissi, Larzillière, & Carré, 1994), para comparação:

Tabela 5-7: Energias vibracionais obtidas neste trabalho e em trabalhos anteriores. Todos os valores da tabela estão em cm^{-1} .

Energias Vibracionais				
Banda	Presente Trabalho	(Callomon & Creutzberg, 1974)	(Gritli, Lakhdar, Chambaud, & Rosmus, 1993)	(Chafik el Idrissi, Larzillière, & Carré, 1994)
100 $A^2\Sigma^+$	1345,5340 (16)	1345,52		
001 $X^2\Pi$	1736,6790 (19)	1737,65 (5)	1736,91	
001 $A^2\Sigma^+$	2451,6480 (27)	2451,7		
100 $X^2\Pi$	1126,728 (5)	1126,47	1128,10	1111
101 $X^2\Pi$	2881,20 (2)		2883,29	

É possível observar que os valores obtidos para as bandas 100 $A^2\Sigma^+$ e 001 $A^2\Sigma^+$ estão razoavelmente de acordo com os valores reportados por Callomon e Creutzberg (Callomon & Creutzberg, 1974).

Por outro lado, a energia vibracional da banda 001 $X^2\Pi$ obtida neste trabalho é mais próxima do valor calculado teoricamente por Chambaud *et al.* (Gritli, Lakhdar, Chambaud, & Rosmus, 1993), do que do valor experimental reportado por Callomon e Creutzberg (Callomon & Creutzberg, 1974).

O valor calculado para a banda 100 $X^2\Pi$ tem boa concordância com o valor reportado por Callomon e Creutzberg (Callomon & Creutzberg, 1974) e com o valor teórico calculado por Gritli *et al.* (Gritli, Lakhdar, Chambaud, & Rosmus, 1993). No entanto, esse valor difere razoavelmente do valor reportado por Chafik el Idrissi *et al.* (Chafik el Idrissi, Larzillière, & Carré, 1994).

A energia vibracional do nível 101 $X^2\Pi$ pôde ser estimada em boa concordância com o valor teórico calculado por Gritli *et al.* (Gritli, Lakhdar, Chambaud, & Rosmus, 1993).

5.8. Banda 000 – 000 analisada com Simulated Annealing

A banda 000 – 000 da transição eletrônica $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ do radical N_2O^+ já foi analisada por Fellows (Fellows, 2013) através de um ajuste numérico não-linear, utilizando o método de Levenberg-Marquardt e reduzindo um total de 280 linhas em constantes moleculares, atingindo um RMS de $6 \times 10^{-3} cm^{-1}$.

Neste trabalho, buscamos explorar o método de simulated annealing como uma ferramenta para calcular constantes moleculares e, para isso, foi escolhida a banda 000 – 000, uma banda extensivamente analisada anteriormente. Assim, é possível confirmar a precisão e confiabilidade do novo método utilizado. O espectro dessa banda pode ser visto na Figura 5-5 a seguir. O programa utilizando o método de simulated annealing foi desenvolvido por Adriano Martins, em colaboração com os trabalhos de pesquisa descritos nesta tese. Detalhes sobre o funcionamento do método de simulated annealing estão explicados no Apêndice, ao final deste trabalho.

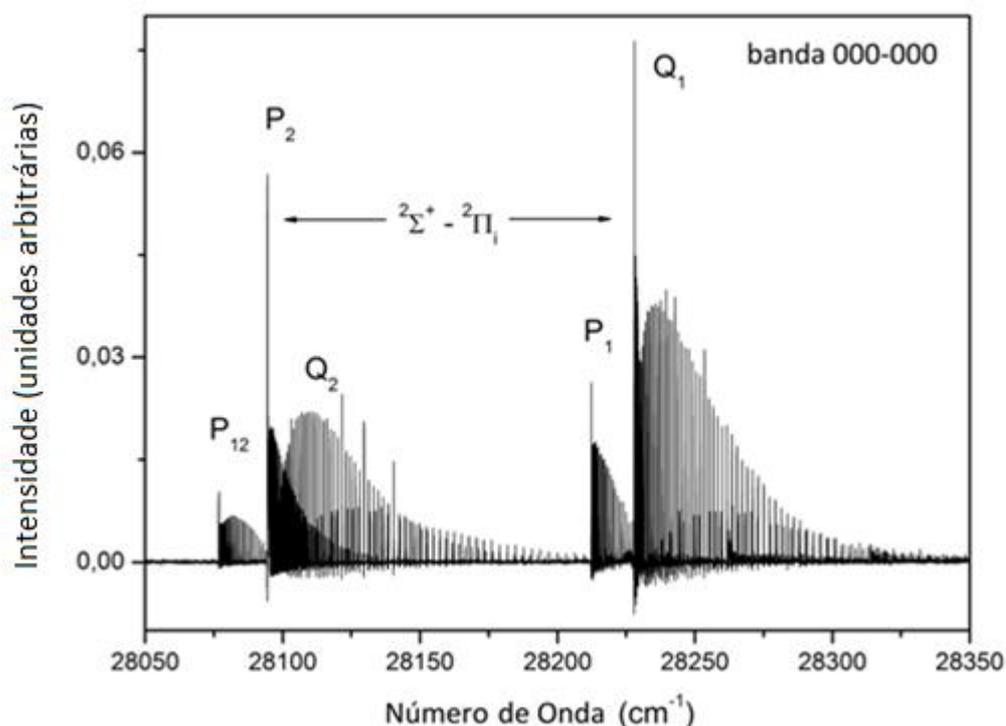


Figura 5-5: Banda 000 – 000 da transição eletrônica $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$. (Figura de (Fellows, 2013))

Para analisar a robustez do método de simulated annealing, foi realizado o procedimento subsequente: em um primeiro passo, foram utilizados os valores obtidos por Fellows (Fellows, 2013), já apresentados na Tabela 3-1, como entrada para as constantes moleculares $\{F_i^{(0)}\} (i = 1, \dots, 10)$, correspondendo, portanto, a um conjunto de valores iniciais altamente otimizado. Um conjunto otimizado de valores iniciais diminui as chances de o procedimento divergir, resultando em constantes errôneas. Em um segundo passo, são geradas N amostras a partir dos parâmetros de entrada de acordo com a regra:

$$F_i^{(k)} = F_i^{(0)} [1 + p \times r^{(k)}], \quad (5.6)$$

com $k = 1, \dots, N$, onde p é a variação percentual, que pode variar entre 0,5% e 2,0%, e r é um número aleatório, pertencente ao intervalo $[-1,1]$.

Para cada amostra e para cada valor de p , é realizado um processo de simulated annealing lento, com um cronograma de temperatura de $\chi = 0,9$ e 1000 passos de Monte Carlo para cada ciclo a uma temperatura fixa, para re-otimizar as constantes moleculares.

Depois desse processo, o valor final de RMS para cada amostra, Γ^k , é registrado para análise estatística posterior, a ser feita ao final da realização desse procedimento para todas as amostras com um valor fixo de p . O valor médio dos valores de RMS final para cada valor de p é denotado por $\bar{\Gamma}$. A Figura 5-6 mostra a distribuição normalizada dos valores de Γ^k , sendo que as linhas tracejadas correspondem aos respectivos valores médios para cada valor de p . É possível notar que, para cada valor de p , a distribuição dos valores de RMS não é simétrica em relação a $\bar{\Gamma}$, o que indica uma distribuição não-gaussiana.

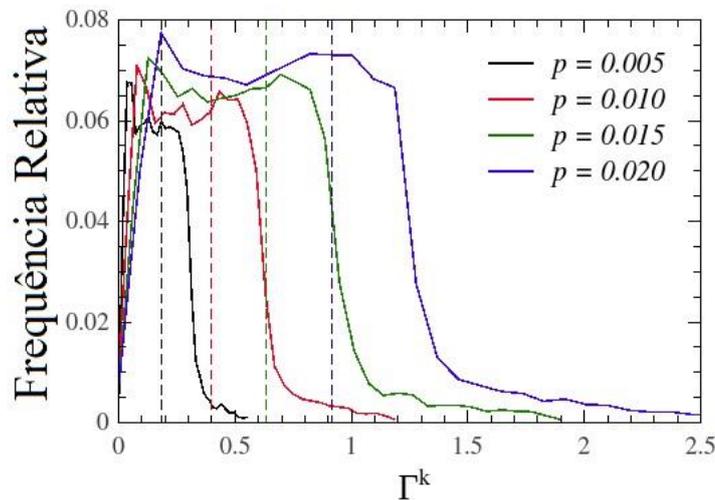


Figura 5-6: Distribuição das frequências relativas dos valores finais de RMS em função de p para $N=20000$. As linhas tracejadas correspondem ao valor médio para cada valor de p . (Figura de autoria própria)

A Figura 5-6 representa 20000 amostras para todos os valores de p . Os valores de Γ^k nesta figura estão compreendidos num intervalo entre seu valor mínimo e um limite máximo de $3 \times \bar{\Gamma}$, para evitar valores muito altos de RMS. Ainda assim, esse valor imposto como limite máximo do intervalo considerado garante que 95% de todos os valores de Γ^k pertençam a este intervalo. É possível observar que, para todos os valores de p , os valores de Γ^k reproduzem o mesmo padrão. Também se nota que existe uma tendência dos valores de RMS das amostras se concentrarem perto do valor mínimo, o que justifica a adoção de um valor de limite superior para o intervalo considerado.

O próximo passo é realizar um procedimento para encontrar o conjunto de parâmetros otimizado. Em vez de utilizar apenas os parâmetros correspondentes do valor de Γ^k mínimo, foi feita uma média dos conjuntos $\{F_i^{(k)}\}$, para os quais $\Gamma^k < \bar{\Gamma}$ (aproximadamente 50% das

amostras). Além disso, como os métodos de simulated annealing e de Monte Carlo dependem massivamente da geração de números aleatórios, para cada valor de N e p foram feitas 10 simulações no total, variando a semente de entrada de acordo com o gerador de números aleatórios, RNG (foi utilizado o código RAN1 RNG da referência (Press, Teukolsky, Vetterling, & Flannery, 1993)). Portanto, no intuito de analisar a dependência do RMS final nos valores de N e p , foram consideradas $N = 5000, 10000, 15000$ e 20000 amostras com $p = 0,005; 0,010; 0,015$ e $0,020$ de mudança percentual nos valores de entrada. A Tabela 5-8 abaixo mostra os resultados para Γ^k em função de N e p , sendo que os resultados entre parênteses representam o RMS calculado pela média dos valores finais de Γ^k , para os quais $\Gamma^k < \bar{\Gamma}$. Nota-se que os valores entre parênteses são sempre menores em relação aos valores médios correspondentes, indicando que o procedimento adotado para gerar um conjunto otimizado de constantes moleculares é válido. Ademais, na maioria dos casos o valor mínimo do conjunto de $\{\Gamma^k\}$ para cada valor tabulado (não mostrado aqui) é maior que o respectivo valor em parêntesis.

Tabela 5-8: Valores de RMS em função do número de amostras e da variação percentual. Valores em cm^{-1} .

N	Variação Percentual			
	$p = 0,5\%$	$p = 1,0\%$	$p = 1,5\%$	$p = 2,0\%$
$N = 5000$	0,1834 (0,0079)	0,4323 (0,0141)	0,6494 (0,0149)	0,9275 (0,0188)
	0,1841 (0,0086)	0,3807 (0,0130)	0,6860 (0,0181)	1,0022 (0,0169)
	0,1931 (0,0086)	0,3799 (0,0124)	0,6885 (0,0118)	1,0553 (0,0229)
	0,1964 (0,0281)	0,4206 (0,0205)	0,6359 (0,0194)	1,0103 (0,0286)
	0,1819 (0,0071)	0,3717 (0,0127)	0,6052 (0,0141)	0,8653 (0,0129)
	0,1838 (0,0100)	0,3980 (0,0125)	0,8060 (0,0124)	1,0907 (0,0125)
	0,1841 (0,0087)	0,3990 (0,0110)	0,6469 (0,0227)	0,9796 (0,0192)
	0,1864 (0,0077)	0,3932 (0,0100)	0,7113 (0,0155)	0,9280 (0,0246)
	0,1830 (0,0093)	0,4069 (0,0169)	0,7361 (0,0125)	1,0848 (0,0156)
	0,1846 (0,0074)	0,3871 (0,0127)	0,6522 (0,0168)	0,9125 (0,0138)
$N = 10000$	0,1845 (0,0068)	0,4066 (0,0089)	0,6656 (0,0076)	0,9062 (0,0105)
	0,1858 (0,0080)	0,3826 (0,0077)	0,6418 (0,0093)	1,0362 (0,0088)
	0,1882 (0,0070)	0,3886 (0,0102)	0,6670 (0,0076)	1,0409 (0,0120)
	0,1999 (0,0150)	0,4487 (0,0104)	0,6394 (0,0120)	1,0055 (0,0154)
	0,1855 (0,0067)	0,3827 (0,0097)	0,6108 (0,0093)	0,8758 (0,0111)

N = 10000	0,1844 (0,0081)	0,4035 (0,0097)	0,8245 (0,0098)	1,1020 (0,0072)
	0,1865 (0,0080)	0,3920 (0,0102)	0,6371 (0,0104)	0,9350 (0,0078)
	0,1917 (0,0068)	0,3921 (0,0070)	0,6919 (0,0085)	0,9153 (0,0105)
	0,1848 (0,0079)	0,4035 (0,0091)	0,7752 (0,0099)	1,1136 (0,0095)
	0,1848 (0,0066)	0,3955 (0,0099)	0,6384 (0,0081)	0,9244 (0,0090)
N = 15000	0,1842 (0,0067)	0,3999 (0,0068)	0,6603 (0,0068)	0,9509 (0,0113)
	0,1843(0,0067)	0,3841 (0,0068)	0,6400 (0,0068)	1,0784 (0,0075)
	0,1877 (0,0064)	0,3900 (0,0080)	0,6729 (0,0065)	1,0101 (0,0122)
	0,1996 (0,0110)	0,4381 (0,0085)	0,6536 (0,0110)	1,0111 (0,0104)
	0,1863 (0,0066)	0,3794 (0,0079)	0,6253 (0,0084)	0,8623 (0,0123)
	0,1836 (0,0079)	0,3986 (0,0077)	0,8405 (0,0069)	1,0884 (0,0068)
	0,1863 (0,0069)	0,4002 (0,0093)	0,6185 (0,0069)	0,9141 (0,0073)
	0,1915 (0,0065)	0,3943 (0,0063)	0,6707 (0,0068)	0,9163 (0,0070)
	0,1865 (0,0070)	0,4092 (0,0076)	0,7550 (0,0083)	1,1353 (0,0070)
	0,1857 (0,0063)	0,3889 (0,0063)	0,6284 (0,0068)	0,9221 (0,0065)
N = 20000	0,1844 (0,0068)	0,3990 (0,0072)	0,6565 (0,0110)	0,9320 (0,0123)
	0,1841 (0,0066)	0,3873 (0,0084)	0,6350 (0,0090)	1,0554 (0,0097)
	0,1886 (0,0064)	0,3945 (0,0080)	0,6921 (0,0065)	0,9741 (0,0084)
	0,1981 (0,0095)	0,4451 (0,0073)	0,6577 (0,0104)	1,0309 (0,0103)
	0,1875 (0,0064)	0,3773 (0,0076)	0,6360 (0,0092)	0,8782 (0,0108)
	0,1838 (0,0078)	0,4020 (0,0079)	0,8340 (0,0069)	1,0935 (0,0067)
	0,1860 (0,0068)	0,3979 (0,0081)	0,6357 (0,0089)	0,9157 (0,0063)
	0,1924 (0,0066)	0,3990 (0,0066)	0,6722 (0,0062)	0,9161 (0,0068)
	0,1870 (0,0066)	0,4077 (0,0074)	0,7358 (0,0105)	1,1335 (0,00700)
	0,1846 (0,0064)	0,3918 (0,0072)	0,6382 (0,0070)	0,9147 (0,0087)

A fim de compreender a alta não-linearidade deste problema, a Figura 5-7 mostra a evolução dos valores de RMS de uma amostra ao longo do processo de Annealing. Entre todas as N amostras, foi escolhida a amostra j que possui o menor valor final de Γ^j . Mesmo para $p = 0,005$, os valores iniciais do RMS são três ordens de magnitude maiores que o valor final, Γ^j . Para $p = 0,010$ e $0,015$ essa redução é ainda maior, chegando a quatro ordens de magnitude. Os resultados da Figura 5-7 enfatizam a importância de gerar um conjunto de

resultados através da repetição da simulação usando diferentes sementes de entrada para o RNG e ainda mostra a robustez do método de simulated annealing.

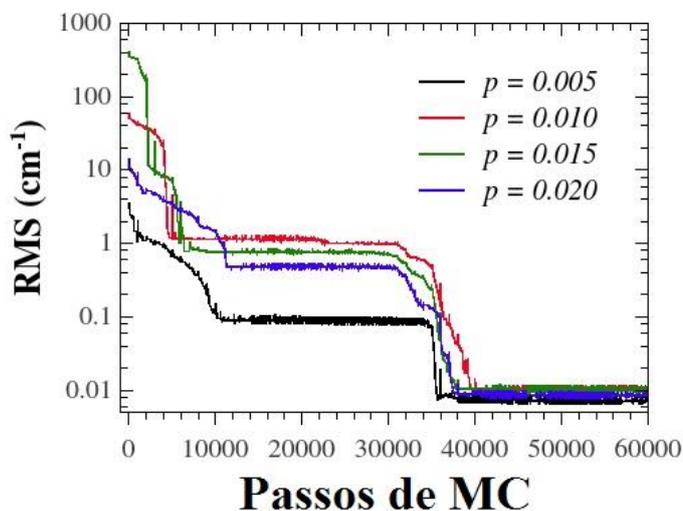


Figura 5-7: Evolução do valor de RMS ao longo do processo de Annealing, em função do valor de p e da quantidade de passos de Monte Carlo. (Figura de autoria própria)

É importante lembrar que os resultados da redução dos números de onda em constantes moleculares obtidos através de um ajuste não-linear em (Fellows, 2013) foram alcançados mediante sucessivos ciclos de otimização, onde algumas constantes foram mantidas com valores fixos, deixando as outras constantes livres para variar. Esse processo foi necessário para evitar possíveis divergências, particularmente para o caso da constante de spin-rotação do estado excitado, γ' , que é muito pequena. Apesar disso, foram obtidas novas e confiáveis constantes através desse método com um pequeno valor de RMS.

No intuito de provar que o método de simulated annealing é robusto e confiável para reduzir números de onda em constantes moleculares através de um modelo de Hamiltoniana, as constantes moleculares obtidas por (Fellows, 2013) foram introduzidas como ponto de partida associadas aleatoriamente a diferentes valores percentuais (diferentes valores de p), segundo o processo de simulated annealing descrito anteriormente. Os valores de p foram escolhidos de forma a gerar desde variações pequenas a razoavelmente grandes nas constantes. Uma variação de 2% no valor de T obtido em (Fellows, 2013), por exemplo, pode significar uma mudança de 56 cm^{-1} em seu valor, o que é aproximadamente o valor que pode ser obtido através de um processo impreciso, utilizando a diferença entre os potenciais de ionização dos estados eletrônicos $X^2\Pi$ e $A^2\Sigma^+$, como visto em (Wiedmann, Grant, Tonkyn, & White, 1991) e (Kong, Rodgers, & Hepburn, 1994). Uma variação dessa ordem de magnitude pode ser considerada um grande problema para um valor de tentativa inicial em um método determinístico não-linear.

Dessa forma, pequenas variações no conjunto otimizado calculado quando utilizado como conjunto de entrada podem gerar grandes valores de RMS, chegando, por vezes, em valores da ordem de 10^3 , como observado na Figura 5-7. Para um método determinístico baseado em derivadas é praticamente impossível recuperar os valores originais nesse caso sem restringir algumas constantes a valores fixos. Mesmo com o método de simulated annealing, aproximadamente 50% dos valores finais de RMS para todos os valores de p são maiores do que a unidade, indicando que apenas a intensa estatística dos cálculos do simulated annealing permite a recuperação das constantes originais. Essa estatística não está restrita na geração de N amostras: os cálculos são repetidos 10 vezes para cada valor de N e de p , utilizando diferentes sementes para o gerador de números aleatórios, visando o aprimoramento dos resultados. No entanto, mesmo para $N = 20000$ amostras geradas e suas respectivas otimizações por simulated annealing, os cálculos não demandam mais do que 7 horas para cada semente em um computador comum. É importante enfatizar que durante os cálculos utilizando o método de simulated annealing, todos os parâmetros foram mantidos livres para variar, contrastando com o método determinístico por derivadas usado em (Fellows, 2013), onde foi necessário manter a constante γ' com um valor fixo durante o ciclo de cálculos para se atingir a convergência.

A Tabela 5-8 apresentada anteriormente mostra os valores finais do RMS (Γ^k) em função de N e p depois do processo de simulated annealing. Cada registro da Tabela 5-8 apresenta dois valores: o primeiro correspondendo ao menor valor de RMS das N amostras depois do procedimento de simulated annealing, e o segundo, entre parênteses, que representa o RMS depois do cálculo de simulated annealing, onde os parâmetros de entrada foram calculados como a média dos conjuntos otimizados, para os quais $\Gamma^k < \bar{\Gamma}$. Com base nos dados da Tabela 5-8, os quatro menores valores de RMS (com $\Gamma^k < \bar{\Gamma}$), para $N = 20000$ e para todos os valores de p , os valores médios e seus respectivos desvios comuns foram calculados para cada parâmetro do conjunto $\{F_i^{(k)}\}$. Os resultados são apresentados na Tabela 5-99 a seguir, cuja última coluna é composta pelos valores obtidos em (Fellows, 2013) para efeito de comparação com os valores obtidos pelo presente método de simulated annealing

Tabela 5-9: Valores das constantes moleculares da banda 000 – 000 calculados pelo método de simulated annealing, para diferentes variações percentuais. Na última coluna estão os valores obtidos por (Fellows, 2013). Todos os valores estão em cm^{-1} .

Parâmetros	$p = 0,5\%$		$p = 1,0\%$		$p = 1,5\%$		$p = 2,0\%$		(Fellows, 2013)
	\bar{F}	σ	\bar{F}	σ	\bar{F}	σ	\bar{F}	σ	
T	28163,004	0,002	28163,004	0,001	28163,004	0,001	28163,004	0,001	28163,004(7)
B'	0,433019	0,000028	0,432992	0,000046	0,433012	0,000052	0,433018	0,000069	0,4330(2)
$D'(\times 10^{-6})$	0,182545	0,091774	0,173833	0,012400	0,178593	0,009174	0,175229	0,021948	0,183(6)
$\gamma'(\times 10^{-3})$	0,477956	0,000724	0,478126	0,000557	0,478086	0,000555	0,477633	0,000737	0,477816
B''	0,411594	0,000027	0,411567	0,000046	0,411587	0,000028	0,411597	0,000069	0,4116(2)
$D''(\times 10^{-6})$	0,201818	0,008269	0,193578	0,012994	0,196906	0,010343	0,195348	0,022027	0,20(6)
$A(\times 10^3)$	-0,132358	0,000002	-0,132359	0,000001	-0,132357	0,000003	-0,132355	0,000003	-0,13235(1)
$\gamma''(\times 10^{-1})$	-0,142396	0,000043	-0,142387	0,000068	-0,142386	0,000041	-0,142390	0,000030	-0,142(2)
$p(\times 10^{-2})$	0,138484	0,000141	0,138429	0,000373	0,138580	0,000244	0,138367	0,000297	0,138(7)
$q(\times 10^{-4})$	-0,442524	0,109166	-0,498758	0,096165	-0,501070	0,120790	-0,497994	0,118820	-0,48(5)

6. CONCLUSÕES

No presente trabalho, novas e aprimoradas constantes moleculares das bandas vibracionais 100 – 000, 000 – 001, 001 – 001, 000 – 100, 100 – 100 e 001 – 101 da transição eletrônica $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ do radical N_2O^+ foram reportadas. A banda 000 – 000 também foi analisada e utilizada para testar um método diferente de cálculo das constantes moleculares: o Simulated Annealing.

Para o nível vibracional 100 do estado eletrônico $A^2\Sigma^+$, os valores obtidos estão listados na Tabela 5-21. Foi possível observar que, para a constante de distorção centrífuga, D' , os valores reportados nesse trabalho estão mais próximos dos valores reportados por Callomon e Creutzberg (Callomon & Creutzberg, 1974), do que dos valores reportados por Larzillière e Jungen (Larzillière & Jungen, 1989). Tal discrepância talvez aconteça porque no trabalho de (Larzillière & Jungen, 1989) apenas a componente $\Pi_{3/2}$ foi observada, o que pode ter dificultado a redução dos números de onda em constantes moleculares. Já para a constante de spin-rotação, γ' , apesar do valor obtido neste trabalho não coincidir com os valores obtidos por Callomon e Creutzberg (Callomon & Creutzberg, 1974) e por Larzillière e Jungen (Larzillière & Jungen, 1989), esse valor parece ser compatível com o valor de γ' calculado para o nível vibracional 000 $A^2\Sigma^+$ e reportado por Fellows (Fellows, 2013).

Para o nível vibracional 001 do estado $X^2\Pi$, os valores obtidos estão listados na Tabela 5-2. Aqui os valores disponíveis para comparação coincidem essencialmente com os valores reportados por Callomon e Creutzberg (Callomon & Creutzberg, 1974), com uma pequena discrepância apenas na constante de spin-órbita, A .

O nível vibracional 001 do estado eletrônico $A^2\Sigma^+$ foi analisado neste trabalho através da banda 001 – 001, como explicado anteriormente, e as constantes moleculares obtidas nessa análise estão listadas na Tabela 5-3. Ao se comparar esses resultados com aqueles obtidos por (Callomon & Creutzberg, 1974), é possível observar que não existem muitas diferenças entre os valores reportados, exceto quanto à possível perturbação no nível 001 $X^2\Pi$, que não foi

observada no presente estudo. A ausência da perturbação neste trabalho pode ser uma consequência das poucas linhas rotacionais observadas no espectro, mesmo contendo transições com números quânticos rotacionais altos (até $J = 48$). No entanto, tal fenômeno pode ser também uma consequência de anomalias no estado excitado $A^2\Sigma^+$. Como observado por diversos autores, como em (Beswick & Horani, 1981), (Klapstein & Maier, 1981), (Xu, et al., 2003) e (Wang, et al., 2010), e também comentado por Callomon e Creutzberg (Callomon & Creutzberg, 1974), o estado eletrônico $A^2\Sigma^+$ é predissociado mesmo em seus níveis vibracionais mais baixos, estando o nível 001 incluso. Isso pode explicar as dificuldades sentidas por Callomon e Creutzberg (Callomon & Creutzberg, 1974) no ajuste da banda 001 – 001 da transição $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ e sua anomalia no parâmetro de Λ -doubling para o nível 001 $X^2\Pi$. Esse fato também pode explicar a necessidade do procedimento de ajuste iterativo para calcular as constantes moleculares do nível vibracional 001 do estado eletrônico $A^2\Sigma^+$ e o valor do parâmetro γ' , que é menor que o parâmetro obtido para o nível vibracional 100 $A^2\Sigma^+$, reportado na Tabela 5-1, e do que o parâmetro calculado para o nível vibracional 000 $A^2\Sigma^+$ em (Fellows, 2013).

O nível vibracional 100 $X^2\Pi$ foi estudado a partir de duas bandas diferentes, 000 – 100 e 100 – 100, e as constantes obtidas estão apresentadas respectivamente na Tabela 5-4 e na Tabela 5-5. Para evitar a influência da Ressonância de Fermi nos cálculos, reportada por Callomon e Creutzberg (Callomon & Creutzberg, 1974) e causada pelo nível vibracional 020 $X^2\Pi$, o espectro analisado para essas bandas foi o espectro frio, obtendo-se assim, linhas rotacionais até o número quântico $J = 20,5$. Analisando ambas as tabelas, é possível constatar que, apesar de serem calculadas separadamente, as constantes moleculares B'' e A para o nível inferior 100 obtidas nos cálculos da banda 000 – 100 e da banda 100 – 100 são as mesmas, dentro do erro estimado. O valor obtido nesses cálculos para a principal constante rotacional, B'' , é mais próximo do valor reportado por Callomon e Creutzberg (Callomon & Creutzberg, 1974) do que do valor reportado por Chafik el Idrissi *et al.* (Chafik el Idrissi, Larzillière, & Carré, 1994), indicando que o valor obtido por (Chafik el Idrissi, Larzillière, & Carré, 1994) não é tão preciso quanto os valores obtidos por (Callomon & Creutzberg, 1974) e neste trabalho.

Para o nível vibracional 101 do estado eletrônico $X^2\Pi$, os resultados obtidos nesse trabalho estão reportados na Tabela 5-6. A constante rotacional principal, B'' , obtida aqui é muito próxima da constante obtida por Callomon e Creutzberg (Callomon & Creutzberg, 1974). Até onde sabemos, o parâmetro de spin-órbita, A , para este nível vibracional foi pela primeira

vez calculado neste trabalho e seu valor é bem próximo do valor calculado para o nível vibracional $001 X^2\Pi$, reportado na Tabela 5-2.

Para o cálculo das energias vibracionais é possível observar que a energia vibracional da banda $001 X^2\Pi$ obtida neste trabalho é mais próxima do valor calculado teoricamente por Chambaud *et al.* (Gritli, Lakhdar, Chambaud, & Rosmus, 1993), do que do valor experimental reportado por Callomon e Creutzberg (Callomon & Creutzberg, 1974). Considerando que os valores obtidos nesse trabalho possuem maior precisão do que os valores obtidos por (Callomon & Creutzberg, 1974), é possível constatar a alta qualidade dos cálculos teóricos dos autores de (Gritli, Lakhdar, Chambaud, & Rosmus, 1993), já que eles não dispunham de valores experimentais para corroborar os seus cálculos.

O valor da energia vibracional calculado para a banda $100 X^2\Pi$ tem boa concordância com o valor reportado por Callomon e Creutzberg (Callomon & Creutzberg, 1974) e com o valor teórico calculado por Gritli *et al.* (Gritli, Lakhdar, Chambaud, & Rosmus, 1993), mas, difere razoavelmente do valor reportado por Chafik el Idrissi *et al.* (Chafik el Idrissi, Larzillière, & Carré, 1994), indicando a possibilidade de pouca acuracidade no cálculo desses autores.

Por fim, com o estudo da banda $000 - 000$ foi possível mostrar que o método de simulated annealing pode ser um poderoso instrumento para reduzir números de onda em constantes moleculares através de um procedimento de ajuste direto. A comparação entre os valores das constantes moleculares obtidas neste trabalho e os valores obtidos através de métodos determinísticos derivativos tradicionais em (Fellows, 2013) pode ser feita com a Tabela 5-99, onde é possível observar que as constantes obtidas aqui são consistentes com aquelas obtidas em (Fellows, 2013), mesmo no caso do parâmetro γ' , que para ser tratado pelo método determinístico tornou necessária a utilização de processos iterativos. Ao analisar a Tabela 5-8, é possível perceber que os valores obtidos para o RMS são coerentes, mostrando que os resultados obtidos aqui com o método de simulated annealing são confiáveis para qualquer valor de N e de p . Para $N = 20000$, os valores obtidos para todas as constantes concordam muito bem com aqueles reportados em (Fellows, 2013), para todos os valores de p , como mostra a Tabela 5-99. É importante ressaltar que, mesmo que essa análise da banda $000 - 000$ tenha mostrado apenas a recuperação das constantes moleculares, utilizando-se um conjunto confiável de constantes como ponto de partida, os métodos estocásticos, em particular o método de simulated annealing, devem ser considerados como procedimentos de ajuste confiáveis para a Espectroscopia Molecular.

Com toda análise realizada nesse trabalho, foi possível refinar as constantes moleculares referentes aos primeiros níveis vibracionais da transição $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ do cátion N_2O^+ .

Um dos próximos passos é analisar as bandas $000 - 100$ e $100 - 100$ através do espectro quente e, com os resultados obtidos neste trabalho, estudar as interações de ressonância de Fermi entre os níveis $100 X^2\Pi$ e $020 X^2\Pi$.

Além disso, já estão em andamento novas análises para outras bandas vibracionais e para outros sistemas moleculares, onde será utilizado o método de simulated annealing para a completa determinação das constantes moleculares.

Enfim, é fundamental evidenciar que mais estudos sobre a molécula N_2O^+ são necessários para promover um maior conhecimento desse radical, que interessa não só à Física Molecular, mas também aos estudos da atmosfera.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abed, S., Broyer, M., Carré, M., Gaillard, M. L., & Larzillière, M. (1983). High-resolution spectroscopy of N_2O^+ in the near ultraviolet using fiblas (fast-ion-beam laser spectroscopy). *Chemical Physics*, 74, pp. 97-112.
- Beswick, J. A., & Horani, M. (1981). Electronic predissociation in N_2O^+ model calculations for the $\text{A}^2\Sigma^+$ state. *Chemical Physics Letters*, 78, pp. 4-7.
- Bolman, P. S., Brown, J. M., Carrington, A., Kopp, I., & Ramsay, D. A. (1975). A Re-Investigation of the $\text{A}^2\Sigma^+ - \text{X}^2\Pi$ Band System of NCO. *Proceedings of the Royal Society A*, 343, p. 1632.
- Born, M., & Oppenheimer, J. R. (1927). Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen Der Physik*, 84, p. 457.
- Brocklehurst, B. (1958). Emission Spectrum of N_2O^+ . *Nature*, 182, p. 1366.
- Brown, J. M., Hougen, J. T., Huber, K. P., Johns, J. W., Kopp, I., Lefebvre-Brion, H., . . . Zare, R. N. (1975). The Labeling of Parity Doublet Levels in Linear Molecules. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 55, pp. 500-503.
- Callomon, J. H., & Creutzberg, F. (1974). The electronic emission spectrum of ionized nitrous oxide, N_2O^+ : $\text{A}^2\Sigma^+ - \text{X}^2\Pi$. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A*, 277(1266), pp. 157-189.
- Chafik el Idrissi, M., Larzillière, M., & Carré, M. (1994). Fast ion beam laser spectroscopy of N_2O^+ : Observation and interpretation of the Fermi resonance in the $100^2\Pi$ vibronic level of the ground state. *The Journal of Chemical Physics*, 100, p. 204.
- Chambaud, G., Gritli, H., Rosmus, P., Werner, H. J., & Knowles, P. J. (2000). The ion-molecule reaction $\text{O}^+(\text{4S}) + \text{N}_2(\text{X}^1\Sigma^+) \rightarrow \text{NO}^+(\text{X}^1\Sigma^+, v') + \text{N}(\text{4S})$ and the predissociation of the $\text{A}^2\Sigma^+$ and $\text{B}^2\Pi$ states of N_2O^+ . *Molecular Physics*, 98, pp. 1793-1802.
- Droege, A. T., & Engelking, P. C. (1983). Supersonic expansion cooling of electronically excited OH radicals. *Chemical Physics Letters*, 96, pp. 316-318.

- Dunham, J. L. (1929). Intensities in the Harmonic Band of Hydrogen Chloride. *Physical Review*, 34, p. 438.
- Fellows, C. E. (2013). Improved molecular constants of the 000-000 band of the electronic transition $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ of N_2O^+ radical. *The Journal of Chemical Physics*, 138, p. 164316.
- Fellows, C. E., & Vervloet, M. (2001). Fourier transform emission spectra of the electronic transition $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ of N_2O^+ . *Chemical Physics*, 264, pp. 203-209.
- Gritli, H., Lakhdar, Z. B., Chambaud, G., & Rosmus, P. (1993). Ro-vibronic spectrum of the N_2O^+ ion in the $X^2\Pi$ state. *Chemical Physics*, 178, pp. 223-233.
- Herres, W., & Gronholz, J. (1984). Understanding FT-IR Data Processing. *Dr. A. Huenthing Publishers*, 1(84), 3(85).
- Herzberg, G. (1939). *Molecular Spectra and Molecular Structure: I. Spectra of Diatomic Molecules*. New York: Van Nostrand Reinhold Company.
- Herzberg, G. (1966). *Molecular Spectra and Molecular Structure: III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*. Malabar: Krieger Publishing Company.
- Herzberg, G. (1971). *The Spectra and Structures of Simple Free Radicals: An Introduction to Molecular Spectroscopy*. Mineola: Dover Publications, Inc.
- Horani, M., & Leach, S. (1959). Excitation électronique de molécules polyatomiques dans un jet moléculaire: gaz carbonique et oxyde azoteux. *Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences (Paris)*, 248, p. 2196.
- Kirkpatrick, S., Gelatt, C. D., & Vecchi, M. P. (1983). Optimization by Simulated Annealing. *Science*, 220, pp. 671-680.
- Klapstein, D., & Maier, J. P. (1981). Lifetimes of N_2O^+ ($A^2\Sigma^+$) and COS^+ ($A^2\Pi$) in selected vibronic levels. *Chemical Physics Letters*, 83, pp. 590-593.
- Kong, W., Rodgers, D., & Hepburn, J. W. (1994). Pulsed field ionization threshold photoelectron spectroscopy of the fluorescing N_2O^+ ($A^2\Sigma^+$) state. *Chemical Physics Letters*, 221, pp. 301-306.
- Kopp, I., & Hougen, J. T. (1967). Rotational Energy Levels of 1/2 States and Intensities in 1/2-1/2 Transitions: Applications to some Heavier Hydrides. *Canadian Journal of Physics*, 45(8), pp. 2581-2596.
- Larzillière, M., & Jungen, C. (1989). Fast ion beam laser spectroscopy of N_2O^+ . *Molecular Physics*, 67, pp. 807-837.
- Lessa, L. L., de Cândido, S. D., & Fellows, C. E. (2014). High resolution analysis of three bands of the electronic transition $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ of N_2O^+ . *The Journal of Chemical Physics*, 140, p. 214311.

- Lessa, L. L., Martins, A. S., & Fellows, C. E. (2015). Cold spectra of the electronic transition $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ of N_2O^+ radical: High resolution analysis of the bands 000-100, 100-100, and 001-101. *The Journal of Chemical Physics*, *143*, p. 166101.
- Levine, I. N. (2000). *Quantum Chemistry*. New York: Prentice-Hall, Inc.
- Michelson, A. A., & Morley, E. W. (1887). On the relative motion of the Earth and the luminiferous ether. *American Journal of Science*, *34*, pp. 333-345.
- Mulliken, R. S., & Christy, A. (1931). Lambda-Type Doubling and Electron Configurations in Diatomic Molecules. *Physical Review*, *38*, p. 87.
- Press, W. H., Teukolsky, S. A., Vetterling, W. T., & Flannery, B. P. (1993). *Numerical Recipes in FORTRAN: The Art of Scientific Computing* (2a Edição ed.). New York: Cambridge University Press.
- Sakurai, J. J. (1994). *Modern Quantum Mechanics*. Los Angeles: Addison-Wesley Publishing Company.
- Tsuji, M., & Maier, J. P. (1988). Emission spectra of N_2O^+ ($A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$), CS_2^+ ($A^2\Pi_u - X^2\Pi_g$) and ICN^+ ($A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$) excited by penning ionization in low-pressure neon and helium afterglows. *Chemical Physics*, *126*, pp. 435-440.
- Vanderbilt, D., & Louie, S. G. (1984). A Monte Carlo Simulated Annealing Approach to Optimization over Continuous Variables. *Journal of Computational Physics*, *56*, pp. 259-271.
- Vessecchi, R., Lopes, N. P., Gozzo, F. C., Dörr, F. A., Murgu, M., Lebre, D. T., . . . Riveros, J. M. (2011). Nomenclaturas de espectroscopia de massas em língua portuguesa. *Química Nova*, *34*(10), pp. 1875-1887.
- Wang, H., Zhou, X., Liu, S., Jiang, B., Dai, D., & Yang, X. (2010). Predissociation dynamics of N_2O^+ at the $A^2\Sigma^+$ state: Three pathways to form NO^+ ($^1\Sigma^+$) revealed from ion velocity imaging. *The Journal of Chemical Physics*, *132*, p. 244309.
- Wiedmann, R. T., Grant, E. R., Tonkyn, R. G., & White, M. G. (1991). High-resolution threshold photoionization of N_2O . *The Journal of Chemical Physics*, *95*, p. 746.
- Xu, H., Guo, Y., Li, Q., Liu, S., Ma, X., Liang, J., & Li, H. (2003). Spectroscopy study of N_2O^+ ($A^2\Sigma^+$) by photofragment excitation spectrum. *The Journal of Chemical Physics*, *119*, p. 11609.

8. APÊNDICE

O objetivo desse apêndice é fornecer maiores detalhes sobre o procedimento de simulated annealing associado ao método de Monte Carlo para aplicação em problemas de ajuste não-linear por mínimos quadrados. As informações contidas nesse apêndice são baseadas essencialmente o artigo de Vanderbilt e Louie (Vanderbilt & Louie, 1984).

O primeiro passo será explicar o funcionamento do algoritmo de Metropolis, um método de Monte Carlo que tem como objetivo determinar valores esperados de certas propriedades de um sistema simulado, através de uma média sobre uma amostra.

Considerando uma função $E(x_1, x_2, \dots, x_n) = E(\mathbf{x})$ definida em um espaço de parâmetros contínuo n-dimensional, o problema a ser resolvido consiste em minimizar E em relação a \mathbf{x} , onde E pode ser a energia de um sistema físico, o erro em um problema de ajuste, ou outra função objetiva. O algoritmo de Metropolis, então, parte de um conjunto inicial \mathbf{x}_0 e realiza passos aleatórios $\Delta\mathbf{x}$. A cada passo, é calculada uma mudança na função objetiva:

$$\Delta E = E(\mathbf{x} + \Delta\mathbf{x}) - E(\mathbf{x}). \quad (8.1)$$

Se ΔE for negativo, o passo dado é aceito. Se ΔE for positivo, o passo ainda pode ser aceito com uma probabilidade de

$$p = e^{-\frac{\Delta E}{T}}. \quad (8.2)$$

A série de passos aceitos resulta em uma caminhada aleatória que explora o espaço de parâmetros. Ao longo de um tempo extenso, essa caminhada é governada por uma função de distribuição de probabilidade

$$P(\mathbf{x}) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E(\mathbf{x})}{T}}, \quad (8.3)$$

onde $P(\mathbf{x})d^n\mathbf{x}$ é a probabilidade de que a caminhada chegue ao volume $d^n\mathbf{x}$ em qualquer um dos passos dados, se for considerado um tempo suficiente, e Z é a constante de normalização, também chamada de função de partição, e é dada por

$$Z = \int d^n x e^{\left[-\frac{E(\mathbf{x})}{T}\right]}. \quad (8.4)$$

O parâmetro T , por sua vez, representa a temperatura. À medida que a temperatura decresce lentamente, o volume $\Omega(T)$ do espaço de fase com $P(\mathbf{x})$ (8.3) minimamente relevante diminui até que o sistema seja forçado eventualmente a "congelar" quando chegar na configuração de menor E encontrado.

Se o "anneal" (recozimento) for feito de forma suficientemente lenta, o sistema conseguirá evitar ficar preso nos mínimos locais, já que passos que aumentem a energia E , com ΔE (8.1) positivos, são permitidos temporariamente com uma certa probabilidade, com o objetivo de ultrapassar uma possível barreira de energia para encontrar um novo mínimo local ou global.

Uma das maneiras mais usuais de se escolher os passos aleatórios da caminhada é acionar um gerador de números aleatórios n vezes, gerando os números (u_1, u_2, \dots, u_n) , onde cada u_i é escolhido independentemente dentro do intervalo $[-\sqrt{3}, \sqrt{3}]$. O vetor \mathbf{u} resultante possui uma densidade de probabilidade $g(\mathbf{u})$ que é constante dentro de um hipercubo de volume $(2\sqrt{3})^n$ e é nula fora dele. O passo $\Delta \mathbf{x}$ é escolhido, então, de acordo com a equação

$$\Delta \mathbf{x} = \mathbf{Q} \cdot \mathbf{u} \quad (8.5)$$

onde a matriz \mathbf{Q} controla a distribuição dos passos. A escolha mais simples para tal matriz seria $Q_{ij} = a\delta_{ij}$, que geraria uma distribuição isotrópica com um RMS para a média dos comprimentos dos passos de $a\sqrt{n}$.

Em geral, a distribuição de passos devido a \mathbf{Q} pode ser caracterizada pela matriz de covariância

$$\begin{aligned} s_{ij} &= \int d^n u g(\mathbf{u}) \Delta x_i \Delta x_j = (2\sqrt{3})^{-n} \int_{-\sqrt{3}}^{\sqrt{3}} du_1 \dots du_n \left(\sum_k Q_{ik} u_k \right) \left(\sum_l Q_{jl} u_l \right) \\ &= \sum_k Q_{ik} Q_{jk}. \end{aligned} \quad (8.6)$$

Invertendo-se o processo, é possível gerar passos aleatórios com qualquer matriz de covariância \mathbf{s} desejada, resolvendo-se a equação

$$\mathbf{s} = \mathbf{Q} \cdot \mathbf{Q}^T \quad (8.7)$$

para \mathbf{Q} , por exemplo, por decomposição de Choleski, e usando, posteriormente, a equação

$$\Delta \mathbf{x} = \mathbf{Q} \cdot \mathbf{u} \quad (8.8)$$

para calcular os passos $\Delta \mathbf{x}$. Na equação (8.7), \mathbf{Q}^T é a matriz transposta de \mathbf{Q} .

Para se implementar o algoritmo com o método de simulated annealing, é preciso estabelecer um procedimento para reduzir T e para modificar a matriz de covariância \mathbf{s} , tornando-a uma função do tempo no recozimento. A eficiência do algoritmo vai depender da maneira como essas modificações são feitas.

Para a redução de T foi usado o seguinte cronograma: primeiro são executados M passos à temperatura T_0 , depois são realizados outros M passos a uma temperatura $\chi_T T_0$, então são feitos mais M passos à temperatura de $\chi_T^2 T_0$, etc. Na falta de maiores informações sobre o sistema, a temperatura inicial T_0 pode ser definida como sendo igual à variância das amostras aleatórias de $E(\mathbf{x})$. O fator geométrico de redução da temperatura se situa dentro do intervalo $0 < \chi_T < 1$ e pode ser escolhido por tentativa e erro. Um fator χ_T muito pequeno pode causar um aprisionamento do programa em um mínimo local, enquanto um fator χ_T muito grande leva a um desperdício de tempo do computador.

O algoritmo para escolher a matriz de covariância \mathbf{s} é mais complicado. Ela deve ser escolhida de forma que, para um dado conjunto de M passos, a caminhada aleatória explore aproximadamente toda a extensão do espaço de fase $\Omega(T)$ disponível. Para isso, o espaço de fase será definido como

$$\Omega(T) = \{\mathbf{x} | E(\mathbf{x}) - E_{min}(\mathbf{x}) \lesssim T\}. \quad (8.9)$$

Se os passos forem muito pequenos, quase todos serão aceitos e se forem muito grandes, quase todos serão rejeitados. Em ambos os casos, quase nenhuma informação será obtida a cada passo dado. A maior eficiência possível consiste em obter a maior quantidade de informação possível a cada passo e isso acontece quando aproximadamente metade dos passos dados são aceitos.

Além disso, o "formato" de \mathbf{s} é importante: se pensarmos no tensor \mathbf{s} descrevendo um elipsóide, o formato de $\Omega(T)$ (8.9) deveria se aproximar igualmente de um elipsóide. Por exemplo, na região quadrática de um mínimo, \mathbf{s} deve ser proporcional à inversa da Hessiana,

$$\mathbf{s}^{-1} \propto \left. \frac{\partial^2 E}{\partial x_i \partial x_j} \right|_{x_{min}}. \quad (8.10)$$

Se os eixos de \mathbf{s} não estiverem bem alinhados com a topografia de $E(\mathbf{x})$, muito tempo será desperdiçado explorando direções infrutíferas no espaço de fase.

Em (Vanderbilt & Louie, 1984), é proposto um método baseado em utilizar o próprio caminho realizado pela caminhada aleatória para medir a topografia local no espaço de fase. Assim, ao fim do l -ésimo conjunto de M passos, é possível calcular o primeiro e segundo momentos desse segmento de caminhada:

$$A_i^{(l)} = \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M x_i^{(m;l)}$$

$$S_{ij}^{(l)} = \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M [x_i^{(m;l)} - A_i^{(l)}][x_j^{(m;l)} - A_j^{(l)}], \quad (8.11)$$

onde $\mathbf{x}^{(m;l)}$ é o valor de \mathbf{x} no m -ésimo passo do l -ésimo conjunto. Diferentemente de \mathbf{s} , que descreve a distribuição de probabilidade das tentativas individuais de passos, \mathbf{S} descreve o formato de um segmento real da caminhada. Para uma caminhada aleatória livre, onde não há passos rejeitados, é esperado, em média, que

$$\langle \mathbf{S}_{livre}^{(l)} \rangle = \beta M \mathbf{s}^{(l)}. \quad (8.12)$$

Aqui os brackets indicam uma média sobre as nM variáveis aleatórias, $\Delta x_i^{(m;l)}$, que geraram esse segmento da caminhada. Um cálculo mostra que $\beta = \frac{1}{6}$ para a média aritmética. É proposto, então, que a escolha de \mathbf{s} para a próxima iteração seja feita de acordo com a seguinte fórmula:

$$\mathbf{s}^{(l+1)} = \frac{\chi_S}{\beta M} \mathbf{S}^{(l)}, \quad (8.13)$$

para que se tenha

$$\langle \mathbf{S}_{livre}^{(l+1)} \rangle = \chi_S \mathbf{s}^{(l)}. \quad (8.14)$$

O "fator de crescimento", χ_S , é escolhido dentre números maiores que 1 (tipicamente $\chi_S = 3$) para que a caminhada aleatória livre no $(l + 1)$ -ésimo conjunto possa cobrir, em média, $\chi_S^{1/2}$ do espaço em cada direção, em relação à última iteração. Foi utilizado um fator β baseado em uma média geométrica, já que o tamanho da caminhada depois de muitos conjuntos livres realmente é um produto, e não uma soma, dos fatores de crescimento aleatório. Um cálculo numérico unidimensional resulta em $\beta = 0,11$ e esse valor foi adotado em (Vanderbilt & Louie, 1984). Para rever o algoritmo, a distribuição de tamanho dos passos é recalculada ao final de cada conjunto de M passos, calculando-se $A_i^{(l)}$ (8.11), $S_{ij}^{(l)}$ (8.11) e $\mathbf{s}^{(l+1)}$ (8.13), para então aplicá-lo nas equações (8.7) e (8.8).

Supondo que o \mathbf{s} inicial seja muito pequeno, de modo que a princípio todos os passos sejam pequenos e quase todos sejam aceitos. Então, as equações (8.12) e (8.14) são aplicadas e o tamanho da região atingida pela caminhada cresce por um fator $\chi_S^{1/2}$ a cada iteração. Eventualmente, a caminhada atinge o tamanho de $\Omega(T)$ (8.9) e começa a alcançar as paredes impostas por $E(\mathbf{x})$, nesse momento um grande número de passos começa a ser rejeitado. Agora \mathbf{S} , e, portanto \mathbf{s} , começa a refletir o formato de $\Omega(T)$ (8.9) e a equação (8.12) não é mais

aplicável. À medida que T diminui, a caminhada se restringe a $\Omega(T)$ (8.9), enquanto este se encolhe ao caminhar para um ponto mínimo. Nesse ponto, \mathbf{s} é automaticamente mantido no tamanho apropriado para $\Omega(T)$ (8.9). Além disso, se $\Omega(T)$ (8.9) for altamente anisotrópico, a caminhada aleatória será forçada, por rejeição dos passos fora do espaço de fase, a manter excursões largas nas direções livres, enquanto é altamente contida nas outras direções. Esse fenômeno será refletido em \mathbf{S} , e, portanto, em \mathbf{s} , de modo que nos conjuntos de passos subsequentes a procura acontecerá primordialmente nas direções livres. Ou seja, \mathbf{s} automaticamente se adapta à topografia local de $E(\mathbf{x})$.

Na prática, M deve ser grande o suficiente para que a caminhada aleatória em cada conjunto seja longa o suficiente para gerar uma estatística razoável para o cálculo de $S_{ij}^{(l)}$ (8.11). No mínimo, é preciso que M seja maior que n , caso contrário \mathbf{S} se torna singular. Em (Vanderbilt & Louie, 1984), foi utilizado $M \approx 15n$, valor que empiricamente funciona bem para $n \lesssim 8$. Para sistemas de muitas dimensões, como neste trabalho, são necessários valores maiores de M para se conseguir uma boa estatística para o formato de \mathbf{S} .

Como \mathbf{S} tem n autovalores, as chances são grandes de um ou mais autovalores serem anormalmente grandes ou pequenos, para um valor alto de n . Autovalores pequenos são problemáticos, pois o progresso da caminhada aleatória fica atrelado à direção correspondente do seu autovetor. Para contornar esse problema, é possível escolher

$$\mathbf{s}^{(l+1)} = \alpha \frac{\chi_S}{\beta M} \mathbf{S}^{(l)} + (1 - \alpha) \mathbf{s}^{(l)}, \quad (8.15)$$

onde a constante de amortecimento existe dentro do intervalo $0 < \alpha < 1$ e controla a taxa com que a informação de \mathbf{S} é guardada em \mathbf{s} .

No entanto, o cronograma de recozimento uniforme regido pelo fator de crescimento χ_S pode não ser o procedimento mais eficiente. Muitas vezes o regime de temperatura é decisivo para que o recozimento lento ajude a escolher entre mínimos locais. Em (Kirkpatrick, Gelatt, & Vecchi, 1983), é sugerida a utilização do Calor Específico como indicador de tal regime de temperatura:

$$C(T) = \frac{1}{T^2} [\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2]. \quad (8.16)$$

Por analogia com a Mecânica Estatística, um pico em $C(T)$ (8.16) indica que a configuração está se tornando ordenada, ou seja, está se restringindo a um mínimo. Um recozimento mais devagar nesse regime de temperatura pode ser utilizado para garantir que a caminhada não fique presa a esse mínimo, a menos que este seja o mínimo global da função.

Por fim, é preciso saber quando parar o algoritmo. Para este propósito, $\langle E \rangle$ e E_{min} são calculados para cada conjunto de M passos e o algoritmo para se

$$\frac{\langle E \rangle - E_{min}}{\langle E \rangle} < \eta. \quad (8.17)$$

Para aplicações típicas, $\eta = 10^{-3}$ pode ser usado. Em (Vanderbilt & Louie, 1984), os autores afirmam que a diferença entre o E_{min} e o mínimo local verdadeiro é, geralmente, muito menor que 10^{-3} para problemas com poucas dimensões. η é, portanto, uma estimativa de erro razoavelmente cautelosa.