

Laiz Rodrigues Ventura

**Estudo espectroscópico das moléculas
diatômicas de $^{14}\text{N}_2$, $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ e $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$**

Volta Redonda - RJ

2022

Laiz Rodrigues Ventura

**Estudo espectroscópico das moléculas diatômicas de $^{14}\text{N}_2$,
 $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ e $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$**

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

Universidade Federal Fluminense - UFF

Instituto de Ciências Exatas

Programa de Pós-Graduação em Física

Orientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo Fellows

Volta Redonda - RJ

2022

Ficha catalográfica automática - SDC/BIF
Gerada com informações fornecidas pelo autor

V468e Ventura, Laiz Rodrigues
Estudo espectroscópico das moléculas diatômicas de $^{14}\text{N}_2$,
 $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ e $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$ / Laiz Rodrigues Ventura ; Carlos Eduardo
Fellows, orientador. Niterói, 2022.
127 f. : il.

Tese (doutorado)-Universidade Federal Fluminense, Niterói,
2022.

DOI: <http://dx.doi.org/10.22409/PPGF.2022.d.15131312736>

1. Espectroscopia por Transformada de Fourier. 2. Constantes
Espectroscópicas. 3. Espectro Molecular. 4. Espectro de
Emissão. 5. Produção intelectual. I. Fellows, Carlos
Eduardo, orientador. II. Universidade Federal Fluminense.
Instituto de Física. III. Título.

CDD -

Laiz Rodrigues Ventura

**Estudo espectroscópico das moléculas diatômicas de $^{14}\text{N}_2$,
 $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ e $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$**

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

Trabalho aprovado. Volta Redonda - RJ, 26 de julho de 2022:

Prof. Dr. Carlos Eduardo Fellows - Orientador
Universidade Federal Fluminense - UFF

Prof. Dr. Antônio Carlos Fontes dos Santos
Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ

Prof. Dr. Jayr de Amorim Filho
Instituto Tecnológico de Aeronáutica - ITA

Prof. Dr. Marco Antônio Chaer do Nascimento
Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ

Prof. Dr. Rodrigo Garcia Amorim
Universidade Federal Fluminense - UFF

Volta Redonda - RJ

2022

À memória de Lucimar Rodrigues da Silva

Pai amigo, amoroso e dedicado, homem honrado.

Este trabalho é dedicado ao meu pai, que teve suficiente sabedoria para compreender que os maiores legados deixados a um filho são o senso de justiça, determinação e boa educação. Agradeço-o pelo amor incondicional e por tudo que fez por mim. Tenho certeza que mesmo não estando fisicamente presente, estará eternamente ao meu lado!

Agradecimentos

São muitos os agradecimentos por conseguir concluir este trabalho. Agradeço a Deus por sempre iluminar meus passos, ter me dado forças e sabedoria para que pudesse chegar nesse momento único. A elaboração deste trabalho não teria sido possível sem a colaboração, encorajamento e solicitude de diversas pessoas das quais tive o prazer de trabalhar junto, discutir ideias e receber orientações valiosas. Gostaria de expressar toda a minha gratidão e admiração a todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para que este trabalho se tornasse uma realidade. A todos gostaria de manifestar os meus sinceros agradecimentos.

Agradeço aos meus pais pela sólida formação, pelo apoio incondicional, por todas as lições de amor, amizade e dedicação. À minha irmã, agradeço por toda amizade, companheirismo e por aliviar o peso da caminhada. Dedico esta tese em memória de meu pai, exemplo de grande homem em quem me espelho. Tenho certeza que onde quer que ele esteja, está feliz por mais essa nossa conquista.

Ao meu namorado Alexandre, agradeço todo o carinho, atenção, amizade, paciência e companheirismo. Sou grata por tê-lo ao meu lado nos momentos mais difíceis, tentando sempre encontrar uma forma de me alegrar.

Agradeço imensamente ao meu orientador, Prof. Carlos Eduardo Fellows. Já se vão sete anos trabalhando juntos, desde minha iniciação científica até meu doutorado. Agradeço-o por ter me aceitado como aluna de iniciação científica, uma vez que essa oportunidade me mostrou o que mais gosto de fazer na vida e sem ela não teríamos esta tese hoje. Agradeço-o por sempre ter acreditado em mim e pela confiança depositada a cada trabalho que deixava sob minha responsabilidade. Sou grata por todos os momentos de apoio, paciência, amizade, dedicação, conversas, inspirações e conselhos. Todas as horas de trabalho ao seu lado foram de grande aprendizado e serei eternamente grata por isso. Sua presença foi extremamente importante em minha formação profissional e pessoal, sempre me mostrando que humildade, felicidade e sucesso podem coexistir.

Expresso minha eterna gratidão à querida amiga Vitória, quem conheci há quatro anos atrás e logo se tornou tão querida e especial quanto uma irmã. Agradeço-a pelas horas de estudos e disciplinas realizadas em conjunto e, principalmente, pela sua amizade, generosidade e apoio constantes. A todos os demais colegas da Pós-graduação, agradeço pelo convívio, conversas, partilhas de experiências e momentos de descontração.

Gostaria de agradecer a todos os professores e responsáveis pelo Programa de Pós-Graduação em Física 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 em especial todos os professores do ICEx-UFF campus Volta Redonda pelo apoio, incentivo, torcida e respeito com que sempre me trataram, desde minha graduação na instituição. Agradeço ao Prof. José Augusto Huguenin por toda a confiança, acolhimento e atenção ao longo de toda minha jornada acadêmica.

Sou grata ao Prof. Maikel Ballester e ao doutorando Ramon que me acolheram no ICEx-UFJF, permitindo meu primeiro contato com cálculos *ab initio*. A atenção e profissionalismo de ambos foram imprescindíveis nesta escalada. Agradeço também minha amiga Anne pela hospitalidade com que me recebeu em sua casa durante minhas idas à UFJF. Agradeço-a pela companhia de sempre.

Agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro, suporte indispensável para a realização desta tese. Expresso minha gratidão a todos meus familiares, amigos e colegas que confiam no meu trabalho e torcem por mim. Muito obrigado por fazerem parte de minha vida! Desejo sinceramente muita felicidade e paz para todos.

*“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar.
Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota”.*
(Madre Teresa de Calcutá)

Resumo

Apresentamos neste trabalho os estudos realizados acerca dos espectros de emissão em fase gasosa referentes às transições ($C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$), ($A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$) e ($B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$) das moléculas de $^{14}\text{N}_2$, $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ e $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$, respectivamente. Os espectros foram obtidos na região espectral do ultravioleta por meio da técnica de espectroscopia por transformada de Fourier em alta resolução. As presentes moléculas foram tratadas com o intuito de se obter para essas novas e aprimoradas constantes espectroscópicas. Perturbações rotacionais referentes à molécula de nitrogênio puderam ser observadas sob a forma de deslocamento, desaparecimento e anomalias nas intensidades das linhas espectrais. Por meio desta análise, tornou-se possível efetuar a correção dos valores das origens das bandas observadas referentes ao radical molecular de óxido nítrico e do íon de monóxido de carbono.

Palavras-chaves: Espectroscopia por Transformada de Fourier. Constantes Espectroscópicas. $^{14}\text{N}_2$. $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$. $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$.

Abstract

In this work we present the studies carried out on the gas phase emission spectra related to transitions ($C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$), ($A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$) and ($B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$) of the molecules of $^{14}\text{N}_2$, $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ and $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$, respectively. The spectra were obtained in the ultraviolet spectral region using the high resolution Fourier transform spectroscopy technique. The present molecules were treated in order to obtain for them new and improved spectroscopic constants. Rotational perturbations referring to the nitrogen molecule could be observed in the form of displacement, disappearance and anomalies in the intensities of the spectral lines. Through this analysis, it became possible to correct the values of the origins of the observed bands referring to the molecular radical of nitric oxide and the ion of carbon monoxide.

Key-words: Fourier transform spectroscopy. Spectroscopic constants. $^{14}\text{N}_2$. $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$. $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Níveis vibracionais (v' e v'') e rotacionais (J' e J'') de dois estados eletrônicos (A e B) de uma molécula. As setas (da esquerda para direita) se referem, respectivamente, a transições de rotação, rotação-vibração e eletrônica no espectro da molécula. Fonte: Figura extraída da Referência (2) e adaptada pela autora.	30
Figura 2 – Modelo da molécula diatômica como sendo duas massas puntiformes m_1 e m_2 ligadas por uma haste rígida de comprimento r . As distâncias das massas m_1 e m_2 até o centro de massa S são, respectivamente, r_1 e r_2 , sendo $r_1 + r_2 = r$. Fonte: Figura extraída da Referência (1) e adaptada pela autora.	31
Figura 3 – Curva do potencial de Morse para uma molécula de HCl. Um potencial harmônico (tracejado) é mostrado para comparação. A energia de dissociação do potencial é denominada D_e . Fonte: Figura extraída da Referência (33) e adaptada pela autora.	35
Figura 4 – Precessão do momento angular orbital L em torno do eixo internuclear da molécula. Fonte: Figura extraída da Referência (1) e adaptada pela autora.	39
Figura 5 – Diagrama vetorial para o caso (a) de Hund. Fonte: Figura extraída da Referência (1) e adaptada pela autora.	43
Figura 6 – Diagrama vetorial para o caso (b) de Hund. Fonte: Figura extraída da Referência (1) e adaptada pela autora.	44
Figura 7 – Diagrama vetorial para o caso (c) de Hund. Fonte: Figura extraída da Referência (1) e adaptada pela autora.	45
Figura 8 – Representação gráfica das perturbações encontradas na rama P da transição ${}^2\Sigma - {}^2\Sigma$ da banda $\lambda 3921 \text{ \AA}$ da molécula de CN. Os números na curva representam as intensidades esimadas das respectivas linhas espectrais. Fonte: Figura extraída da Referência (1) e adaptada pela autora.	52
Figura 9 – Representação de um interferômetro de Michelson, onde S representa a fonte, D o detector, M_1 o espelho fixo, M_2 o espelho móvel e x o deslocamento do espelho móvel. Fonte: Figura extraída da Referência (50) e adaptada pela autora.	60
Figura 10 – Exemplos de espectros (à esquerda) e de seus respectivos interferogramas (à direita). A) Uma linha monocromática. B) Duas linhas monocromáticas. C) Linha de Lorentz. D) Espectro de banda larga de uma fonte policromática. Fonte: Figura extraída da Referência (50).	61

Figura 11 – Espectrômetro Interferométrico por Transformada de Fourier IFS 25HR Bruker utilizado no registro dos espectros da presente tese.	64
Figura 12 – Ilustração do esquema de funcionamento do espectrômetro de Fourier IFS 25HR. Fonte: Figura extraída da Referência (50) e adaptada pela autora.	64
Figura 13 – Configuração de uma descarga de corrente contínua. Fonte: Figura extraída da Referência (54) e alterada pela autora.	66
Figura 14 – Curva característica da tensão em função da corrente de uma descarga elétrica em um gás. Fonte: Figura extraída da Referência (55) e alterada pela autora.	67
Figura 15 – Regiões de luminescência entre os eletrodos de uma descarga elétrica. Fonte: Figura extraída da Referência (55) e alterada pela autora.	69
Figura 16 – Catodo oco utilizado na obtenção do espectro do íon molecular de $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$. Da esquerda para a direita, a primeira imagem mostra a peça de catodo oco usado, enquanto na segunda é apresentado o mesmo em funcionamento.	71
Figura 17 – Diagrama do nível de energia da transição $\text{C}^3\Pi_u \rightarrow \text{B}^3\Pi_g$ da molécula de N_2 . Fonte: Figura extraída da Referência (1) e alterada pela autora.	76
Figura 18 – Parte do espectro da molécula de N_2 referente à transição $\text{C}^3\Pi_u \rightarrow \text{B}^3\Pi_g$ obtido na presente tese. Observa-se parte da classificação vibracional efetuada na análise.	77
Figura 19 – Curvas de energia potencial obtidas através do método IPA para os estados eletrônicos $\text{B}^3\Pi_g$ e $\text{C}^3\Pi_u$ da molécula de $^{14}\text{N}_2$	84
Figura 20 – Espectro experimental da banda (1-4) da transição eletrônica $\text{C}^3\Pi_u$ $\rightarrow \text{B}^3\Pi_g$. É possível observar o aparecimento de uma linha extra e o desaparecimento de uma linha (equivalente a $\text{R}_{2e}(16)$) devido o efeito de perturbações rotacionais.	86
Figura 21 – Diferença entre os números de onda calculados e observados Δv (em cm^{-1}) para as ramas P_3 e R_3 da banda (1-4) em função de J'	87
Figura 22 – Parte do espectro da molécula de $^{14}\text{N}_2$, mostrando com detalhes a banda (2-0) da presente transição. São observadas variações das intensi- dades das linhas espectrais pertencentes às ramas R_1, R_2 e R_3 , além de variações das larguras das linhas para valores de J em torno de $J = 17$	88
Figura 23 – Diagrama de energia descrevendo os pontos de cruzamento entre os estados eletrônicos $\text{C}^3\Pi_u$ e $\text{C}^{\prime 5}\Pi_u$ da molécula de $^{14}\text{N}_2$	89
Figura 24 – Parte do espectro da molécula de $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ referente à transição $\text{A}^2\Sigma^+$ $\rightarrow \text{X}^2\Pi$. Faz-se indicado na presente imagem algumas das transições vibracionais pertencentes ao Sistema γ	94

Figura 25 – Parte do espectro da banda (0-2) pertencente à transição $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ da molécula de $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$. Na parte superior da imagem é mostrado o espectro experimental enquanto na inferior o simulado pelo software PGOPHER. As atribuições das linhas espectrais são indicadas.	96
Figura 26 – Diferença entre os valores das origens das bandas obtidos no presente trabalho e os apresentados por Danielak <i>et al.</i> (104) para cada nível vibracional do estado eletrônico superior $A^2\Sigma^+$ em função do número quântico de vibração do estado fundamental $X^2\Pi$	100
Figura 27 – Diagrama esquemático de nível de energia indicando as transições rotacionais de uma banda pertencente à transição eletrônica $^2\Sigma^+ \rightarrow ^2\Sigma^+$. Fonte: Figura extraída da Referência (1) e alterada pela autora.	104
Figura 28 – Parte do espectro da molécula de $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$ referente à transição $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$. Faz-se indicado na presente imagem algumas das transições vibracionais pertencentes ao Primeiro Sistema Negativo.	105
Figura 29 – Parte do espectro da banda (0-1) pertencente à transição $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ da molécula de $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$. Na parte superior da imagem é mostrado o espectro experimental enquanto na inferior o simulado pelo software PGOPHER. As atribuições das linhas espectrais são indicadas.	108

Lista de tabelas

Tabela 1 – Bandas analisadas do sistema $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ da molécula de $^{14}\text{N}_2$	78
Tabela 2 – Parâmetros rotacionais (em cm^{-1}) do estado $B^3\Pi_g$ da molécula de $^{14}\text{N}_2$ obtidos no presente trabalho.	79
Tabela 3 – Parâmetros rotacionais (em cm^{-1}) do estado $C^3\Pi_u$ da molécula de $^{14}\text{N}_2$	80
Tabela 4 – Constantes moleculares de equilíbrio (em cm^{-1}) dos estados eletrônicos $B^3\Pi_g$ e $C^3\Pi_u$ da molécula de $^{14}\text{N}_2$	82
Tabela 5 – Valores de energia (em cm^{-1}) e pontos de retorno internos e externos (em Å) obtidos pelo método RKR para o estado $B^3\Pi_g$ da molécula de $^{14}\text{N}_2$	83
Tabela 6 – Valores de energia (em cm^{-1}) e pontos de retorno internos e externos (em Å) obtidos pelo método RKR para o estado $C^3\Pi_u$ da molécula de $^{14}\text{N}_2$	83
Tabela 7 – Valores de energia (em cm^{-1}) e pontos de retorno internos e externos (em Å) obtidos pelo método IPA para o estado $B^3\Pi_g$ da molécula de $^{14}\text{N}_2$	83
Tabela 8 – Valores de energia (em cm^{-1}) e pontos de retorno internos e externos (em Å) obtidos pelo método IPA para o estado $C^3\Pi_u$ da molécula de $^{14}\text{N}_2$	84
Tabela 9 – Fatores de Franck-Condon e r-centróides (em Å, segunda linha) associados à transição $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ do $^{14}\text{N}_2$	85
Tabela 10 – Resumo das bandas observadas e analisadas referentes ao Sistema γ ($A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$) da molécula de $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$	95
Tabela 11 – Parâmetros rotacionais (em cm^{-1}) do estado $X^2\Pi$ da molécula de $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$	96
Tabela 12 – Parâmetros rotacionais (em cm^{-1}) do estado $A^2\Sigma^+$ da molécula de $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$	96
Tabela 13 – Constantes moleculares de equilíbrio (em cm^{-1}) dos estados $A^2\Sigma^+$ e $X^2\Pi$ da molécula de $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ obtidas no presente trabalho comparadas com aquelas apresentadas por Danielak <i>et al.</i> (104).	97
Tabela 14 – Valores de energia (em cm^{-1}) e pontos de retorno internos e externos obtidos (em Å) pelo método RKR para o estado $X^2\Pi$ da molécula de $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$	98
Tabela 15 – Valores de energia (em cm^{-1}) e pontos de retorno internos e externos (em Å) obtidos pelo método RKR para o estado $A^2\Sigma^+$ da molécula de $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$	98
Tabela 16 – Valores de energia vibracional (em cm^{-1}) e pontos de retorno internos e externos (em Å) obtidos através do método IPA para o estado eletrônico $A^2\Sigma^+$ da molécula de $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$	98

Tabela 17 – Valores de energia vibracional (em cm^{-1}) e pontos de retorno internos e externos (em Å) obtidos através do método IPA para o estado eletrônico $X^2\Pi$ da molécula de $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$	99
Tabela 18 – Fatores de Franck-Condon e r-centróides (em Å) referentes à transição $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ da molécula de $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$	99
Tabela 19 – Resumo da origem das bandas observadas e analisadas referentes ao Primeiro Sistema Negativo ($B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$) da molécula de $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$	106
Tabela 20 – Parâmetros rotacionais (em cm^{-1}) referentes ao estado eletrônico $X^2\Sigma^+$ da molécula de $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$	107
Tabela 21 – Parâmetros rotacionais (em cm^{-1}) referentes ao estado eletrônico $B^2\Sigma^+$ da molécula de $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$	108
Tabela 22 – Constantes moleculares de equilíbrio (em cm^{-1}) referentes aos estados $B^2\Sigma^+$ e $X^2\Sigma^+$ da molécula de $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$	109
Tabela 23 – Valores de energia vibracional (em cm^{-1}) e pontos de retorno internos e externos (em Å) obtidos através do método RKR para ambos os estados eletrônicos $B^2\Sigma^+$ e $X^2\Sigma^+$ da molécula de $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$	110
Tabela 24 – Fatores de Franck-Condon e r-centróides (em Å , segunda linha) da transição eletrônica $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma$ da molécula de $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$	111

Lista de abreviaturas e siglas

DC	Corrente Contínua, do inglês <i>Direct Current</i>
FTS	Espectroscopia por Transformada de Fourier, do inglês <i>Fourier Transform Spectroscopy</i>
kV	Kilovolt
mA	Miliampère
RKR	Abreviação dos nomes Rydberg-Klein-Rees
IPA	Análise Perturbativa Inversa, do inglês <i>Inverted Perturbation Analysis</i>
K	Temperatura em Kelvin
RMS	Raiz do Valor Quadrático Médio, do inglês <i>Root Mean Square</i>
SD	Desvio Padrão, do inglês <i>Standard Deviation</i>
UFF	Universidade Federal Fluminense
UFJF	Universidade Federal de Juiz de Fora

Lista de símbolos

E	Energia
h	Constante de Planck
ν	Número de onda
c	Velocidade da luz no vácuo
J	Número quântico rotacional
v	Número quântico vibracional
$^{14}\text{N}_2$	Nitrogênio molecular
$^{14}\text{N}^{16}\text{O}$	Óxido nítrico
$^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$	Óxido nitroso
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$	Monóxido de carbono ionizado
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$	Dióxido de carbono

Sumário

1	INTRODUÇÃO	21
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	23
2.1	Descrição do Sistema	23
2.2	A Aproximação de Born-Oppenheimer	24
2.3	Energia de uma molécula diatômica	28
2.3.1	Energia de Rotação	30
2.3.2	Energia de Vibração	33
2.3.3	Acoplamento Vibração-Rotação	36
2.3.4	Estados Eletrônicos	37
2.4	Momentos Angulares de uma Molécula	39
2.4.1	Momento Angular Orbital Eletrônico	39
2.4.2	Momento Angular de Spin Eletrônico	40
2.4.3	Momento Angular Total Eletrônico	41
2.4.4	Momento Angular de Rotação Nuclear	41
2.4.5	Momento Angular Total sem Spin	41
2.4.6	Momento Angular Total Molecular	41
2.5	Acoplamento entre os Movimentos Rotacional e Eletrônico	42
2.5.1	Caso (a) de Hund	43
2.5.2	Caso (b) de Hund	44
2.5.3	Caso (c) de Hund	45
2.6	Propriedades de Simetria	46
2.6.1	Simetria Gerade (g) e Ungerade (u)	46
2.6.2	Simetria de Kronig	46
2.6.3	Propriedade Simétrica (s) e Anti-simétrica (a)	46
2.6.4	Simetria dos Níveis Rotacionais: Paridade (+) e (-)	46
2.6.5	Paridade (e) e (f)	48
2.7	Regras Gerais de Seleção	48
2.7.1	Regra de Seleção do Número Quântico de Momento Angular Total J	49
2.7.2	Regra de Seleção para Paridade (+) e (-)	49
2.7.3	Regra de Seleção para Paridade (e) e (f)	49
2.7.4	Regra de Seleção para Moléculas Homonucleares	49
2.7.5	Regra de Seleção para Paridade de Kronig	50
2.7.6	Regras de Seleção Válidas para os Casos (a) e (b) de Hund	50
2.7.7	Regras de Seleção Válidas somente para o Caso (a) de Hund	50

2.7.8	Regras de Seleção Válidas somente para o Caso (b) de Hund	51
2.8	Notação de um Estado Eletrônico	51
2.9	Perturbações	51
2.10	O Método RKR	54
2.11	O Método IPA	56
2.12	O Princípio de Franck-Condon	57
3	TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	59
3.1	Espectroscopia por Transformada de Fourier	59
3.1.1	Princípios da Espectroscopia de Fourier	60
3.1.2	Vantagens da Espectroscopia por Transformada de Fourier	65
3.2	Descarga Elétrica em Gases	65
3.3	Experimentação	69
3.3.1	Procedimento experimental para os espectros das moléculas de $^{14}\text{N}_2$ e $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$	69
3.3.2	Procedimento experimental para o espectro da molécula de $^{16}\text{C}^{16}\text{O}^+$	70
4	ESTUDO ESPECTROSCÓPICO DA MOLÉCULA DE $^{14}\text{N}_2$	72
4.1	Revisão de Análises Anteriores	72
4.2	A Transição Eletrônica $\text{C}^3\Pi_u \rightarrow \text{B}^3\Pi_g$	74
4.3	Tratamento do Espectro do Segundo Sistema Positivo da Molécula de $^{14}\text{N}_2$	76
4.4	Conclusão Parcial	89
5	ESTUDO ESPECTROSCÓPICO DA MOLÉCULA DE $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$	91
5.1	Revisão de Análises Anteriores	91
5.2	A Transição Eletrônica $\text{A}^2\Sigma^+ \rightarrow \text{X}^2\Pi$	92
5.3	Análise Espectroscópica do Sistema γ da Molécula de $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$	94
5.4	Conclusão Parcial	101
6	ESTUDO ESPECTROSCÓPICO DA MOLÉCULA DE $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$	102
6.1	Revisão de Análises Anteriores	102
6.2	A Transição Eletrônica $\text{B}^2\Sigma^+ \rightarrow \text{X}^2\Sigma^+$	103
6.3	Análise Espectroscópica do Primeiro Sistema Negativo da Molécula de $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$	105
6.4	Conclusão Parcial	111
7	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	112
	REFERÊNCIAS	114

APÊNDICES	123
APÊNDICE A – AJUSTE DE DUNHAM	124
ANEXOS	126
ANEXO A – LISTA DE PUBLICAÇÕES	127

1 Introdução

Tem-se que grande parte do atual conhecimento em física atômica e molecular é proveniente de investigações espectroscópicas, onde os métodos experimentais oferecem notáveis contribuições não apenas para a física atômica e molecular, mas também para sistemas químicos e biológicos (1). Tendo como motivação o exposto, o objetivo da presente tese consiste em descrever os resultados obtidos por meio dos espectros de emissão em alta resolução das moléculas de $^{14}\text{N}_2$, $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ e $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$. Os espectros das respectivas moléculas são de considerável importância no entendimento de diversos aspectos da espectroscopia molecular, e suas aplicações são extremamente relevantes em vários fenômenos astrofísicos (2, 3). Como exemplo, pode-se citar a importância que o nitrogênio molecular assume na atmosfera da Terra, sendo o mesmo responsável pela coloração avermelhada das auroras boreais devido sua interação com os ventos solares (4, 5, 6).

Mais abundante na atmosfera terrestre (7), a molécula de nitrogênio desempenha papel importante em uma variedade de processos físico-químicos, onde seus estados eletrônicos são comumente usados como espécie de sondas em vários estudos teóricos e experimentais (3). Além disso, a mesma já foi também detectada no meio interestelar e em planetas extra-solares (8). Pesquisadores como Strobel e Shemansky indicam que o nitrogênio molecular exerce posição de destaque na composição da atmosfera de Titã, satélite natural de Saturno (9), enquanto McKay sugere que 2,7% da atmosfera de Marte é composta por esse (10). O mesmo é considerado o composto molecular mais importante em áreas como astroquímica (11), estudos de plasma (12, 13), sistemas biológicos (14) e dinâmica molecular (15). De todas as transições pertencentes à molécula de $^{14}\text{N}_2$, a transição eletrônica $\text{C}^3\Pi_u \rightarrow \text{B}^3\Pi_g$, também conhecida como Segundo Sistema Positivo, aparece na maioria das fontes, notadamente em descargas comuns através de nitrogênio puro e ar, e o conhecimento de suas constantes espectroscópicas é de grande importância para a compreensão dos fenômenos químicos que ocorrem na alta atmosfera (16).

O radical molecular de óxido nítrico é produzido na atmosfera terrestre principalmente pela oxidação de óxido nitroso e, em certa medida, por aeronaves de alta altitude, explosões nucleares, vulcões, relâmpagos e outros fenômenos (17). Por se tratar de um produto proveniente de motores à combustão interna e usinas de energia de combustão, o mesmo desempenha também papel fundamental na formação de poluentes atmosféricos (18). Além disso, ressalta-se que esse diátomo já foi detectado na atmosfera do planeta Vênus (19), indicando assim a importância de se obter informações sobre o mesmo. O Sistema γ , proveniente da transição eletrônica $\text{A}^2\Sigma^+ \rightarrow \text{X}^2\Pi$ da presente molécula possui importantes aplicações na ciência atmosférica, onde tem-se como exemplo o uso das bandas deste sistema na medição da densidade de $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ na mesosfera.

Por outro lado, o estudo dos espectros eletrônicos do íon molecular $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$ nos permite entender os processos químicos e físicos que ocorrem tanto na atmosfera solar quanto em caudas de cometas e estrelas. O mesmo tem sido também usado como sonda de monitoramento da dinâmica química em investigações de pesquisas ambientais e de processos de combustão (20). Por esse motivo, diversas investigações tanto teóricas quanto experimentais foram realizadas para o monóxido de carbono ionizado (21).

Iniciamos a presente tese apresentando no Capítulo 2 os elementos teóricos os quais permitiram a compreensão do estudo realizado. No Capítulo 3 apresentamos as técnicas experimentais e equipamentos utilizados na produção e registro das moléculas de $^{14}\text{N}_2$, $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ e $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$. É exposto no mesmo um breve resumo contendo os princípios de funcionamento da espectroscopia de alta resolução por transformada de Fourier, seguido de uma descrição do aparelho utilizado nos experimentos. Além disso, é apresentada uma descrição dos experimentos que geraram os espectros de todas as moléculas tratadas neste trabalho. No Capítulo 4 é feito um estudo detalhado da transição eletrônica $\text{C}^3\Pi_u \rightarrow \text{B}^3\Pi_g$ da molécula de $^{14}\text{N}_2$. É explicado aqui como se deu a atribuição dos números quânticos vibracionais e rotacionais, além dos resultados dos cálculos das constantes moleculares obtidas. É discutido também as perturbações observadas (22, 23).

Toda a análise realizada para o Sistema γ do radical molecular de $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$, proveniente da transição eletrônica $\text{A}^2\Sigma^+ \rightarrow \text{X}^2\Pi$ é descrita no Capítulo 5. De modo similar ao que foi realizado no estudo da molécula de $^{14}\text{N}_2$, é apresentado no presente capítulo como se deu a atribuição dos números quânticos vibracionais e rotacionais dessa, sendo seguido posteriormente do aprimoramento das origens das bandas e constantes moleculares analisadas (24, 25). No estudo de ambas as moléculas, de posse das constantes calculou-se as curvas de energia potencial dos estados em estudo por meio do método IPA (sigla do termo em inglês *Inverted Perturbation Analysis*) (26, 27), o qual se deu após o uso do método Rydberg-Klein-Rees, comumente abreviado pela sigla RKR (28, 29, 30, 31). Por fim, os fatores de Franck-Condon puderam então ser calculados.

No Capítulo 6 é detalhada toda a análise executada para o Primeiro Sistema Negativo ($\text{B}^2\Sigma^+ \rightarrow \text{X}^2\Sigma^+$) do íon molecular $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$. Aqui se incluem os resultados obtidos para os cálculos das constantes moleculares, assim como as curvas de energia potencial e fatores de Franck-Condon. Efetuou-se também correções das origens das bandas previamente observadas (32). Finalmente, no Capítulo 7 são expostas as considerações finais para a análise das moléculas em estudo e por fim são discutidas as possibilidades de estudos futuros a partir do presente trabalho. Os artigos publicados e submetidos, desenvolvidos ao longo desta tese, são apresentados na lista de publicações (Anexo A).

2 Fundamentação Teórica

Uma molécula consiste de um sistema formado por núcleos e elétrons, os quais são carregados, respectivamente, com cargas positivas e negativas, formando, através das forças eletrostáticas que mantêm todo o conjunto unido, uma entidade estável. Sabendo-se que todas as partículas que compõem a molécula se movem em relação às outras, temos que uma descrição quântica completa dessa possui um alto nível de dificuldade, podendo ser obtida somente de forma aproximada. No entanto, para simplificar o movimento geral de uma molécula, o mesmo pode ser dividido em quatro tipos, sendo eles o movimento translacional, rotacional, vibracional e eletrônico. Utilizando a aproximação de Born-Oppenheimer, a qual será apresentada na Seção 2.2 do presente capítulo, temos que essa nos permite considerar os movimentos eletrônicos e nucleares de forma independente, facilitando assim o tratamento molecular. Neste capítulo serão apresentados os antecedentes teóricos dos métodos mais utilizados em Física Atômica e Molecular (1, 2, 33).

2.1 Descrição do Sistema

De acordo com a mecânica quântica, o primeiro passo na resolução de qualquer problema atômico ou molecular consiste na descrição correta do operador Hamiltoniano \hat{H} , para que posteriormente seja resolvida a equação de Schrödinger independente do tempo

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

Considerando que a função de onda dependa das coordenadas nucleares e eletrônicas da molécula (34), a expressão (2.1) pode ser reescrita como

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

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.

Em um sistema molecular composto por N elétrons e M núcleos, se expressarmos estes como massas pontuais e, além disso, desprezarmos as interações spin-órbita e outras

interações relativísticas, o operador Hamiltoniano poderá ser escrito como

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB}} \\ & - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A e^2}{R_{iA}} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{r_{ij}}, \end{aligned} \quad (2.3)$$

onde os índices minúsculos (i, j) representam todos os elétrons do sistema com as distâncias entre cada par dadas por $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$. Por sua vez, os núcleos são descritos pelas letras maiúsculas (A, B), com as distâncias núcleo-elétron dadas por meio da expressão $R_{iA} = |\vec{r}_i - \vec{R}_A|$. A massa e o número atômico do A-ésimo núcleo são representadas por m_A e Z_A , respectivamente, ao passo que a massa do elétron é denotada por m_e e ϵ_0 é a permissividade do vácuo.

Na equação (2.3) o primeiro termo se refere ao operador energia cinética dos elétrons (\hat{T}_e) enquanto o segundo ao operador de energia cinética de todos os núcleos (\hat{T}_N). O terceiro termo, (\hat{V}_{NN}), representa a energia potencial de interação via repulsão Coulombiana entre os núcleos. Por outro lado, o quarto termo \hat{V}_{eN} é a energia potencial, via atração Coulombiana, entre elétrons e núcleos, enquanto o quinto e último termo, (\hat{V}_{ee}), indica a energia potencial das interações repulsivas entre os elétrons (35).

2.2 A Aproximação de Born-Oppenheimer

Tendo-se em mente que a massa de um próton é 1836 vezes maior que a massa de um elétron, os núcleos realizam movimentos extramente lentos quando comparados àqueles executados pelos elétrons. Desse modo, esses últimos adotam rapidamente uma configuração eletrônica de acordo com as posições instantâneas dos núcleos, ajustando então essas de acordo com o movimento nuclear.

Este modelo é conhecido como Aproximação de Born-Oppenheimer (36) e utilizando-o podemos decompor a função de onda total do sistema em dois termos,

$$\psi_{e,n}(r; R) = \psi_e(r; R)\psi_n(R) \quad (2.4)$$

onde o primeiro termo do lado direito da expressão (2.4) corresponde à solução do problema eletrônico da molécula, supondo o núcleo em uma posição fixa R , enquanto o segundo descreve a dinâmica nuclear da mesma. Deve-se ressaltar que por possuir uma massa muito pequena se comparada a do núcleo, os elétrons em uma molécula se movimentam muito mais rapidamente que esse último. Desse modo, a nuvem eletrônica se ajusta quase que instantaneamente à uma mudança nuclear descrita pelo conjunto de coordenada nuclear R , isto é, podemos dizer que para cada R existe uma distribuição eletrônica r bem definida.

Com o intuito de facilitar a notação podemos considerar $\psi_e(r, R) = \psi_e$ e $\psi_n(R) = \psi_n$, de forma a reescrevermos a equação (2.2) como

$$\hat{H}\psi_e\psi_n = E\psi_e\psi_n. \quad (2.5)$$

Levando-se em consideração a equação (2.3), que traz o Hamiltoniano molecular \hat{H} , temos que o primeiro, quarto e quinto termo formam um Hamiltoniano puramente eletrônico, o qual é dado por

$$\hat{H}_e = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[- \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{R_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right]. \quad (2.6)$$

O Hamiltoniano eletrônico aplicado à equação de Schrödinger atua apenas em ψ_e , resultando assim em uma equação de autovalores para o movimento eletrônico,

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

O Hamiltoniano eletrônico incluindo o termo de repulsão nuclear é dado por $\hat{H}_e + \hat{V}_{NN}$ (37), termo o qual da equação (2.3) é dado por

$$\hat{V}_{NN} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB}}. \quad (2.8)$$

Substituindo-se as equações (2.6) e (2.8) na expressão (2.3), podemos reescrever o Hamiltoniano molecular como

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 + \hat{V}_{NN} + \hat{H}_e. \quad (2.9)$$

Utilizando assim essa última expressão, dada por (2.9), escrevemos então a equação (2.5) como

$$-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 (\psi_e\psi_n) + \hat{V}_{nn}(\psi_e\psi_n) + \hat{H}_e(\psi_e\psi_n) = E(\psi_e\psi_n). \quad (2.10)$$

Lembrando que o Hamiltoniano puramente eletrônico não atua nas coordenadas nucleares, ψ_n , pela equação (2.7) teremos que

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

de forma a podermos escrever (2.10) como

$$-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 (\psi_e \psi_n) + (\hat{V}_{nn} + E_e) (\psi_e \psi_n) = E (\psi_e \psi_n). \quad (2.12)$$

Tem-se que o objetivo da aproximação de Born-Oppenheimer é desacoplar os movimentos nuclear e eletrônico, de modo a se obter duas equações independentes, onde uma descreva a dinâmica nuclear e a outra a dinâmica eletrônica da molécula. No entanto, observando a equação (2.12) percebe-se que o primeiro termo dessa expressão impede esta separação, pois o operador ∇_A^2 atua simultaneamente em ambas as funções de onda, sendo então necessário utilizar uma aproximação para esse. Fazendo uso da identidade do Laplaciano (34) dada por

$$\nabla^2(\phi\psi) = \phi\nabla^2(\psi) + \psi\nabla^2(\phi) + 2(\nabla\psi)(\nabla\phi), \quad (2.13)$$

podemos reescrever o termo $\nabla_A^2(\psi_e\psi_n)$ como

$$\nabla_A^2(\psi_e\psi_n) = \psi_e\nabla_A^2(\psi_n) + \psi_n\nabla_A^2(\psi_e) + 2(\nabla_A\psi_e)(\nabla_A\psi_n). \quad (2.14)$$

Lembrando que ψ_n depende estritamente de coordenadas nucleares mas que ψ_e depende tanto de coordenadas nucleares quanto eletrônicas, uma vez que R_{iA} é uma função de $(x_i - x_A)$, $(y_i - y_A)$ e $(z_i - z_A)$, temos que

$$\frac{\partial\psi_e}{\partial x_A} = -\frac{\partial\psi_e}{\partial x_i}, \quad \frac{\partial^2\psi_e}{\partial x_A^2} = -\frac{\partial^2\psi_e}{\partial x_i^2}, \quad (2.15)$$

onde generalizando para todas as coordenadas teremos

$$\nabla_A\psi_e = -\nabla_i\psi_e, \quad \nabla_A^2\psi_e = -\nabla_i^2\psi_e. \quad (2.16)$$

Como o operador momento é dado por $\hat{p} = -i\hbar\nabla$, podemos então reescrever (2.14) como

$$\hbar^2\nabla_A^2(\psi_e\psi_n) = \psi_e\hat{p}_A^2\psi_n + \psi_n\hat{p}_i^2\psi_e - 2\hat{p}_i\psi_e \cdot \hat{p}_A\psi_n, \quad (2.17)$$

onde analisando a expressão (2.17) temos que a razão entre o terceiro e o primeiro termo será com ordem de magnitude

$$\frac{p_i p_A}{p_A^2} = \frac{p_i}{p_A}, \quad (2.18)$$

sendo p_i e p_A as médias moleculares dos momentos eletrônicos e nucleares, respectivamente. A razão entre o segundo e o primeiro termo será com ordem de magnitude $\frac{p_i^2}{p_A^2}$. Levando-se

em consideração que $p_i \propto m_e$, $p_A \propto M_A$ e $M_A \gg m_e$, podemos concluir que os dois últimos termos da equação (2.17) são muito menores se comparados ao primeiro, podendo ser então desprezados. Desse modo, o operador ∇_A^2 pode ser substituído por

$$\nabla_A^2(\psi_e\psi_n) \approx \psi_e\nabla_A^2(\psi_n), \quad (2.19)$$

de modo a obtermos, substituindo a aproximação dada por (2.19) em (2.12),

$$-\frac{\hbar^2}{2}\psi_e\sum_{A=1}^M\frac{1}{M_A}\nabla_A^2(\psi_n) + (\hat{V}_{nn} + E_e)(\psi_e\psi_n) = E(\psi_e\psi_n). \quad (2.20)$$

Considerando que o termo $(\hat{V}_{NN} + E_e)$ é denominado energia efetiva e pode ser representado por U (37), teremos então que a expressão (2.20) pode ser reescrita como

$$-\frac{\hbar^2}{2}\psi_e\sum_{A=1}^M\frac{1}{M_A}\nabla_A^2(\psi_n) + U(\psi_e\psi_n) = E(\psi_e\psi_n). \quad (2.21)$$

Dividindo a expressão (2.21) por ψ_e obtemos a equação de Schrödinger nuclear desacoplada da parte eletrônica, resultando então em

$$-\frac{\hbar^2}{2}\sum_{A=1}^M\frac{1}{M_A}\nabla_A^2(\psi_n) + U\psi_n = E\psi_n, \quad (2.22)$$

onde o Hamiltoniano nuclear \hat{H}_n pode ser denotado por

$$\hat{H}_n = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_{A=1}^M\frac{1}{M_A}\nabla_A^2 + U \quad (2.23)$$

e descreve o movimento dos núcleos da molécula sob um potencial efetivo U . As soluções da equação (2.22) descrevem as vibrações, rotações e translações moleculares.

Desse modo, temos que a Aproximação de Born-Oppenheimer resulta em duas equações independentes, onde uma caracteriza a configuração nuclear e a outra a configuração eletrônica da molécula (38), como pode ser visto, respectivamente, pelas equações (2.24) e (2.25) dadas por

$$\hat{H}_n\psi_n = E\psi_n \quad (2.24)$$

e

$$(\hat{H}_e + \hat{V}_{NN})\psi_e = U\psi_e. \quad (2.25)$$

2.3 Energia de uma molécula diatômica

A aproximação de Born-Oppenheimer apresentada na Seção 2.2 mostra que é possível a separação entre os movimentos eletrônico e nuclear de uma molécula. Devido a este fato, em uma primeira aproximação a energia total de uma molécula diatômica pode ser representada como sendo a soma de três contribuições (2), podendo ser então escrita como

$$E = E_e + E_v + E_r, \quad (2.26)$$

onde E_e , E_v e E_r representam, respectivamente, a energia eletrônica da molécula, a energia vibracional relacionada aos movimentos de vibração dos núcleos moleculares e a energia rotacional relacionada às rotações dos núcleos da molécula. Podemos ignorar a energia de translação uma vez que essa nos conduz principalmente às colisões e, portanto, possui apenas uma influência indireta sobre a estrutura interna da molécula. Em espectroscopia molecular a equação (2.26) é frequentemente expressa em unidades de número de onda, $\tilde{\nu} = \nu/c$, a qual é diretamente proporcional à energia (uma vez que $E = h\nu$), e portanto pode ser reescrita como

$$T = T_e + G + F, \quad (2.27)$$

onde T_e , G e F representam, respectivamente, são os termos eletrônicos, vibracionais e rotacionais, sendo os mesmo dados por

$$T_e = \frac{E_e}{hc}, \quad (2.28)$$

$$G = \frac{E_v}{hc} \quad (2.29)$$

e

$$F = \frac{E_r}{hc}. \quad (2.30)$$

A diferença de energia entre dois estados eletrônicos pode ser escrita como

$$\tilde{\nu} = \Delta T_e + \Delta G + \Delta F, \quad (2.31)$$

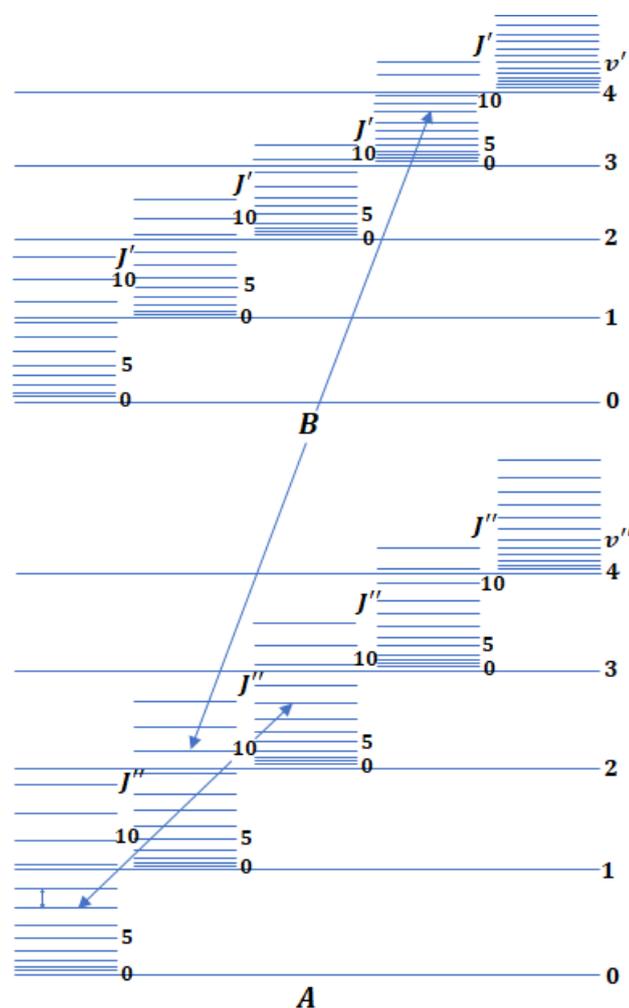
sendo a unidade de $\tilde{\nu}$ dada por cm^{-1} .

Correspondendo aos três tipos de energia, existem três possíveis tipos de espectro, sendo eles:

- Espectro rotacional: as transições de energia são realizadas entre dois níveis rotacionais diferentes de um dado nível vibracional e estado eletrônico particular. Nesse caso, somente o número quântico de rotação J varia. Estes espectros ocorrem na região de micro-ondas ou no infravermelho distante;
- Espectro rotacional-vibracional: consiste de transições dos níveis rotacionais de um determinado nível vibracional para os níveis rotacionais de um outro nível vibracional no mesmo estado eletrônico. O estado eletrônico, assim, permanece inalterado. Nesse caso os números quânticos J e v variam, onde v caracteriza os níveis vibracionais. Estes espectros se encontram na região do infravermelho médio e próximo;
- Espectro eletrônico: as transições ocorrem entre os níveis rotacionais dos vários níveis vibracionais de um estado eletrônico e os níveis rotacionais e vibracionais de um outro estado eletrônico. Em geral, todos os números quânticos variam nessas transições, ou seja, J , v e aqueles que descrevem o estado eletrônico. Esses espectros ocorrem em regiões próximas ao infravermelho, visível ou ultravioleta.

Na Figura 1 estão representados esquematicamente dois estados eletrônicos **A** e **B** de uma molécula diatômica, assim como seus respectivos níveis vibracionais e rotacionais. Nas próximas subseções será estudado como ocorre a rotação, vibração e formação de estados eletrônicos em uma molécula diatômica.

Figura 1 – Níveis vibracionais (v' e v'') e rotacionais (J' e J'') de dois estados eletrônicos (**A** e **B**) de uma molécula. As setas (da esquerda para direita) se referem, respectivamente, a transições de rotação, rotação-vibração e eletrônica no espectro da molécula. Fonte: Figura extraída da Referência (2) e adaptada pela autora.



2.3.1 Energia de Rotação

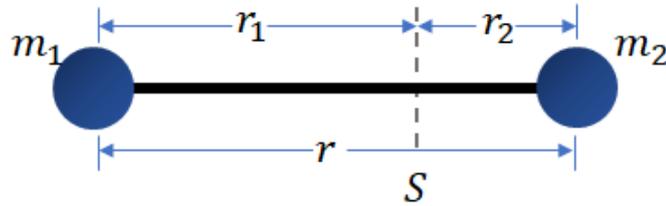
No estudo do movimento rotacional de uma molécula diatômica podemos tratar a mesma como um rotor rígido se considerarmos o sistema como sendo composto por dois átomos de massa m_1 e m_2 conectados por uma haste sem massa e de comprimento fixo r . A Figura 2 ilustra o esquema da molécula diatômica como se essa fosse um haltere rígido.

Classicamente a energia de rotação desse sistema é dada por

$$E_r = \frac{1}{2} I \omega^2, \quad (2.32)$$

onde ω representa a velocidade angular e I o momento de inércia sobre o eixo de rotação.

Figura 2 – Modelo da molécula diatômica como sendo duas massas puntiformes m_1 e m_2 ligadas por uma haste rígida de comprimento r . As distâncias das massas m_1 e m_2 até o centro de massa S são, respectivamente, r_1 e r_2 , sendo $r_1 + r_2 = r$. Fonte: Figura extraída da Referência (1) e adaptada pela autora.



O momento de inércia de um haltere com relação ao seu centro de massa é dado por

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2, \quad (2.33)$$

onde

$$r_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} r \quad (2.34)$$

e

$$r_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} r \quad (2.35)$$

são as distâncias das massas m_1 e m_2 ao centro de massa da molécula. Substituindo as equações (2.34) e (2.35) em (2.33) e adotando μ como sendo a massa reduzida, dada por

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}, \quad (2.36)$$

podemos então escrever o momento de inércia como

$$I = \mu r^2, \quad (2.37)$$

de modo a passarmos a considerar a rotação de um único ponto de massa μ fixo a uma distância r do eixo de rotação.

O momento angular do sistema é dado por

$$P = I\omega, \quad (2.38)$$

onde substituindo (2.38) em (2.32) podemos então reescrevê-la como

$$E_r = \frac{P^2}{2I}. \quad (2.39)$$

Efetuada uma conexão entre a mecânica clássica e a mecânica quântica, podemos resolver a equação de Schrödinger para um rotor rígido (1) e encontrar níveis de energia discretos, os quais fornecem como resultado

$$E_r = \frac{h^2}{8\pi^2\mu r^2} J(J+1) = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1), \quad (2.40)$$

onde J representa o número quântico de rotação, o qual pode assumir os valores $0, 1, 2, \dots$ e está relacionado com o momento angular \mathbf{P} por meio da expressão

$$|\mathbf{P}| = \frac{h}{2\pi} \sqrt{J(J+1)}. \quad (2.41)$$

Utilizando a equação (2.30) podemos escrever os níveis de energia do rotor rígido em unidades de número de onda, os quais são então dados por

$$F(J) = \frac{E_r}{hc} = BJ(J+1), \quad (2.42)$$

onde B é denominada constante rotacional e definida como

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c I} = \frac{h}{8\pi^2 c \mu r^2} \quad (2.43)$$

Para cada valor de energia (autovalores) da equação de onda, temos autofunções correspondentes, cujos quadrados dos respectivos módulos resultam nas densidades de probabilidade. Para o rotor rígido estas autofunções são denominadas harmônicos de superfície (1). Para cada valor de $J > 0$ temos várias funções que correspondem a valores distintos do momento magnético M , o qual pode assumir como valores

$$M = J, J-1, \dots, -J, \quad (2.44)$$

sendo $Mh/2\pi$ a componente do momento angular na direção de um campo magnético (ou elétrico) aplicado na direção z .

Utilizamos até aqui o modelo do rotor rígido para descrever o movimento rotacional de uma molécula diatômica. No entanto, deve-se levar em consideração que a mesma realiza movimentos de vibração na direção da linha que une os dois núcleos, de modo a podermos representar melhor as rotações da molécula através do rotor não rígido, sistema o qual consiste de duas massas pontuais conectados agora por uma mola de massa desprezível, e não mais por uma barra rígida, como anteriormente. Desse modo, com o aumento da rotação da molécula haverá, em virtude da ação da força centrífuga, um leve aumento da distância internuclear e conseqüentemente do momento de inércia I . Como resultado

a expressão (2.42) é modificada, onde adiciona-se a essa um termo de correção devido a distorção centrífuga, D , de forma a escrevermos então

$$F(J) = BJ(J + 1) - DJ^2(J + 1)^2. \quad (2.45)$$

2.3.2 Energia de Vibração

A suposição mais simples e possível referente à forma de vibração de uma molécula diatômica parte da hipótese que cada átomo se aproxima ou se afasta um do outro através de um movimento simples e harmônico, de modo a ser assim representada, de maneira aproximada, pelo modelo do oscilador harmônico simples (1). Esse modelo consiste em um ponto de massa sob a ação de uma força restauradora proporcional à distância x entre o ponto de massa e a sua posição de equilíbrio. O movimento dos dois núcleos da molécula pode ser reduzido ao movimento de uma única partícula de massa μ se utilizarmos a diferença entre a distância internuclear e o seu valor de equilíbrio, r_e , como sendo equivalente ao deslocamento x do oscilador. A energia potencial da molécula é dada então por

$$V = \frac{1}{2}kx^2 = \frac{1}{2}k(r - r_e)^2, \quad (2.46)$$

sendo k a constante de força e estando a mesma relacionada à frequência vibracional do oscilador ν_{osc} pela relação

$$k = 4\pi^2\mu\nu_{osc}^2. \quad (2.47)$$

Fazendo agora uma conexão com a mecânica quântica por meio da substituição da equação (2.46) na equação de onda de Schrödinger, torna-se possível calcular os níveis de energia do oscilador harmônico quântico (1), os quais são dados por

$$E_v = h\nu_{osc} \left(v + \frac{1}{2} \right), \quad (2.48)$$

onde v representa o número quântico vibracional, podendo o mesmo assumir os valores 0, 1, 2, 3,

Em unidades de número de onda a equação (2.48) pode ser reescrita como

$$G(v) = \frac{E_v}{hc} = \omega \left(v + \frac{1}{2} \right), \quad (2.49)$$

sendo ω a frequência vibracional medida em unidades de número de onda, cm^{-1} e definida como

$$\omega = \frac{V_{osc}}{c}. \quad (2.50)$$

A energia potencial do oscilador harmônico é representada, como é indicado pela equação (2.46), por uma parábola, a qual pode ser vista na Figura 3 pela curva tracejada. Assim, a energia potencial e a força de restauração aumentam indefinidamente conforme aumenta a distância da posição de equilíbrio.

No entanto, esse modelo não apresenta uma descrição correta para uma molécula real, pois neste caso quando os átomos se encontram separados por uma distância infinita, a força atrativa entre eles deve ser nula e a energia potencial assume então um valor constante, correspondendo à energia total dos átomos envolvidos. Portanto, a curva potencial da molécula assume a forma contínua descrita pela Figura 3. O ponto mínimo dessa corresponde à posição de equilíbrio. Em sua vizinhança, a curva pode ser representada aproximadamente por uma parábola, curva tracejada, e este é o motivo pelo qual o modelo do oscilador harmônico reproduz as principais características de um espectro de vibração. A correção a qual deve ser feita no modelo do oscilador harmônico é introduzir na equação (2.46) termos cúbicos e de potências superiores, de modo que o movimento de vibração da molécula devido a esta correção passe a ser descrito por um oscilador anarmônico. Com a finalidade de melhorar a aproximação da função potencial, é frequentemente utilizada a função analítica de Morse, dada por

$$V = D_e[1 - e^{-\beta(r-r_e)}]^2, \quad (2.51)$$

onde D_e é a energia de dissociação da molécula, r_e representa a distância de equilíbrio e β é um parâmetro de dimensão, o qual é escrito como

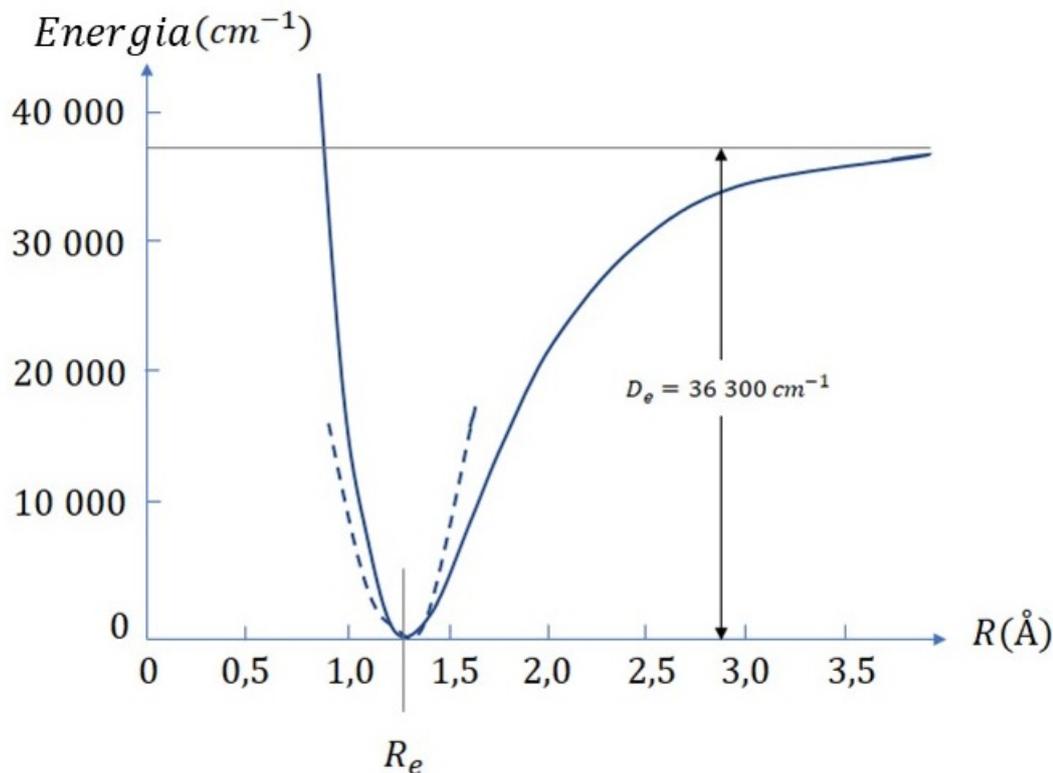
$$\beta = \sqrt{\frac{2\pi^2 c \mu}{D_e h}} \omega_e = 1.21777 \times 10^7 \omega_e \sqrt{\frac{\mu_A}{D_e}}, \quad (2.52)$$

sendo μ_A a massa reduzida da molécula em unidades de massa atômica. A Figura 3 ilustra a curva do potencial de Morse em comparação com o potencial parabólico para uma molécula de HCl.

Os termos vibracionais do oscilador anarmônico são obtidos substituindo o potencial dado pela equação (2.51) na função de onda, de modo a obtermos

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots, \quad (2.53)$$

Figura 3 – Curva do potencial de Morse para uma molécula de HCl. Um potencial harmônico (tracejado) é mostrado para comparação. A energia de dissociação do potencial é denominada D_e . Fonte: Figura extraída da Referência (33) e adaptada pela autora.



onde ω_e está relacionado à frequência de vibração de um oscilador anarmônico e as constantes $\omega_e x_e$ e $\omega_e y_e$ são em geral muito pequenas se comparadas a ω_e . Tem-se que ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, ... são denominadas constantes espectroscópicas as quais podem ser determinadas experimentalmente. A equação (2.53) mostra que os níveis de energia de um oscilador anarmônico não são equidistantes como ocorria quando considerava-se o modelo do oscilador harmônico, pois agora o espaçamento entre os níveis diminui gradualmente conforme aumenta-se o valor de v até que é alcançado o limite de dissociação. Se na expressão (2.53) o menor nível vibracional ($v = 0$) for tomado como sendo o ponto zero de energia, podemos então reescrever (2.53) como

$$G_0(v) = \omega_0 v - \omega_0 x_0 v^2 + \omega_0 y_0 v^3 + \dots, \quad (2.54)$$

onde as constantes ω_0 , $\omega_0 x_0$, ... estão relacionadas com ω_e , $\omega_e x_e$, ..., por meio de

$$\omega_0 = \omega_e - \omega_e x_e + \frac{3}{4} \omega_e y_e + \dots, \quad (2.55)$$

$$\omega_0 x_0 = \omega_e x_e - \frac{3}{2} \omega_e y_e + \dots, \quad (2.56)$$

e

$$\omega_0 y_0 = \omega_e y_e + \dots \quad (2.57)$$

A partir da equação (2.53) temos que a separação entre sucessivos níveis vibracionais de energia é dada por

$$\begin{aligned} \Delta G \left(v + \frac{1}{2} \right) = G(v+1) - G(v) = & (\omega_e - \omega_e x_e + \omega_e y_e + \dots) \\ & - (2\omega_e x_e - 3\omega_e y_e - \dots) \left(v + \frac{1}{2} \right) + 3\omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots, \end{aligned} \quad (2.58)$$

indicando que a diferença entre os níveis de energia não é mais constante como no caso do oscilador harmônico, pois agora a separação entre os níveis vibracionais diminui lentamente conforme aumenta-se o valor de v .

2.3.3 Acoplamento Vibração-Rotação

Até o momento fizemos uma descrição molecular onde tratamos os movimentos rotacional e vibracional da mesma de modo independente. Porém, em geral, a rotação e a vibração de uma molécula ocorrem simultaneamente, de modo que deve-se considerar o efeito de interação entre os dois movimentos. Como resultado dessa interação teremos constantes rotacionais B_v e D_v associadas a cada nível vibracional v e constantes B_e e D_e para a posição de equilíbrio. Quando ambos os movimentos são levados em consideração, os níveis rotacionais são descritos pela equação

$$F_v(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + \dots, \quad (2.59)$$

onde o índice v se refere ao nível vibracional considerado. O valor de B_v é dado através da média dos diversos possíveis valores que essa constante pode assumir, de modo a encontrarmos

$$B_v = \frac{h}{8\pi^2 c \mu} \left[\frac{1}{r^2} \right]_m = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \dots, \quad (2.60)$$

sendo B_e dado por

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 c \mu r_e^2}, \quad (2.61)$$

e onde α_e é uma constante que depende da anarmonicidade da vibração, assim como B_e e ω_e . Analogamente, a constante rotacional D_v que representa a influência da força centrífuga é dada por

$$D_v = D_e - \beta_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \dots, \quad (2.62)$$

onde D_e é o valor dessa constante para posição de equilíbrio. Temos que a constante β_e é pequena quando comparada a

$$D_e = \frac{4B_e^3}{\omega_e^2}. \quad (2.63)$$

2.3.4 Estados Eletrônicos

Com o intuito de entendermos os diferentes estados eletrônicos de uma molécula diatômica, os quais possuem diferentes constantes rotacionais e vibracionais, devemos considerar o movimento dos elétrons em torno dos núcleos e analisar suas energias. Sendo assim, o estudo dos estados eletrônicos da molécula consiste em compreender o comportamento dos momentos angulares orbital e de spin presentes em cada um dos estados envolvidos (1).

Em um átomo o elétron é caracterizado pelos números quânticos n e l , onde os mesmos representam, respectivamente, o número quântico principal e o número quântico azimutal, indicando esse último o momento angular orbital em unidades de $h/2\pi$. Quanto a outros vetores de momento angular da teoria quântica, utiliza-se \mathbf{l} como um símbolo para o momento angular orbital eletrônico e l para o número quântico correspondente. A magnitude de \mathbf{l} é dada por

$$\sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi} \approx l \left(\frac{h}{2\pi} \right). \quad (2.64)$$

Em um campo elétrico, como o existente entre dois núcleos, o vetor de momento angular orbital possui somente orientações em relação à direção do campo, sendo suas componentes na direção dos mesmos dadas por $m_l h/2\pi$, onde

$$m_l = l, l-1, l-2, \dots, -l. \quad (2.65)$$

Em uma primeira aproximação a energia em um campo elétrico é dada por

$$E = C m_l^2, \quad (2.66)$$

sendo C uma constante e tem-se que os estados do elétron que diferem somente pelo sinal de m_l possuem a mesma energia. Desse modo, para distinguirmos os estados do elétron de um dado valor de n e l e diferente $|m_l|$, podemos substituir m_l pelo número quântico

$$\lambda = |m_l| = l, l - 1, \dots, 0, \quad (2.67)$$

de modo que a equação (2.67) passa a ser escrita como

$$E = C\lambda^2. \quad (2.68)$$

As funções de onda orbitais para estados de um elétron com $\lambda = 0, 1, 2, \dots$ são chamados orbitais σ, π, δ , assim como os elétrons inseridos em cada orbital. Orbitais moleculares com $\lambda \neq 0$ têm duas componentes em suas funções de onda, uma com $m_l = +\lambda$ e outra com $m_l = -\lambda$, ou seja, são duplamente degenerados. Já orbitais que possuem $\lambda = 0$ (denominados orbitais σ), são não-degenerados e possuem apenas uma componente em suas funções de onda.

Com o intuito de distinguir os diferentes orbitais σ, π, \dots podemos usar os n e l valores dos orbitais correspondentes, escrevendo simbolicamente

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

onde os números inteiros $1, 2, \dots$ representam os valores de n e por outro lado s, p, d, \dots fazem referência aos valores de l .

Se os dois núcleos da molécula tiverem a mesma carga (molécula homonuclear), as funções de onda orbitais podem apenas ser simétricas (pares) ou antissimétricas (ímpares) em relação ao centro de simetria. Essa propriedade é indicada respectivamente por um subscrito g ou u na descrição de cada orbital λ .

Para um sistema de muitos elétrons, cada elétron pode ser considerado separadamente, movendo-se em um campo elétrico proveniente dos dois núcleos e de todos os outros elétrons. Cada elétron pode ser descrito pelos números quânticos n_i, l_i e λ_i . A função de onda total do sistema pode ser aproximada como o produto das funções de onda orbitais individuais de cada elétron $\chi_i(q_i)$, de modo a escrevermos

$$\Psi = \chi_1(q_1)\chi_2(q_2)\chi_3(q_3)\dots \quad (2.69)$$

Temos que uma prévia compreensão dos momentos angulares envolvidos em uma molécula é essencial para podermos entender a classificação dos estados eletrônicos da mesma. Na seção 2.4 a seguir serão explorados tais conceitos.

2.4 Momentos Angulares de uma Molécula

Ressaltamos que até aqui levamos em consideração somente as interações coulombianas na molécula, desprezando toda e qualquer influência devido os momentos angulares dos estados moleculares. No entanto, a compreensão do significado dos diferentes momentos angulares de uma molécula e de suas representações são essenciais para entender a classificação de um estado eletrônico referente a mesma. Nesta seção serão apresentados os diferentes momentos angulares existentes em uma molécula. Utilizaremos como notação letras maiúsculas para tratarmos de propriedades moleculares e minúsculas para propriedades atômicas.

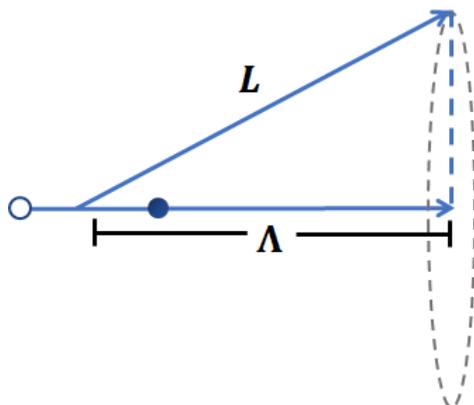
2.4.1 Momento Angular Orbital Eletrônico

O momento angular orbital \mathbf{L} é proveniente da soma dos momentos angulares de cada elétron da molécula. O mesmo precessa em torno do eixo internuclear, mantendo, porém, sua componente axial constante, com módulo $M_L \hbar$, onde M_L pode assumir somente os valores

$$M_L = L, L - 1, L - 2, \dots, -L. \quad (2.70)$$

A Figura 4 ilustra a precessão de \mathbf{L} em torno do eixo internuclear da molécula.

Figura 4 – Precessão do momento angular orbital \mathbf{L} em torno do eixo internuclear da molécula. Fonte: Figura extraída da Referência (1) e adaptada pela autora.



Em um campo elétrico, se revertermos as direções do movimento de todos os elétrons da molécula teremos uma mudança de M_L para $-M_L$, mas a energia do sistema permanecerá inalterada. Portanto, estados de moléculas diatômicas com mesmo $|M_L|$ são duplamente degenerados.

Temos que quanto mais intenso o campo elétrico, mais rápida será a precessão de \mathbf{L} em torno do eixo internuclear. O momento angular orbital perde então seu significado,

mas sua componente axial permanece constante. Por esse motivo os estados eletrônicos de uma molécula diatômica são classificados de acordo com o valor de Λ , com esse sendo dado por

$$\Lambda = |M_L|. \quad (2.71)$$

O vetor $\mathbf{\Lambda}$ representa a componente do momento angular orbital eletrônico ao longo do eixo internuclear, e seu módulo pode assumir os valores

$$\Lambda = 0, 1, 2, \dots, L. \quad (2.72)$$

Assim, para cada valor de L existem $L + 1$ estados distintos com energias diferentes. De acordo com o valor de Λ ($\Lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$) o estado molecular correspondente é classificado como $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$. Os estados Σ ($\Lambda = 0$) são não-degenerados, enquanto os demais, Π, Δ, Φ, \dots são duplamente degenerados, pois M_L pode assumir dois valores, $+\Lambda$ e $-\Lambda$.

2.4.2 Momento Angular de Spin Eletrônico

O momento angular total de spin molecular \mathbf{S} resulta da soma do spin de cada elétron da molécula, sendo dado por

$$\mathbf{S} = \sum \mathbf{s}_i. \quad (2.73)$$

O módulo deste vetor é dado por S e o mesmo representa o número quântico de spin, podendo ser esse inteiro ou semi-inteiro, caso o número de elétrons na molécula seja, respectivamente, par ou ímpar.

Em estados Σ , os quais possuem $\Lambda = 0$, a resultante de spin \mathbf{S} é fixa no espaço desde que a molécula não rotacione e não exista um campo magnético externo. Por outro lado, se $\Lambda \neq 0$, estados Π, Δ, \dots , existe então um campo magnético interno na direção do eixo internuclear devido o movimento orbital dos elétrons. Esse campo magnético interno causa a precessão de \mathbf{S} em torno do eixo internuclear, mantendo sua componente axial constante e de módulo $M_S \hbar$. Para moléculas, M_S é denotado por Σ (este número quântico não deve ser confundido com o estado Σ gerado por $\Lambda = 0$, pois embora possuam o mesmo símbolo, possuem significados distintos). Os valores permitidos pela teoria quântica para o número quântico de spin são

$$\Sigma = S, S - 1, S - 2, \dots, -S, \quad (2.74)$$

de modo a termos $(2S + 1)$ possíveis valores para Σ . Em contraste com Λ , o número quântico Σ pode ser positivo e negativo, e não está definido para estados em que $\Lambda = 0$, isto é, para estados Σ .

2.4.3 Momento Angular Total Eletrônico

O momento angular total eletrônico sobre o eixo internuclear, denotado por Ω , se torna presente devido a interação do momento angular de spin S e o campo magnético produzido por Λ , sendo dado por

$$\Omega = |\Lambda + \Sigma|. \quad (2.75)$$

Para qualquer estado com Λ diferente de zero temos $2S + 1$ valores distintos para Ω , que correspondem a diferentes energias do estado molecular. Desta forma, $2S + 1$ representa a multiplicidade do estado. Para estados eletrônicos com $\Lambda = 0$ não existe campo magnético na direção do eixo internuclear, não havendo assim interação entre o momento angular de spin e o momento angular orbital e, portanto, o momento angular total não se forma. Para estados com $\Lambda \neq 0$, cada componente de Ω é duplamente degenerada.

2.4.4 Momento Angular de Rotação Nuclear

Representado pela letra \mathbf{N} , o momento angular de rotação nuclear reflete o movimento de rotação dos núcleos da molécula.

2.4.5 Momento Angular Total sem Spin

Quando a interação entre o momento angular de spin eletrônico \mathbf{S} e o momento angular orbital eletrônico $\mathbf{\Lambda}$ é muito fraca, o momento angular total eletrônico $\mathbf{\Omega}$ não se forma. Desse modo, o momento angular orbital eletrônico $\mathbf{\Lambda}$ e o momento angular de rotação nuclear \mathbf{N} se somam, formando o momento angular total sem spin, denotado por \mathbf{K} .

2.4.6 Momento Angular Total Molecular

A soma dos diferentes momentos angulares de uma molécula, 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} .

Tem-se que a magnitude de \mathbf{N} é completamente determinada pelo momento angular orbital $\mathbf{\Lambda}$ e pelo momento angular total \mathbf{J} , de forma que é possível definir \mathbf{N} como a componente do momento angular total perpendicular ao eixo internuclear (1).

2.5 Acoplamento entre os Movimentos Rotacional e Eletrônico

A presença de elétrons em uma molécula diatômica implica que o momento de inércia I_A em torno do eixo internuclear não é nulo, embora seja muito pequeno. Desse modo, a energia rotacional do sistema é dada pela expressão

$$F_v(J) = B_v J(J + 1) + (A - B_v)\Lambda^2, \quad (2.76)$$

onde J representa o número quântico rotacional, B_v a constante rotacional para o nível vibracional v e a constante A , dada por

$$A = \frac{h}{8\pi^2 c I_A}, \quad (2.77)$$

possui um valor fixo para um dado estado eletrônico. Desse modo, para descrevermos os níveis puramente rotacionais podemos ignorar o termo $A\Lambda^2$ e reescrevermos (2.76) como

$$F_v(J) = B_v [J(J + 1) - \Lambda^2]. \quad (2.78)$$

Frequentemente o termo $B_v\Lambda^2$ é incluído na expressão da energia de vibração, uma vez que o mesmo é constante para um dado nível vibracional. Dessa forma, a expressão dada por (2.60) volta a ser solução para a energia de um rotor simples, com $\Lambda = 0$. A única diferença é que agora o primeiro nível de rotação é $J = \Lambda$, e não mais $J = 0$ como anteriormente.

O acoplamento entre o movimento rotacional da molécula e o movimento orbital dos elétrons, embora muito pequeno, causa o levantamento da degenerescência de todos os estados com $\Lambda \neq 0$. Esta separação é denominada *desdobramento tipo Λ* .

Considerando que não haja rotação na molécula, o campo magnético interno que causa a precessão de S é proporcional a Λ , e a energia magnética de spin nesse campo interno é o produto do próprio campo magnético e do momento magnético de spin que, por sua vez, é proporcional ao número quântico Σ . Desse modo, em uma primeira aproximação a energia eletrônica dos componentes do multipletto pode ser descrita por

$$T_e = T_0 + A\Lambda\Sigma, \quad (2.79)$$

onde T_0 é a componente de energia eletrônica quando desconsidera-se o spin e A é uma constante de interação *spin-órbita*, diferentemente da constante associada ao momento de inércia. A relação (2.79) mostra que os componentes de um multipletto com $\Lambda \neq 0$ são equidistantes.

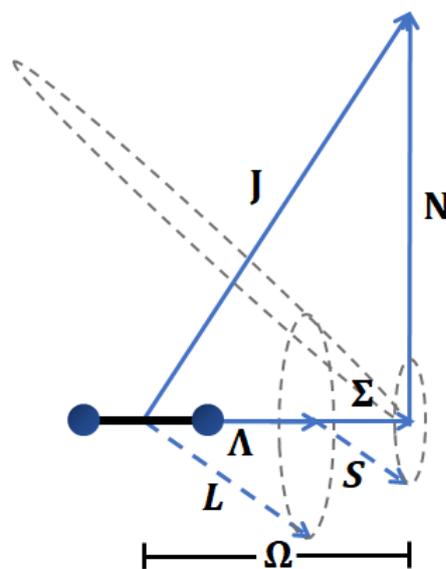
A interação do spin do elétron com o momento angular orbital dos elétrons, denominada acoplamento spin-órbita, faz com que surja uma separação de spin. Se agora

introduzirmos o efeito da rotação sobre essa separação, poderemos distinguir vários casos de acoplamento, os quais foram discutidos pela primeira vez por Hund e são geralmente denominados *casos de acoplamento de Hund*. Nas subseções a seguir serão apresentadas as características dos três casos de acoplamento mais comuns no estudo da física molecular.

2.5.1 Caso (a) de Hund

Neste caso os momentos angulares \mathbf{L} e \mathbf{S} estão fortemente acoplados ao eixo internuclear, de modo que o momento angular total eletrônico $\mathbf{\Omega}$ seja bem definido. Tem-se que $\mathbf{\Omega}$ e o momento angular de rotação nuclear \mathbf{N} dão origem a \mathbf{J} , como foi visto na subseção 2.4.6. 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 distintos.

Figura 5 – Diagrama vetorial para o caso (a) de Hund. Fonte: Figura extraída da Referência (1) e adaptada pela autora.



Como é ilustrado pela Figura 5, o spin total \mathbf{S} se acopla ao momento angular orbital total \mathbf{L} e suas projeções na direção do eixo internuclear se somam, gerando $\mathbf{\Omega}$. O caso (a) de Hund é uma boa aproximação quando a parcela de energia decorrente da interação spin-órbita for bem maior que a parcela relativa à energia rotacional, e costuma ocorrer para $\Lambda \neq 0$, gerando os estados Π, Δ, \dots

Nesse caso, o melhor número quântico é dado por J , e a energia rotacional é então escrita como

$$F_v(J) = B_v[J(J+1) - \Omega^2], \quad (2.80)$$

onde

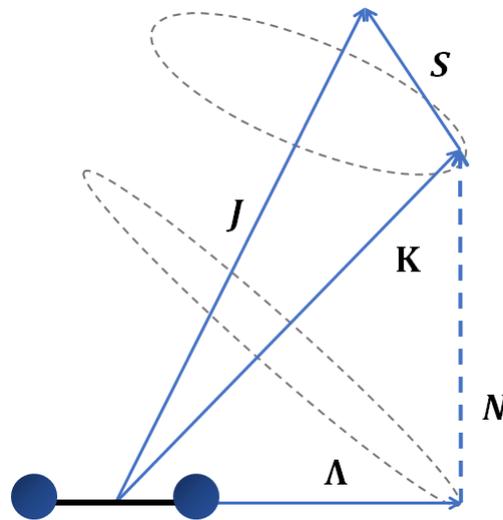
$$J = \Omega, \Omega + 1, \Omega + 2, \dots \quad (2.81)$$

Níveis com $J < \Omega$ não ocorrem.

2.5.2 Caso (b) de Hund

Nesse caso observamos a situação em que a parcela de energia decorrente da interação spin-órbita é bem menor que a parcela relativa à energia rotacional. Quando $\Lambda = 0$ e $S \neq 0$, o vetor de spin \mathbf{S} não se acopla ao eixo internuclear, implicando assim que Ω não seja definido. Como consequência o spin é acoplado ao eixo de rotação da molécula e desse modo, o caso de (a) de Hund não pode ser aplicado. Algumas vezes, particularmente para moléculas leves, mesmo para $\Lambda \neq 0$, \mathbf{S} pode estar fracamente acoplado ao eixo internuclear, de forma que esse fraco (ou nulo) acoplamento de \mathbf{S} ao eixo internuclear seja uma característica do caso (b) de Hund. Tal situação implica quase sempre em estados Σ , e para números atômicos pequenos, frequentemente se aplica a estados Π, Δ, \dots

Figura 6 – Diagrama vetorial para o caso (b) de Hund. Fonte: Figura extraída da Referência (1) e adaptada pela autora.



Aqui o momento angular Λ e N formam uma resultante, a qual é denotada por K , que é o momento angular total sem spin e possui componente na direção do eixo internuclear Λ . O momento angular total J é descrito como sendo a soma de K e S , sendo expresso então como

$$J = K + S, K + S - 1, \dots, |K - S|, \quad (2.82)$$

onde

$$K = \Lambda, \Lambda + 1, \Lambda + 2, \dots \quad (2.83)$$

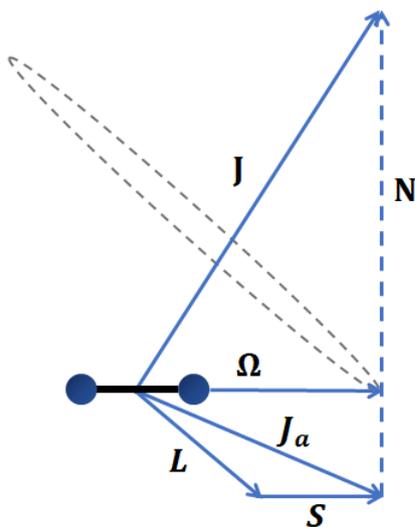
Nesse caso, K será o melhor número quântico. Observa-se que para cada valor de K temos $2S + 1$ componentes de J .

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

2.5.3 Caso (c) de Hund

Em moléculas pesadas temos que o acoplamento entre spin-órbita pode ser mais forte que a interação com o eixo internuclear. Nesse caso Λ e Σ não são definidos e os momentos \mathbf{L} e \mathbf{S} se somam, formando por sua vez o vetor \mathbf{J}_a , que se acopla ao eixo internuclear, gerando assim $\mathbf{\Omega}$. De maneira análoga ao caso (a) de Hund, tem-se que $\mathbf{J} = \mathbf{\Omega} + \mathbf{N}$, onde J é o melhor número quântico. Além disso, J assumirá os mesmos valores do caso (a), sendo a energia rotacional também descrita por esse. Na Figura 7 pode-se observar o diagrama vetorial para o caso (c) de Hund.

Figura 7 – Diagrama vetorial para o caso (c) de Hund. Fonte: Figura extraída da Referência (1) e adaptada pela autora.



2.6 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 esses que são descritos pelas autofunções pertencentes à molécula estudada. Nas subseções a seguir serão apresentadas algumas dessas principais propriedades. Tem-se que as simetrias são realizadas em relação ao hamiltoniano e irão se refletir nas funções de onda.

2.6.1 Simetria Gerade (g) e Ungerade (u)

As simetrias Gerade (g) e Ungerade (u), do alemão *par* e *ímpar*, respectivamente, estão relacionadas à simetria do hamiltoniano 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 das coordenadas, e denominadas ímpares, u , quando ψ_e se torna $-\psi_e$ após tal inversão. Os estados eletrônicos são representados com o subscrito g ou u correspondendo à simetria da molécula.

2.6.2 Simetria de Kronig

Relacionada ao comportamento do hamiltoniano, a simetria de Kronig, também conhecida como paridade de Kronig, está definida unicamente para os estados Σ , isto é, estados com $\Lambda = 0$.

As notações Σ^+ e Σ^- se referem ao sinal que a função de onda eletrônica ψ_e assume após uma reflexão do plano que contém os dois núcleos da molécula. Se ψ_e muda seu sinal após uma reflexão desse plano, o estado é dito ser Σ^- . Para o caso no qual a reflexão deixa a função de onda ψ_e inalterada, este comportamento é então caracterizado pelo estado Σ^+ .

2.6.3 Propriedade Simétrica (s) e Anti-simétrica (a)

Para moléculas homonucleares existe uma simetria adicional, a qual leva em consideração a troca de posição dos núcleos. Denotamos a função de onda total da molécula como simétrica, simbolizada por s , se não existir mudanças no sinal da função de onda ao considerar uma troca de núcleos entre os átomos da molécula, e anti-simétrica, simbolizada por a , caso contrário.

2.6.4 Simetria dos Níveis Rotacionais: Paridade (+) e (-)

Outra importante propriedade de simetria é a paridade de um nível rotacional, o qual é denominado 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).

Uma vez que a função de onda total pode ser escrita na forma

$$\psi = \psi_e \psi_v \psi_r, \quad (2.84)$$

temos que essa simetria depende somente de ψ_r , pois ψ_v e ψ_e não se alteram com relação a essa inversão de coordenadas.

A autofunção rotacional geral, obtida através da equação de onda, pode ser expressa como

$$\psi_r = \Theta_{J(\pm\Lambda)M}(\theta) e^{i(\pm\Lambda)\chi} e^{iM\theta}. \quad (2.85)$$

Se $\Lambda = 0$, teremos a solução simples do rotor rígido, representado pelo harmônico de superfície (1)

$$\psi_r = N_r P_J^{|M|}(\cos\theta) e^{iM\phi}. \quad (2.86)$$

Sendo assim, a função é simétrica ou antissimétrica de acordo com a paridade, par ou ímpar, do número quântico J e cada nível J será designado de maneira intercalada como + e -. Como exemplo, temos que

$$\Sigma^+ \rightarrow i^J |J\rangle = (-1)^J |J\rangle, \quad (2.87)$$

e

$$\Sigma^- \rightarrow i^J |J\rangle = (-1)^{J+1} |J\rangle. \quad (2.88)$$

Tem-se que para um estado Σ^+ , os níveis rotacionais de número J par são classificados como + enquanto os níveis com J ímpar são definidos como -. Para um estado Σ^- temos que essa classificação se inverte.

Por outro lado, os estados eletrônicos com $\Lambda \neq 0$ possuem duas soluções linearmente independentes, dadas por

$$\psi_r^+ = \Theta_{J\Lambda M}(\theta) e^{i\Lambda\chi} e^{iM\theta} + \Theta_{J(-\Lambda)M}(\theta) e^{-i\Lambda\chi} e^{iM\theta}, \quad (2.89)$$

e

$$\psi_r^- = \Theta_{J\Lambda M}(\theta) e^{i\Lambda\chi} e^{iM\theta} - \Theta_{J(-\Lambda)M}(\theta) e^{-i\Lambda\chi} e^{iM\theta}, \quad (2.90)$$

sendo então duplamente degenerados, com duas possíveis orientações de Λ no eixo internuclear. Nesse caso, as autofunções ψ_r^+ e ψ_r^- nos darão um subnível $+$ e o outro $-$ para cada nível J , respectivamente.

2.6.5 Paridade (e) e (f)

Os níveis de energia rotacional de moléculas diatômicas e poliatômicas lineares costumam ocorrer em pares próximos em energia, de paridades opostas, devido o *desdobramento* Λ .

Kopp e Hougen (39) introduziram em 1967 um esquema para rotular os níveis de moléculas com número ímpar de elétrons e , portanto, com valores de J semi-inteiros, usando assim a classificação e e f . Desse modo, temos que

- níveis com paridade $+(-1)^{J-\frac{1}{2}}$ são níveis e

e

- níveis com paridade $-(-1)^{J-\frac{1}{2}}$ são níveis f ,

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

Em 1975 Brown *et. al.* (40) estenderam essa nomenclatura para moléculas com número par de elétrons e , portanto, com valores de J inteiros, dando então origem à classificação

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

e

- níveis com paridade $-(-1)^J$ são níveis f .

Desse modo, os níveis e e f se transformam da mesma forma que os níveis rotacionais dos estados Σ^+ e Σ^- .

2.7 Regras Gerais de Seleção

As regras de seleção determinam as transições possíveis de níveis e subníveis eletrônicos. Conhecendo as regras de seleção pertencentes a cada caso estudado, os números quânticos e propriedades de simetria dos vários níveis de energia de uma molécula podem ser determinados a partir da observação das bandas dos espectros. Contudo, devemos

distinguir entre regras de seleção que se mantêm, de modo geral, independente do caso de acoplamento em que o estado eletrônico considerado pertença e aquelas que são apenas para um determinado caso de acoplamento. Nas subseções a seguir serão apresentadas as regras gerais de seleção, onde todas levam em consideração uma transição dipolar elétrica.

2.7.1 Regra de Seleção do Número Quântico de Momento Angular Total J

A regra de seleção para o momento angular total J é dada por

$$\Delta J = 0, \pm 1; \quad J = 0 \not\leftrightarrow J = 0 \quad (2.91)$$

onde $\Delta J = J' - J''$ corresponde a diferença entre o valor de J do estado superior e inferior e o símbolo $\not\leftrightarrow$ representa uma transição proibida.

A regra de seleção dada pela expressão 2.91 é usada para identificar as diferentes ramas de um espectro. Desse modo, temos que uma transição com $\Delta J = -1$ corresponde à rama P , enquanto $\Delta J = 0$ representa a rama Q e $\Delta J = +1$ denomina uma rama R .

2.7.2 Regra de Seleção para Paridade (+) e (-)

Para a paridade (+) e (-) de uma molécula, temos que a regra de seleção é dada por

$$+ \leftrightarrow -, \quad + \not\leftrightarrow +, \quad - \not\leftrightarrow -. \quad (2.92)$$

2.7.3 Regra de Seleção para Paridade (e) e (f)

Neste caso, temos as regras de seleção são dadas por

$$\Delta J = 0 : \quad e \leftrightarrow f, \quad (2.93)$$

e

$$\Delta J = \pm 1 : \quad e \leftrightarrow e, \quad f \leftrightarrow f. \quad (2.94)$$

2.7.4 Regra de Seleção para Moléculas Homonucleares

Neste caso temos que os termos simétricos combinam apenas com aqueles de mesma simetria, isto é,

$$s \leftrightarrow s, \quad a \leftrightarrow a, \quad s \not\leftrightarrow a. \quad (2.95)$$

Para simetria *gerade* e *ungerade*, temos que a regra é dada através de

$$g \leftrightarrow u, \quad g \not\leftrightarrow u, \quad u \not\leftrightarrow u. \quad (2.96)$$

Como exemplo temos que um estado Σ_g pode combinar com um estado Σ_u , mas não com um estado Σ_g .

2.7.5 Regra de Seleção para Paridade de Kronig

Nesse caso, temos como regra de seleção

$$\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+, \quad \Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-, \quad \Sigma^+ \not\leftrightarrow \Sigma^-. \quad (2.97)$$

2.7.6 Regras de Seleção Válidas para os Casos (a) e (b) de Hund

Temos que nos casos (a) e (b) de Hund o número quântico Λ é definido e tem como regra de seleção

$$\Lambda = 0, \pm 1. \quad (2.98)$$

Isso significa que as transições só podem ocorrer como se segue, com

$$\Sigma - \Sigma, \Sigma - \Pi, \Pi - \Pi, \Pi - \Delta, \dots \quad (2.99)$$

O spin resultante S possui como regra de seleção

$$\Delta S = 0, \quad (2.100)$$

o que significa que somente estados de mesma multiplicidade se combinam.

2.7.7 Regras de Seleção Válidas somente para o Caso (a) de Hund

O número quântico Σ da componente de spin no eixo intranuclear é definido e possui como regra

$$\Delta \Sigma = 0. \quad (2.101)$$

Isso significa que em uma transição eletrônica a componente do spin ao longo do eixo intranuclear não se altera.

O número quântico Ω do momento angular eletrônico total possui como regra

$$\Delta\Omega = 0, \pm 1, \quad (2.102)$$

a qual não impõe restrição quanto a seleção no caso (a).

2.7.8 Regras de Seleção Válidas somente para o Caso (b) de Hund

O número quântico K de momento angular é definido e possui como regra de seleção

$$\Delta K = 0, \pm 1, \quad (2.103)$$

com a restrição de que $\Delta K = 0$ é proibido para transições $\Sigma - \Sigma$.

2.8 Notação de um Estado Eletrônico

A notação utilizada na literatura para representar 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. O valor de Ω é colocado como subscrito à direita do símbolo do estado. Para molécula homonucleares, adiciona-se a simetria gerade ou ungerade, enquanto que no caso de termos $\Lambda = 0$, acrescentamos a paridade de Kronig. A expressão a seguir indica como um estado eletrônico é denotado, podendo o mesmo ser escrito como

$$^{2S+1}\Lambda_{\Omega}|_{g,u}^{\pm}. \quad (2.104)$$

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

Para exemplificar a notação mencionada, consideremos o caso em que temos uma molécula homonuclear, cujo estado possui $\Lambda = 0$, $S = \frac{1}{2}$, paridade de Kronig $+$, simetria gerade e trata-se do primeiro estado excitado em energia. Sendo assim, teremos que o estado eletrônico é representado por $A^2\Sigma_g^+$.

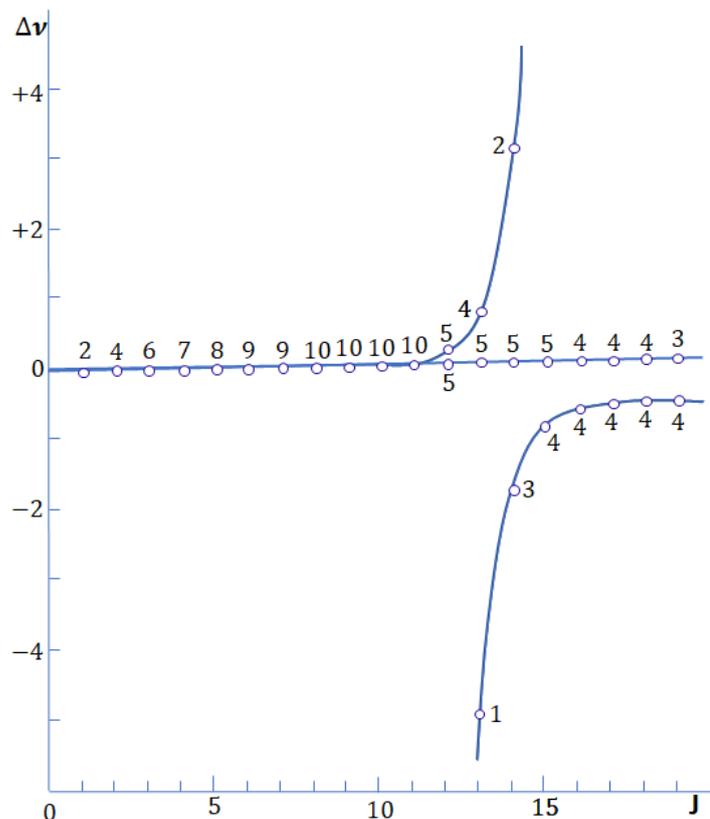
2.9 Perturbações

As perturbações dos estados eletrônicos em um espectro molecular se manifestam por meio de irregularidades na evolução da energia rotacional, podendo ocorrer simulta-

neamente a essas o deslocamento e enfraquecimento da intensidade das linhas espectrais (41). Quando as perturbações aparecem para sucessivos valores de J , estes geralmente apresentam um comportamento ressonante, de modo que o desvio do percurso normal aumente rapidamente até um valor de J máximo e então diminua novamente a zero. Esse padrão pode ser visto através da Figura 8, que traz a representação gráfica das perturbações encontradas na rama P da transição ${}^2\Sigma - {}^2\Sigma$ da banda $\lambda 3921 \text{ \AA}$ da molécula de CN. Nesta imagem é mostrado que o desvio $\Delta\nu$ (em cm^{-1}) das linhas espectrais em função do número quântico rotacional aumenta rapidamente até $J = 12$ e a partir de então, com uma mudança de sinal, começa a decrescer.

Caso exista uma perturbação para um dado valor de J' ou J'' , as raias $R(J' - 1)$ e $P(J' + 1)$, ou $R(J'' - 1)$ e $P(J'' + 1)$, respectivamente, terão o mesmo deslocamento se comparadas a suas posições quando não há o efeito da perturbação e apresentarão a mesma magnitude e intensidade. Além disso, a perturbação também estará presente em outras bandas que possuírem o mesmo nível vibracional perturbado, podendo ser este o superior ou inferior.

Figura 8 – Representação gráfica das perturbações encontradas na rama P da transição ${}^2\Sigma - {}^2\Sigma$ da banda $\lambda 3921 \text{ \AA}$ da molécula de CN. Os números na curva representam as intensidades estimadas das respectivas linhas espectrais. Fonte: Figura extraída da Referência (1) e adaptada pela autora.



Tem-se que a perturbação resulta da interação entre dois estados eletrônicos vizinhos e que possuem valores de energia próximos. As regras de seleção que governam as perturbações podem ser resumidas como se segue:

- (1) Ambos os estados devem ter o mesmo momento angular total J , isto é, $\Delta J = 0$.
- (2) Ambos os estados devem ter a mesma multiplicidade, isto é, $\Delta S = 0$.
- (3) Os valores de Λ dos dois estados podem diferir somente por 0 ou ± 1 , de modo que tenhamos $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$.
- (4) Ambos os estados devem ter a mesma simetria, isto é, positivos ou negativos.
- (5) Para moléculas homonucleares, os estados devem ter a mesma simetria quando ocorre a troca dos núcleos, isto é, $s \not\leftrightarrow a$.

Se dois estados com energias E_1 e E_2 e funções de onda ortogonais Ψ_1 e Ψ_2 , respectivamente, interagem, eles se perturbam mutuamente. As funções de onda perturbadas χ_a e χ_b que resultam de tal interação podem ser escritas em termos de uma combinação linear como se segue:

$$\chi_a = C_{11}\Psi_1 + C_{12}\Psi_2, \quad (2.105)$$

$$\chi_b = C_{21}\Psi_1 + C_{22}\Psi_2. \quad (2.106)$$

As energias dos níveis perturbados são obtidas por meio da solução da equação matricial

$$\begin{vmatrix} E_1 - \alpha & W_{12} \\ W_{21} & E_2 - \alpha \end{vmatrix} = 0, \quad (2.107)$$

onde W_{12} é o elemento de perturbação da matriz e pode ser dado por

$$W_{12} = \int \Psi_1^* W \Psi_2 d\tau, \quad (2.108)$$

sendo $W_{12} = W_{21}^*$. As soluções da equação 2.107 são

$$\alpha = \frac{1}{2}(E_1 + E_2) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(E_1 - E_2)^2 + 4W_{12}^2}. \quad (2.109)$$

No ponto de cruzamento, temos que $E_1 = E_2$ e $\alpha = E_1 \pm W_{12}$. A distância entre os dois níveis perturbados é então igual a $2W_{12}$. As energias E_1 e E_2 são dadas, respectivamente, por

$$E_1 = T_1 + B_1J(J+1) - D_1J^2(J+1)^2 + \dots, \quad (2.110)$$

$$E_2 = T_2 + B_2 J(J+1) - D_2 J^2(J+1)^2 + \dots \quad (2.111)$$

2.10 O Método RKR

O método Rydberg (28, 29)- Klein (30)- Rees (31), comumente abreviado pela sigla RKR, consiste em um método para calcular a energia potencial e sua variação em relação à distância internuclear de um estado eletrônico. Este método é baseado em princípios semi-clássicos e fornece os valores de energia e os pontos extremos da curva de energia potencial a partir dos parâmetros rotacionais $B(v)$ e vibracionais $G(v)$ obtidos por uma redução dos números de onda através do método de Dunham¹.

O presente método teve suas origens na condição semi-clássica de quantização de Bohr-Sommerfeld para uma partícula de massa μ sob a ação de um potencial efetivo unidimensional $U(r)$, dado por

$$U(r) = U_0(r) + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} J(J+1), \quad (2.112)$$

onde o primeiro termo à direita da expressão (2.112) representa o potencial efetivo para uma molécula diatômica sem rotação enquanto o segundo representa a energia rotacional. Assumindo uma função do tipo

$$A(E, J) = \frac{\sqrt{2\mu\pi}}{2\hbar} \int_{r_1}^{r_2} dr [E - U(r)]^{1/2}, \quad (2.113)$$

podemos verificar que esta função possui algumas propriedades tais como

$$\frac{\partial A}{\partial E} = \frac{\sqrt{2\mu\pi}}{2\hbar} \int_{r_1}^{r_2} dr = \frac{\sqrt{2\mu\pi}}{2\hbar} (r_2 - r_1) \quad (2.114)$$

e

$$\frac{\partial A}{\partial J} = \frac{\hbar\pi}{\sqrt{2\mu}} \int_{r_1}^{r_2} \left[\frac{-(2J+1)}{r^2} \right] dr = \frac{(2J+1)\hbar\pi}{\sqrt{2\mu}} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right). \quad (2.115)$$

Desse modo, podemos determinar os pontos de retorno clássicos do potencial associados a um determinado nível de energia da molécula por meio do conhecimento das derivadas da função $A(E, J)$. No entanto, precisamos conhecer primeiramente o potencial $U(r)$, o qual

¹ Ver detalhes no Apêndice A

a priori não é conhecido. Para contornarmos este problema, faremos uso das integrais de Euler de primeira ordem,

$$\int_a^b \left(\frac{x-a}{b-x} \right)^{1/2} dx = \int_a^b \left(\frac{b-x}{x-a} \right)^{1/2} dx = \frac{\pi}{2}(b-a), \quad (2.116)$$

de modo a podermos reescrever a função $A(E, J)$ como

$$\begin{aligned} A(E, J) &= \frac{\sqrt{2\mu}}{\hbar} \int_{r_1}^{r_2} \int_{E_{min}}^E dr dE' \frac{(E-E')^{1/2}}{(E'-U(r))^{1/2}} \\ &= \int_{E_{min}}^E dE' \left[\frac{\sqrt{2\mu}}{\hbar} \int_{r_1}^{r_2} dr (E'-U(r))^{-1/2} \right] (E-E')^{1/2} \end{aligned} \quad (2.117)$$

e assim obtermos

$$A(E, J) = 2 \int_{E_{min}}^E dE' \frac{\partial}{\partial E'} \left[\frac{\sqrt{2\mu}}{\hbar} \int_{r_1}^{r_2} dr (E'-U(r))^{-1/2} \right] (E-E')^{1/2}. \quad (2.118)$$

Assumindo que a variável E' representa a energia do sistema e observando que a expressão entre colchetes tem o seu valor definido pela regra de quantização de Bohr-Sommerfeld, a função $A(E, J)$ passa ser dada por

$$A(E, J) = 2\pi \int_{E_{min}}^E dE' \frac{\partial(v+1/2)}{\partial E'} (E-E'(v, J))^{1/2} = 2\pi \int_0^{v(E)} dv (E-E'(v, J))^{1/2}, \quad (2.119)$$

onde a expressão da energia em função dos números quânticos vibracional e rotacional é conhecida, podendo ser dada, por exemplo, pela expansão de Dunham para os níveis de energia de um dado estado eletrônico. Para isso, basta determinarmos quais os melhores parâmetros de Dunham para estarmos ajustando tal expressão.

Uma vez que conhecemos uma forma de determinar a função $A(E, J)$ a partir de uma expressão para a energia em função dos números quânticos, podemos determinar os pontos de retorno clássicos fazendo uso das derivadas da função $A(E, J)$ dadas pelas equações (2.114) e (2.115). Como estamos interessados na construção da curva de energia potencial, tomaremos $J = 0$. Resolvendo o sistema formado por estas duas equações, temos então que

$$r_{1,2} = \left(f^2 + \frac{f}{g} \right)^{1/2} \mp f, \quad (2.120)$$

onde tomamos as soluções positivas do sistema devido as restrições impostas à distância internuclear. Aqui f e g são funções positivas dadas por

$$f = \lim_{J \rightarrow 0} \left(\frac{\hbar}{\sqrt{2\mu\pi}} \frac{\partial A(E, J)}{\partial E} \right) \quad (2.121)$$

e

$$g = \lim_{J \rightarrow 0} \left(\frac{-1}{\hbar\pi} \sqrt{\frac{\mu}{2}} \frac{\partial A(E, J)}{\partial J} \right). \quad (2.122)$$

2.11 O Método IPA

O método IPA (abreviação do termo em inglês *Inverted Perturbation Analysis*) (26, 27), diferentemente do método RKR, é um método puramente quântico onde a teoria de perturbação em primeira ordem é utilizada como correção das curvas de potencial. Partindo de um potencial aproximado, encontrado neste caso através do método RKR, e conhecendo-se a correção da energia, calcula-se um novo potencial perturbado.

Tomando a equação de Schödinger radial não perturbada, temos que o Hamiltoniano de uma molécula diatômica é dado por

$$H_0 \psi_{vJ}^0(r) = E_{vJ}^0 \psi_{vJ}^0(r). \quad (2.123)$$

Assumindo uma perturbação no potencial, podemos então reescrever a equação (2.123) como

$$(H^0 + \Delta U_0(r)) \psi_{vJ}(r) = E_{vJ} \psi_{vJ}(r), \quad (2.124)$$

onde a correção de primeira ordem é dada por

$$\Delta E_{vJ} = \langle \psi_{vJ}^0(r) | \Delta U_0(r) | \psi_{vJ}^0(r) \rangle. \quad (2.125)$$

Ao contrário da teoria de perturbação comum a qual é aplicada neste tipo de problema, não estamos interessados em calcular as correções nos níveis de energia do sistema, e sim em determinar a correção perturbativa do potencial sobre o sistema, ou seja, $\Delta U_0(r)$, invertendo a abordagem perturbativa, já que determinamos

$$\Delta E_{vJ} = E_{vJ} - E_{vJ}^0, \quad (2.126)$$

onde E_{vJ} é o valor experimental e E_{vJ}^0 é o autovalor calculado da equação radial de Schödinger. De posse da correção ΔE_{vJ} , desenvolvemos a correção da energia potencial

ΔU_0 em termos de uma série de funções $f_i(r)$ conhecida (como por exemplo em polinômios de Legendre $P_i(x)$)

$$\Delta U_0(r) = \sum_i c_i f_i(r), \quad (2.127)$$

de modo que a correção perturbativa de primeira ordem na energia seja dada por

$$\Delta E_{vJ} = \sum_i c_i \langle \psi_{vJ}^0(r) | f_i(r) | \psi_{vJ}^0(r) \rangle. \quad (2.128)$$

Com a necessidade de truncamento da série e demais aproximações, o sistema não pode ser satisfeito de maneira exata. Porém, com a ajuda do método de mínimos quadrados, pode-se procurar os melhores coeficientes possíveis. De posse do novo potencial $U_0(r)$, pode-se então repetir o processo e assim, de forma iterativa, aprimorar o potencial até que o cálculo convirja.

2.12 O Princípio de Franck-Condon

Uma transição eletrônica implica em uma modificação na distribuição de cargas elétricas da molécula e como consequência temos uma variação no movimento vibracional dos núcleos. O princípio de Franck-Condon (42, 43) descreve formalmente este fenômeno e, de um modo geral, pode ser escrito como: *A intensidade de uma transição vibrônica depende do quadrado da integral de entrosamento entre as funções de onda dos estados vibracionais envolvidos e do quadrado do momento de transição eletrônica, $\mu_{e'e''}$, na suposição de que esse varie pouco com a distância internuclear (44).*

A intensidade de uma transição entre dois estados eletrônicos depende do valor do momento de dipolo $\langle e'v' | \mu | e''v'' \rangle$, onde $|e'v'\rangle$ representa a autofunção do nível vibracional do estado superior, $|e''v''\rangle$ representa a autofunção do nível vibracional do estado inferior, e μ o momento dipolar da molécula. Em uma molécula o valor do momento de dipolo está relacionado com as posições r_i e às posições R_j das cargas eZ_j dos núcleos, de modo que podemos escrever o momento de dipolo total como

$$\mu = -e \sum_i r_i + e \sum_j Z_j R_j = \mu_e + \mu_N. \quad (2.129)$$

A função de onda correspondente ao estado $|ev\rangle$ é dada pela 2.4 onde r e R representam, respectivamente, as coordenadas eletrônicas e nucleares. É necessário lembrar que a função de onda puramente eletrônica $\Psi_e(r, R)$ depende parametricamente de R . O

momento de dipolo da transição pode ser calculado substituindo μ e $|e'v\rangle$ pelas expressões explícitas abaixo:

$$\begin{aligned} \langle e'v' | \mu | e''v'' \rangle &= \int \Psi_{e'}^*(r, R) \Psi_{n'}^*(R) (\mu_e + \mu_N) \Psi_{e''}(r, R) \Psi_{n''}(R) d\tau_e d\tau_N \\ &= \int \Psi_{n'}^*(R) \left[\int \Psi_{e'}^*(r, R) \mu_e \Psi_{e''}(r, R) d\tau_e \right] \Psi_{n''}(R) d\tau_N \\ &\quad + \int \Psi_{n'}^*(R) \left[\int \Psi_{e'}^*(r, R) \mu_N \Psi_{e''}(r, R) d\tau_e \right] \Psi_{n''}(R) d\tau_N. \end{aligned} \quad (2.130)$$

Considerando que μ_N não depende das coordenadas eletrônicas, temos que o segundo termo da equação 2.130 pode ser escrito na forma

$$\begin{aligned} &\int \Psi_{n'}^*(R) \left[\int \Psi_{e'}^*(r, R) \mu_N \Psi_{e''}(r, R) d\tau_e \right] \Psi_{n''}(R) d\tau_N \\ &= \int \Psi_{n'}^*(R) \mu_N \left[\int \Psi_{e'}^*(r, R) \Psi_{e''}(r, R) d\tau_e \right] \Psi_{n''}(R) d\tau_N. \end{aligned} \quad (2.131)$$

Uma vez que as funções são ortogonais, temos que a integral dada por 2.131 é nula de modo que passamos então a ter

$$\langle e'v' | \mu | e''v'' \rangle = \int \Psi_{n'}^*(R) \Psi_{n''}(R) d\tau_N \int \Psi_{e'}^*(r, R) \mu_e \Psi_{e''}(r, R) d\tau_e \quad (2.132)$$

A segunda integral da equação 2.132 representa o momento de transição eletrônica $\mu_{e'e''}$ (seu quadrado é proporcional à probabilidade de transição eletrônica). Como as funções de onda eletrônicas dependem parametricamente da distância internuclear R , temos que $\mu_{e'e''}$ possuirá também dependência de R . A aproximação de Franck-Condon baseia-se na suposição de que a variação de $\mu_{e'e''}$ ocorre de forma lenta em relação à variação de R . Consequentemente tem-se que o valor de $\mu_{e'e''}$ pode ser substituído por uma constante $\bar{\mu}_{e'e''}$. Assim, temos que o momento dipolar de transição total é dado por

$$\langle e'v' | \mu | e''v'' \rangle = \bar{\mu}_{e'e''} \int \Psi_{n'}^*(R) \Psi_{n''}(R) d\tau_N = \bar{\mu}_{e'e''} S_{v'v''}, \quad (2.133)$$

onde $S_{v'v''}$ é a integral entre as funções de onda dos dois níveis vibracionais envolvidos na transição. A intensidade luminosa da transição é proporcional ao quadrado do momento dipolar, isto é,

$$I \approx \mu_{e'e''}^2 S_{v'v''}^2, \quad (2.134)$$

onde $S_{v'v''}^2$ é denominado fator de Franck-Condon para os níveis vibracionais cujos números quânticos vibracionais correspondentes são v' e v'' .

3 Técnicas Experimentais

Neste capítulo buscamos apresentar os detalhes dos equipamentos e técnicas experimentais utilizados para a obtenção dos espectros de emissão das moléculas de $^{14}\text{N}_2$, $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ e $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$. Nos dedicamos em descrever na Seção 3.1 a técnica de Espectroscopia por Transformada de Fourier, método utilizado na presente tese para o registro dos espectros. Em seguida, analisamos na Seção 3.2 as propriedades mais relevantes de uma descarga elétrica em um meio gasoso as quais serviram de suporte para a parte experimental deste trabalho. Por fim, na Seção 3.3 abordamos a sistemática de registro dos espectros.

3.1 Espectroscopia por Transformada de Fourier

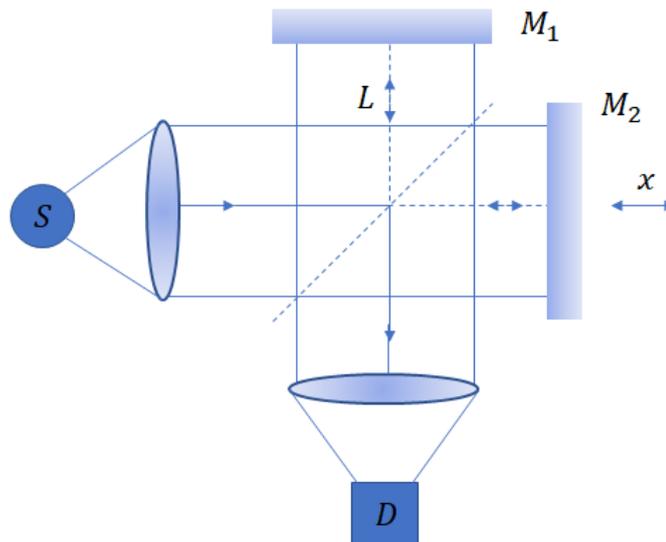
A ciência da interferometria por transformada de Fourier teve origem em 1880 (45) a partir do desenvolvimento do interferômetro de duplo feixe realizado por Albert A. Michelson (46). Em 1887, utilizando o presente instrumento, Michelson e Edward W. Morley apresentaram ao mundo um experimento sobre o movimento relativo da Terra e do éter luminoso (47), o qual era um dos assuntos mais discutidos pela comunidade científica da época e veio se tornar conhecido como sendo o famoso experimento de Michelson-Morley.

No entanto, foi somente na segunda metade do século XX que o interferômetro passou a ser utilizado no desenvolvimento de espectrômetros, possibilitando assim uma maior resolução dos espectros uma vez que até então os equipamentos utilizados em experiências de espectroscopia óptica eram baseados em princípios dispersivos, os quais faziam uso de prismas, redes de difração e fendas. A partir da década de 1960 observou-se uma mudança no desenvolvimento dos espectrômetros devido a J. Connes (48) e P. Jacquinot (49), onde a partir deste ponto os mesmos começaram a ser progressivamente substituídos por equipamentos baseados em princípios interferométricos, propiciando o ressurgimento do interferômetro de Michelson, tendência essa que foi consolidada na década de 1980. Desde então os progressos em relação a esta técnica foram tantos que atualmente a Espectroscopia por Transformada de Fourier, também denominada por FTS (da sigla em inglês *Fourier Transform Spectroscopy*), é amplamente utilizada no meio científico, principalmente nas regiões do infravermelho e visível. Atualmente o Espectrômetro de Fourier, como é comumente chamado, pode ser compreendido como um interferômetro de Michelson avançado.

3.1.1 Princípios da Espectroscopia de Fourier

A Figura 9 apresenta o esquema experimental de um interferômetro de Michelson, o qual é composto por uma fonte laser S , um detector D , dois espelhos planos, sendo um fixo, M_1 , e o outro móvel, M_2 , onde este último possui um deslocamento x .

Figura 9 – Representação de um interferômetro de Michelson, onde S representa a fonte, D o detector, M_1 o espelho fixo, M_2 o espelho móvel e x o deslocamento do espelho móvel. Fonte: Figura extraída da Referência (50) e adaptada pela autora.



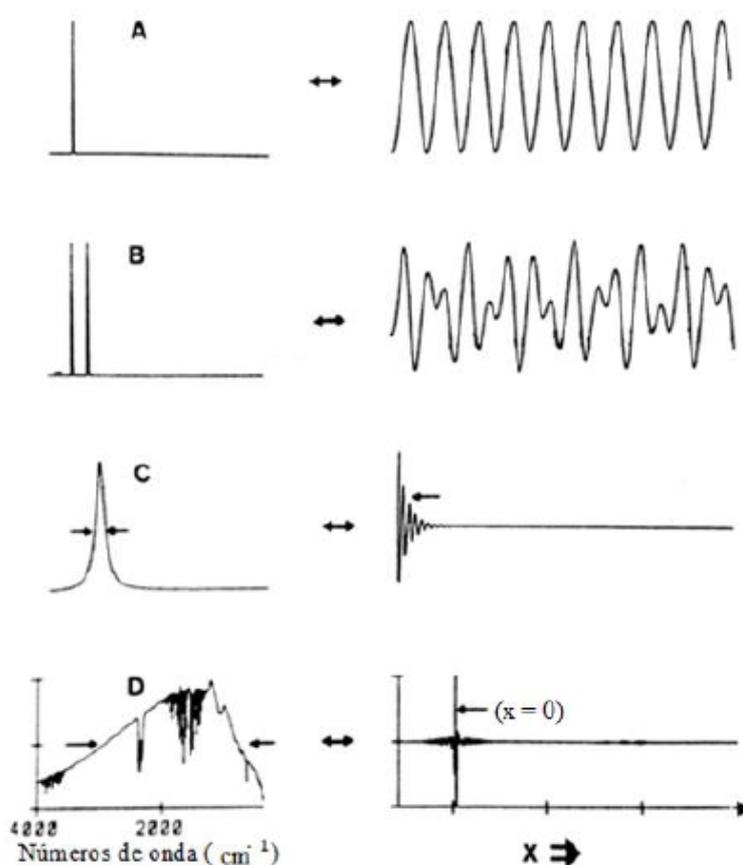
Neste sistema um feixe de luz proveniente de uma fonte externa S , cuja intensidade inicial é dada por I_0 , é direcionado a um divisor de feixes (beam splitter), onde é idealmente dividido em duas parcelas de energia aproximadamente iguais, transmitindo 50% da radiação incidente e refletindo os 50% restantes. A fração do feixe refletido (A) é direcionada ao espelho fixo M_1 e atinge o mesmo após percorrer uma distância L , onde sofre reflexão e alcança novamente o beam splitter após ter percorrido o percurso de comprimento total igual a $2L$. De modo semelhante, a fração da radiação transmitida (B) é direcionada ao espelho M_2 . No entanto, uma vez que M_2 não está fixo, este último pode se mover tanto para esquerda quanto para direita, deslocando-se por uma distância x , de modo que o caminho óptico total percorrido por esta parte do feixe seja dado por $2(L + x)$. Quando os feixes A e B são recombinados no beam splitter, os mesmos apresentam uma diferença de caminho óptico de $2x$, isto é, os feixes parciais estão espacialmente coerentes e irão interferir quando se reencontrarem. Assim, dependendo da posição do espelho móvel em relação ao espelho fixo, interferências construtivas e destrutivas irão ocorrer. Se a posição do espelho móvel é tal que o feixe B percorre a mesma distância que o feixe A antes de chegar no detector, temos que

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

onde $n = 0, 1, 2, \dots$ e os dois feixes estão em fase, ocorrendo desse modo interferência construtiva e, neste caso, a energia que chega até o detector será máxima. Por outro lado, se a posição do espelho móvel for tal que o caminho percorrido pelo feixe B é diferente daquele do feixe A por $(n + 1)\lambda/2$ (50), então os dois feixes estarão defasados em 90° , cancelando assim um ao outro. Nesse caso, a energia que chegará ao detector será mínima.

O feixe recombinado deixa então o interferômetro e atravessa o compartimento contendo a amostra, sendo em seguida focalizado no detector D . Este processo se dá para o caso de espectros de absorção. No caso de espectros de emissão, como os estudados na presente tese, a luz da fonte S é proveniente da radiação emitida pelo gás a ser estudado e é direcionada diretamente para o detector. A quantidade medida por esse último é a intensidade $I(x)$ do feixe recombinado em função do deslocamento x do espelho móvel, gerando um gráfico o qual é denominado interferograma. O padrão de interferência como é visto pelo detector é mostrado na Figura 10.

Figura 10 – Exemplos de espectros (à esquerda) e de seus respectivos interferogramas (à direita). A) Uma linha monocromática. B) Duas linhas monocromáticas. C) Linha de Lorentz. D) Espectro de banda larga de uma fonte policromática. Fonte: Figura extraída da Referência (50).



A intensidade da radiação que chega ao detector, $I(x)$, varia como uma função

coseno em função do deslocamento x do espelho móvel, de modo a termos

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

onde introduzimos os termos ν e $S(\nu)$, sendo o primeiro o número de onda, o qual é dado por $\nu = 1/\lambda$ (com λ representando o comprimento de onda) e o segundo a intensidade da linha monocromática localizada no número de onda ν .

A aquisição dos dados produz, como foi visto, um interferograma digitalizado o qual deve ser convertido em um espectro por meio da Transformada de Fourier (FT). A FT determina as componentes da frequência que compõem uma forma de onda contínua. No entanto, se o interferograma for dado por N pontos discretos, equidistantes, deve-se então utilizar a versão discreta da transformada, dada por

$$S(k\Delta\nu) = \sum_{n=0}^{N-1} I(n\Delta x)\exp(2n\pi ik/N), \quad (3.3)$$

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

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

A Transformada Discreta de Fourier expressa uma dada função como uma soma de funções seno e cosseno. A nova função resultante $S(k\Delta\nu)$ consiste então de coeficientes, denominados coeficientes de Fourier, necessários para tal desenvolvimento. Alternativamente, se o conjunto $S(k\Delta\nu)$ dos coeficientes de Fourier é conhecido, pode-se facilmente construir o interferograma $I(n\Delta x)$ combinando todos os senos e cossenos multiplicados por seus coeficientes $S(k\Delta\nu)$ e dividindo toda a soma pelo número de pontos N . Este processo é denominado Transformada de Fourier Discreta Inversa, sendo escrito como

$$I(n\Delta x) = \frac{1}{N} \sum_{k=0}^{N-1} S(k\Delta\nu)\exp(-2n\pi ik/N). \quad (3.5)$$

Analisando a equação 3.5 tem-se que para $n = 0$ a exponencial da presente expressão é equivalente a um. Nesse caso, essa expressão indica que a intensidade $I(0)$, medida no centro da parte mais intensa do interferograma, é equivalente à soma de todas as N intensidades espectrais divididas por N . Isso equivale dizer que a altura no centro da parte mais intensa do interferograma é a média de todas as intensidades espectrais.

É fácil visualizar o funcionamento da Transformada de Fourier Discreta Inversa 3.5 quando são analisados os casos de espectros simples com uma ou duas linhas monocromáticas, como ilustrado pelas duas primeiras imagens da Figura 10. No entanto, em geral os

casos experimentalmente analisados não costumam ter uma solução analítica, sendo então somente calculados numericamente. Com o tratamento numérico adequado é possível obter o espectro final com intensidades e números de onda bem definidos para a substância estudada. No entanto, em alguns casos as linhas do espectro final apresentam máximos secundários que podem perturbar todo o espectro. Para eliminar esses máximos secundários faz-se então uso de um tratamento numérico denominado apodização (proveniente da palavra grega *apodos*, que significa sem pés), que consiste em multiplicar o interferograma obtido por uma função na qual sua transformada de Fourier possua máximos secundários fracos ou nulos (45).

Mesmo não sendo possível prever a forma precisa de um espectro a partir de seu interferograma sem o auxílio de uma ferramenta computacional, existem duas regras simples de tratamento que ajudam a prever algumas características de correspondências entre o interferograma $I(n\Delta x)$ e o espectro $S(k\Delta\nu)$. A primeira regra geral qualitativa se refere à largura da linha espectral finita com relação ao amortecimento no interferograma: quanto mais larga a linha espectral, mais acentuado é o amortecimento do interferograma. Essa regra pode ser verificada na terceira imagem da Figura 10. A segunda regra pode ser verificada comparando-se as larguras à meia-altura $I(n\Delta x)$ e $S(k\Delta\nu)$: as larguras à meia-altura de uma função e de sua transformada de Fourier são inversamente proporcionais. Essa regra explica o motivo pelo qual o interferograma da última imagem referente à Figura 10, devido a uma fonte de banda larga, apresenta um pico muito acentuado em torno de $x = 0$ (diferença de caminho óptico nula), enquanto que o restante do interferograma, que contém a maior parte da informação útil, têm uma amplitude muito baixa.

Na Figura 11 é apresentado o espectrômetro de Fourier Bruker de Alta Resolução IFS 25HR, capaz de operar do ultravioleta próximo (200 nm) até o infravermelho longínquo (15 μm) situado no Laboratório de Espectroscopia e Laser (LEL)¹ do Departamento de Física da Universidade Federal Fluminense, o qual foi utilizado na presente tese para efetuar os registros dos espectros das moléculas de $^{14}\text{N}_2$, $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ e $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$. Por outro lado, a Figura 12 ilustra o esquema geral de funcionamento assim como os compartimentos que compõem o espectrômetro mencionado. Em (a) temos a entrada do feixe de luz proveniente da fonte a ser analisada; em (b) encontra-se a câmara contendo o sistema de espelhos que levam o feixe até a separatriz; em (c) temos o local onde ocorre a divisão do feixe; (d) representa o espelho móvel o qual pode se deslocar por todo o comprimento da câmara, possuindo esta aproximadamente 1 m; (e) ilustra o segundo sistema de espelhos que leva para os detectores o feixe recombinado após ter ocorrido a interferência; (f) nos dá o local onde se situa uma lâmpada para fazer o alinhamento do interferômetro; (g) é o local onde se situa a amostra a ser estudada quando efetuam-se espectros de absorção, pois é nesta câmara que ocorrerá a absorção; (h) é a câmara onde se situam os detectores.

¹ <http://www.lel.uff.br/>

Figura 11 – Espectrômetro Interferométrico por Transformada de Fourier IFS 25HR Bruker utilizado no registro dos espectros da presente tese.

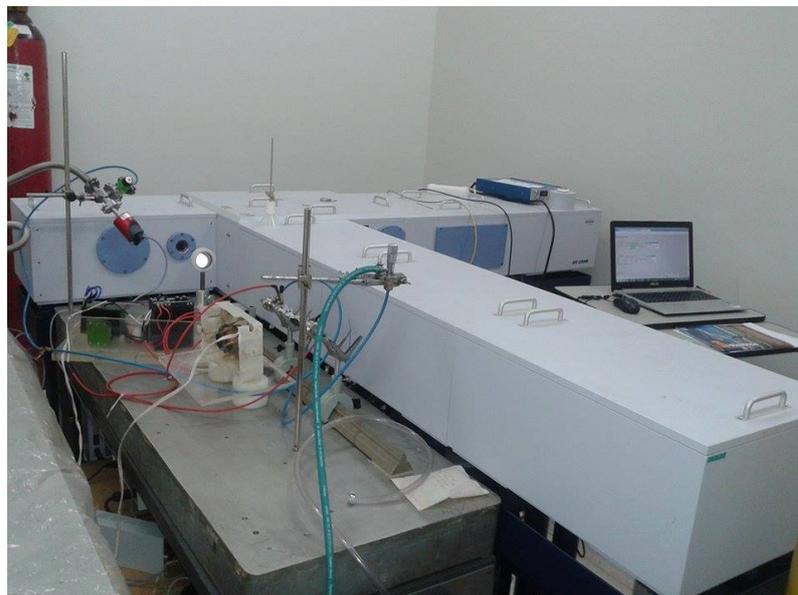
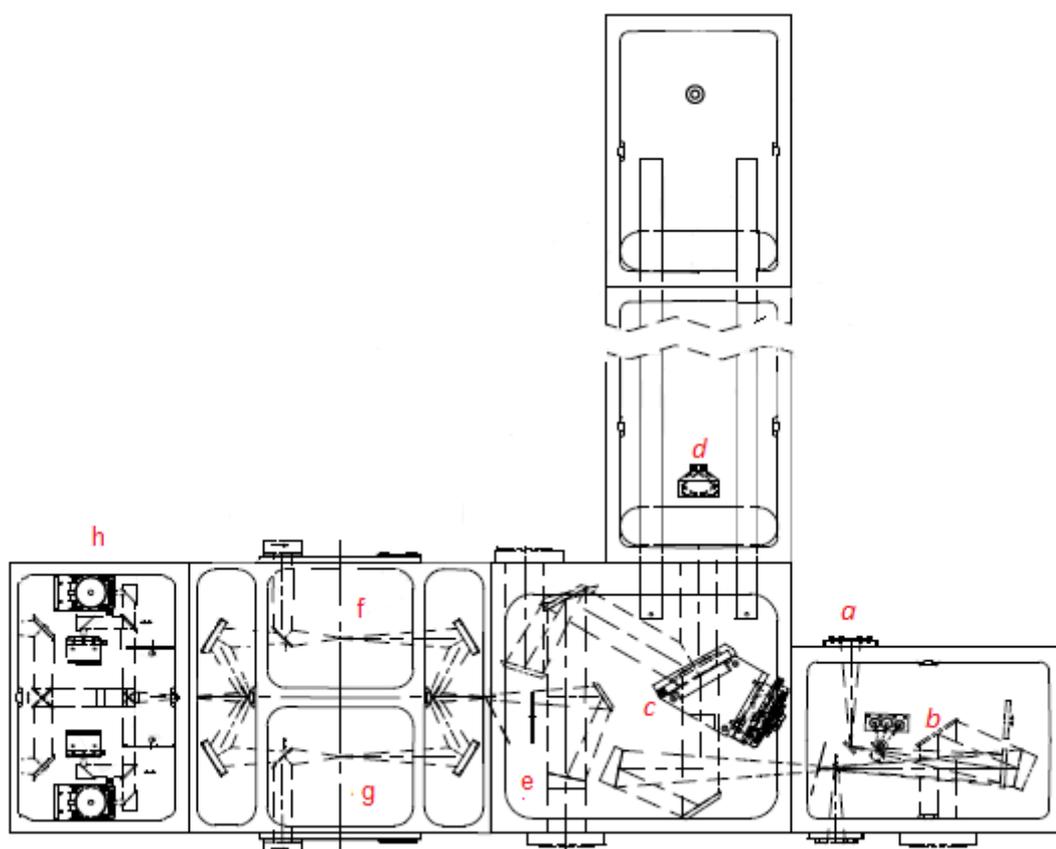


Figura 12 – Ilustração do esquema de funcionamento do espectrômetro de Fourier IFS 25HR. Fonte: Figura extraída da Referência (50) e adaptada pela autora.



3.1.2 Vantagens da Espectroscopia por Transformada de Fourier

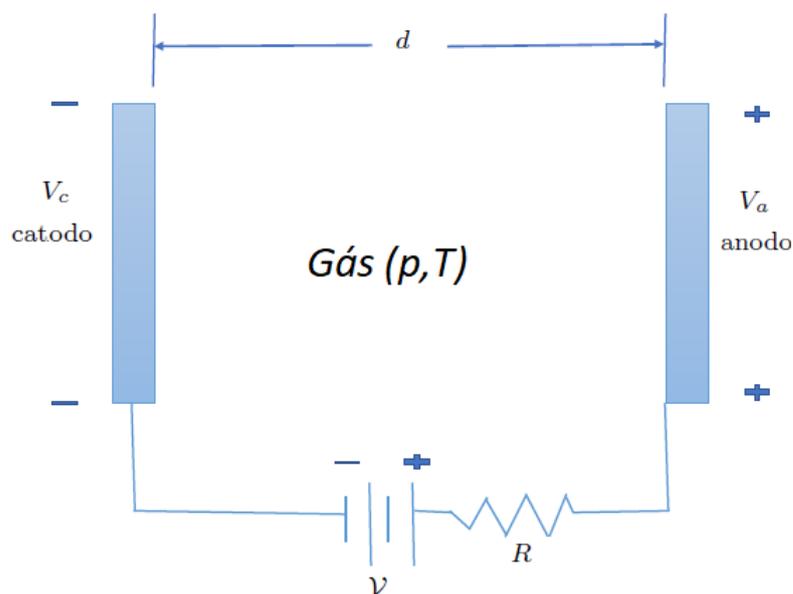
Os espectrômetros de Fourier modernos utilizam o padrão de interferência da luz monocromática de um laser estabilizado de He-Ne para efetuar o controle da diferença do caminho óptico, fazendo com que este seja usado para a calibração do número de onda, significando desse modo que não há necessidade de calibrar as transições observadas via um espectro de referência. Conseqüentemente, os espectrômetros de Fourier têm uma calibração embutida de números de onda de alta precisão (cerca de $1 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$), sendo essa uma das grandes vantagens da espectroscopia por Transformada de Fourier (51), conhecida como Vantagem de Connes (50). Além disso, uma vez que tais equipamentos utilizam um interferômetro de Michelson como espectrômetro, as vantagens dos mesmos derivam tanto de uma larga abertura na entrada do sinal, denominada Vantagem de Jacquinot, como da análise simultânea dos elementos espectrais durante o registro do espectro, chamada de Vantagem Multiplex (ou Vantagem de Fellgett). Assim, os espectrômetros por Transformada de Fourier não são limitados como ocorre com os espectrômetros de rede e de prisma devido a presença de fendas estreitas que restringem tanto a irradiância quanto o intervalo de comprimentos de onda captados pelo detector.

3.2 Descarga Elétrica em Gases

Um gás em seu estado natural pode ser considerado como sendo um isolante ideal. No entanto, quando um potencial elétrico é aplicado entre dois eletrodos imersos nesse, o mesmo se torna um condutor e uma descarga elétrica se inicia (52, 53). No caso de uma descarga de corrente contínua (também denominada descarga DC, proveniente do termo em inglês *direct current*) o potencial elétrico aplicado apresenta um caráter estacionário, de modo que a diferença de potencial entre os dois eletrodos é, em média, um valor constante ΔV . O eletrodo cujo valor de potencial elétrico é mais elevado denomina-se anodo, enquanto aquele cujo valor é menor chama-se catodo. É mostrado na Figura 13 um esquema simplificado de um aparato experimental para uma descarga elétrica, onde observa-se um par de eletrodos separados por uma distância d e conectados a uma fonte de corrente contínua, a qual gera uma força eletromotriz v . Um resistor R é incluído em série ao circuito com a finalidade de limitar a corrente elétrica. A diferença de tensão originada entre os eletrodos é dada por $\Delta V = V_a - V_c$. Um gás a uma dada pressão p e temperatura T preenche o intervalo existente entre os eletrodos. A Figura 14 representa o comportamento da tensão em função da corrente da descarga elétrica induzida pelos dois eletrodos no gás.

As descargas elétricas podem ser divididas em dois tipos: não autossustentável e autossustentável. O primeiro tipo, região I da Figura 14, não apresenta luminosidade e pode ser obtido, por exemplo, pela emissão de elétrons do catodo. Ao aumentar a tensão entre

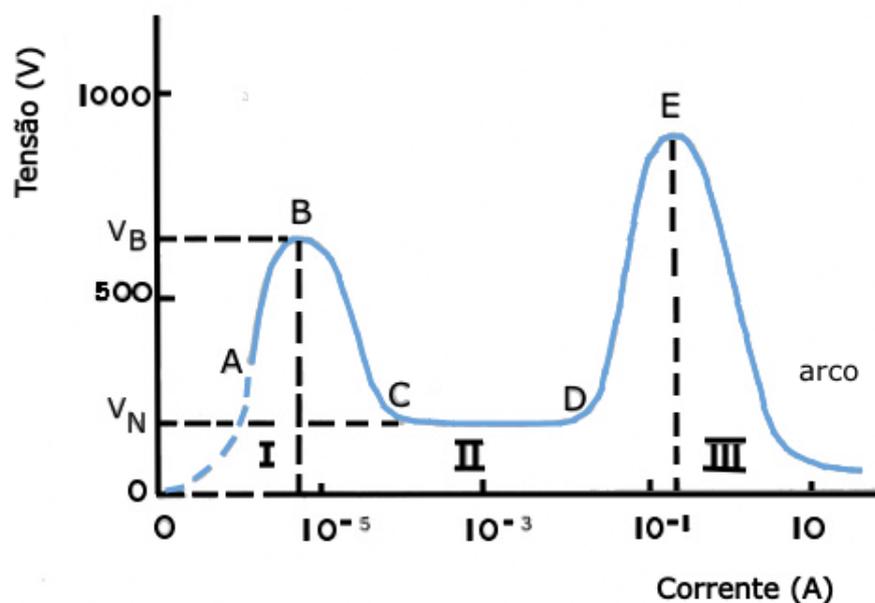
Figura 13 – Configuração de uma descarga de corrente contínua. Fonte: Figura extraída da Referência (54) e alterada pela autora.



os eletrodos a corrente aumenta lentamente até atingir um valor máximo, denominado corrente de saturação, que corresponde ao ponto *A* da Figura 14. Nesse ponto todos os elétrons emitidos pelo cátodo são coletados no anodo. Assumindo que nenhum elétron seja emitido pelo efeito de campo, a corrente permanece constante dentro de um certo intervalo de variação de tensão. A partir de um determinado valor, verifica-se que com o aumento da tensão a corrente aumenta lentamente até um certo valor e depois mais rapidamente até o ponto de ruptura do gás (ponto *B* da presente figura), onde a descarga passa então ser autossustentável. O aumento da corrente acima do valor de saturação é explicado pelo fato de que neste caso os elétrons produzidos pela fonte de radiação adquirem energia suficiente para ionizar os átomos por processos de colisão. O aumento rápido da corrente ocorre quando os íons criados adquirem energia para produzir ionizações adicionais. Antes de atingir o ponto de ruptura a descarga é chamada de não autossustentável pois, retirando a radiação que causa a ionização do gás, o efeito de passagem de corrente entre os eletrodos é cessado.

A partir do ponto de ruptura a descarga elétrica apresenta luminosidade, tensão e corrente que dependem da espécie e pressão do gás, assim como da geometria dos eletrodos. Desse modo, a descarga autossustentável pode ser dividida levando-se em consideração tanto as propriedades das zonas luminosas quanto a variação da corrente com a tensão da descarga. Pode-se operar uma descarga autossustentável em três fases principais, caracterizadas por diferentes variações de corrente em função da tensão entre os eletrodos. Ao atingir o ponto de ruptura a tensão diminui desde o ponto onde $V = V_B$ na Figura 14 até um valor onde tem-se a chamada descarga normal. Essa região (pontos *C* - *D* na

Figura 14 – Curva característica da tensão em função da corrente de uma descarga elétrica em um gás. Fonte: Figura extraída da Referência (55) e alterada pela autora.



presente figura) é caracterizada pelo fato da densidade de corrente no catodo permanecer constante com o aumento da corrente. Isso ocorre quando a descarga ainda não cobriu totalmente a superfície do catodo e um aumento da corrente deve-se apenas à expansão da descarga sobre a superfície, até que essa fique totalmente coberta. Nesse regime, a diferença de potencial entre os eletrodos é conhecida como queda de tensão normal, V_N , a qual depende principalmente do tipo de gás e do tipo de material dos eletrodos (55). Quando se atinge o máximo de corrente para uma descarga normal, toda a área do catodo é coberta pela luminescência e um aumento de corrente só é possível com um aumento de tensão. Essa situação corresponde à região entre os pontos D e E da Figura 14 e é denominada descarga anormal. Nessa fase existe uma contração do espaço escuro catódico, um aumento na queda de tensão e na densidade de corrente, assim como uma expansão da região de luminescência negativa em direção ao anodo. Um aumento maior de tensão provoca a transição da fase de descarga anormal para arco, onde a tensão diminui rapidamente. Após a transição a densidade de corrente é muito alta e permanece constante com o aumento da corrente, o que indica que o processo de emissão de elétrons do arco é diferente da descarga normal e anormal. No regime de arco a condutividade do gás é muito elevada. Em geral pode-se obter o arco com o aumento da tensão ou com a diminuição da distância entre os eletrodos. Nessas condições, os eletrodos ficam extremamente aquecidos e a descarga apresenta linhas do espectro de emissão do material do catodo, ao contrário da descarga anormal, onde as linhas de emissão do gás são predominantes.

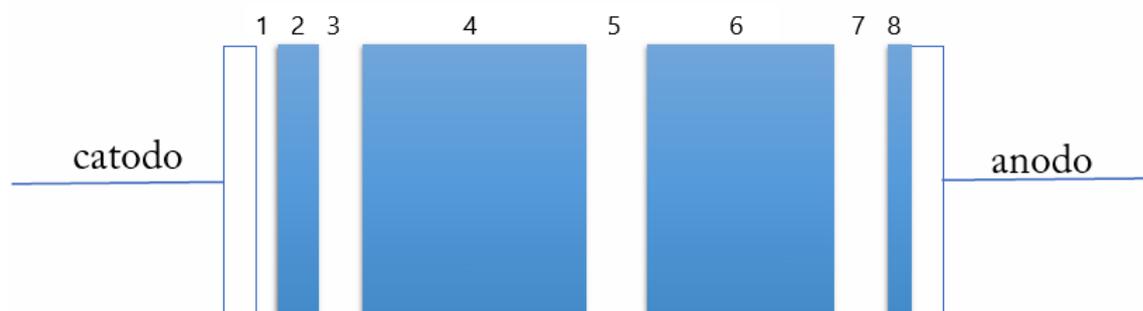
Como ilustração de um caso ideal de descarga entre dois eletrodos em meio gasoso consideremos a Figura 15, a qual representa as principais regiões presentes em uma descarga. Tais regiões são listadas a seguir e apresentam características diferentes quanto a luminosidade, intensidade de campo elétrico, tensão e densidade de corrente:

- 1) Espaço escuro de Aston (*Aston Dark Space*)
- 2) Bainha de luminescência catódica (*Cathode Glow Layers or Sheaths*)
- 3) Espaço escuro catódico (*Cathode Dark Space*)
- 4) Luminescência negativa (*Negative Glow*)
- 5) Espaço escuro de Faraday (*Faraday Dark Space*)
- 6) Coluna positiva (*Positive Column*)
- 7) Espaço escuro anódico (*Anode Dark Space*)
- 8) Luminescência anódica (*Anode Glow*)

As três primeiras regiões listadas constituem a região catódica e as duas últimas constituem a região anódica. Diferentemente do que o nome sugere, os espaços escuros emitem luz. No entanto, a intensidade de emissão é muito baixa e o olho humano não é capaz de observá-la. Após iniciada a descarga pela aplicação do campo elétrico, elétrons são emitidos pelo cátodo. Esses elétrons são acelerados pelo efeito do campo na direção perpendicular à superfície do cátodo e portanto sua energia aumenta à medida que se dirige ao anodo. Para determinados valores de energia a eficiência de excitação dos átomos do gás pelo feixe de elétrons atinge um máximo (55). Nessas condições uma região fracamente iluminada, denominada bainha de luminescência catódica, é percebida próxima ao cátodo, logo após o chamado espaço escuro de Aston. Após ultrapassar a segunda região os elétrons adquirem altas energias, acima da energia necessária de excitação e portanto outra região escura aparece, conhecida como espaço escuro catódico. Nesse espaço os elétrons ganham energia até valores em torno de 150 eV, quando começam a causar a ionização dos átomos por colisões inelásticas, com um máximo de eficiência. A partir daí se desenvolve a região de luminescência negativa, caracterizada por apresentar altas densidades eletrônica e iônica em relação às outras regiões da descarga. Nessa última região o campo elétrico é praticamente nulo, sendo que a queda de potencial entre os eletrodos ocorre quase totalmente nas regiões perto do cátodo, onde não existem processos de ionização. A medida que os elétrons primários do feixe percorrem o espaço de luminescência negativa os mesmos perdem energia em colisões inelásticas, até o ponto em que não produzem mais excitação ou ionização. Esse ponto define a extensão da região luminescência negativa em direção ao anodo.

Depois da região de luminescência negativa surge então o chamado espaço escuro de Faraday, onde os elétrons são acelerados por um campo fraco em direção ao anodo e

Figura 15 – Regiões de luminescência entre os eletrodos de uma descarga elétrica. Fonte: Figura extraída da Referência (55) e alterada pela autora.



novamente adquirem energia para excitação e ionização, aparecendo na sequência outra região luminosa, denominada coluna positiva. Nesse ponto os elétrons têm uma distribuição de velocidades por conta das inúmeras colisões elásticas com os átomos. A densidade eletrônica é de 10 a 100 vezes menor que na região negativa. Os íons possuem pouca mobilidade e a corrente é quase toda proveniente do movimento eletrônico. As propriedades do plasma nessa região são determinadas por processos de difusão, ao contrário da região negativa, onde o feixe de elétrons rápidos, que têm velocidade na direção perpendicular à superfície, determinam as propriedades do plasma. Na borda da coluna positiva os elétrons saem em direção ao anodo com baixa energia e depois de percorrerem o espaço escuro anódico adquirem velocidade suficiente para excitar e ionizar o gás em frente ao anodo, o qual fica coberto por uma região luminosa de pequena espessura.

3.3 Experimentação

Temos que os números de onda obtidos a partir da análise de espectros nos fornecem informações acerca das propriedades e características dos diversos estados eletrônicos de uma molécula. Na presente seção será detalhado o procedimento experimental realizado para efetuar o registro dos espectros das moléculas de $^{14}\text{N}_2$, $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ e $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$.

3.3.1 Procedimento experimental para os espectros das moléculas de $^{14}\text{N}_2$ e $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$

O espectro do Segundo Sistema Positivo ($\text{C}^3\Pi_u \rightarrow \text{B}^3\Pi_g$) da molécula de $^{14}\text{N}_2$ foi produzido por meio de uma descarga elétrica DC em um tubo de vidro de borossilicato, com 0,8 m de comprimento e 15,0 mm de diâmetro interno, com janelas de quartzo contendo um fluxo de nitrogênio sujeito a uma tensão de 3 kV e uma corrente de 100 mA. Dentro do recipiente, a pressão sobre o gás foi mantida em torno de 2,25 Torr por meio do uso de uma bomba de vácuo mecânica. A emissão proveniente da descarga foi focalizada na íris

de entrada do espectrômetro de transformada de Fourier BRUKER IFS 125HR descrito na Seção 3.1. O espectro foi obtido por meio de 500 interferogramas registrados com uma resolução não-apodizada de $0,08 \text{ cm}^{-1}$, utilizando como detector um fotodiodo Gap na região de $20.000 - 34.000 \text{ cm}^{-1}$ e uma fotomultiplicadora Hamamatsu R7154 para energias compreendidas no intervalo $30000 - 50000 \text{ cm}^{-1}$ (22).

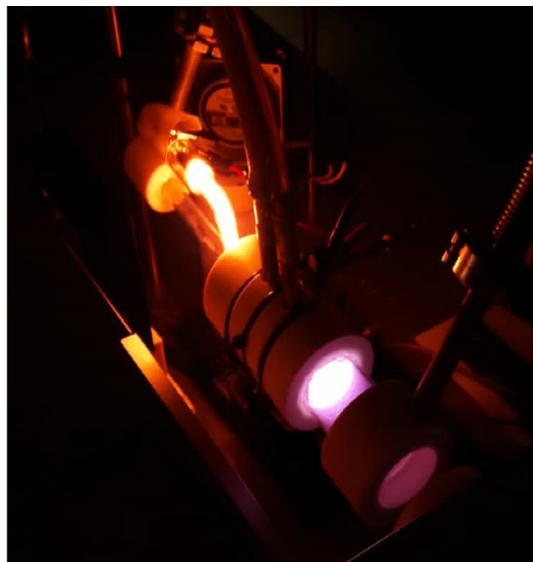
De maneira análoga ao procedimento realizado anteriormente obteve-se o espectro do Sistema γ ($A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$) do radical molecular $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$. No entanto, utilizou-se no presente caso o gás comercial óxido nitroso, $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$, o qual foi mantido a uma pressão de 3,5 Torr. Usou-se como detector para registrar os espectros a mesma fotomultiplicadora Hamamatsu R7154, para o intervalo de energia $30000 - 50000 \text{ cm}^{-1}$ (24).

3.3.2 Procedimento experimental para o espectro da molécula de $^{16}\text{C}^{16}\text{O}^+$

Os íons moleculares $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$ foram produzidos por meio da emissão de luminescência negativa de uma descarga DC em um catodo oco cilíndrico, com diâmetro interno de 4,0 mm e 75,0 mm de comprimento, resfriado através da circulação de água. O tubo de descarga foi preenchido com o gás comercial $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ submetido a uma pressão de 0,90 Torr, e operando com uma corrente de aproximadamente 25 mA. A luz emitida pela descarga elétrica foi focalizada na íris de entrada do espectrômetro de Transformada de Fourier IFS 125HR. Utilizou-se como detector uma fotomultiplicadora Hamamatsu R7154 para energias de 30000 a 50000 cm^{-1} . Nenhum filtro óptico foi posicionado em frente ao detector. O espectro da molécula foi registrado com uma resolução não-apodizada de $0,08 \text{ cm}^{-1}$ (32). Na Figura 16 é apresentado o catodo oco utilizado na obtenção do espectro de $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$. Considerando-se da esquerda para direita, na primeira imagem é mostrado o catodo, sendo possível observar nesta a região por onde é feito a circulação de água para seu resfriamento (duas peças prateadas conectadas ao cilindro). Enquanto isso, a última imagem apresenta o mesmo em funcionamento.

Enquadrando-se em uma descarga autossustentável, a descarga de catodo oco pode ser entendida levando-se em consideração os conceitos já apresentados na Seção 3.2. As características de operação de uma descarga de catodo oco de geometria cilíndrica dependem tanto do diâmetro do orifício quanto da pressão aplicada ao gás, fatores esses que irão interferir no resultado da descarga obtida. O plasma produzido por uma descarga em catodo oco, além de usado como fonte de luz para estudos espectroscópicos, também apresenta importantes aplicações na área tecnológica e industrial, tal como separação de isótopos e plasma químico (56). Tem-se que uma descarga elétrica em catodo oco favorece a ionização do gás utilizado. Por esse motivo o mesmo foi utilizado como aparato experimental na produção dos espectros da molécula de $^{14}\text{C}^{16}\text{O}^+$.

Figura 16 – Catodo oco utilizado na obtenção do espectro do íon molecular de $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$. Da esquerda para a direita, a primeira imagem mostra a peça de catodo oco usado, enquanto na segunda é apresentado o mesmo em funcionamento.



4 Estudo Espectroscópico da Molécula de $^{14}\text{N}_2$

Neste capítulo faremos um estudo complementar aos trabalhos já realizados referentes à molécula de $^{14}\text{N}_2$. De acordo com Roux, Michaud e Vervloet (57, 58) o emprego de uma descarga elétrica com uma temperatura mais elevada na obtenção do Segundo Sistema Positivo, transição $\text{C}^3\Pi_u \rightarrow \text{B}^3\Pi$ pertencente a essa molécula, implicaria no registro de espectros mais quentes, isto é, espectros com uma temperatura rotacional mais elevada, fator esse que possibilitaria a aquisição de mais dados referentes ao número quântico rotacional J . De posse desses dados, tornaria-se então possível efetuar um estudo sobre as perturbações presentes na transição mencionada, as quais são muitas vezes registradas como deslocamento nos níveis de energia rotacional, anomalias na intensidade das linhas espectrais ou até mesmo o aparecimento de linhas extras.

Desse modo, tendo como motivação o exposto, apresentamos no presente capítulo os resultados obtidos ao registrarmos o espectro da molécula de $^{14}\text{N}_2$, onde efetuamos uma nova análise da transição eletrônica $\text{C}^3\Pi_u \rightarrow \text{B}^3\Pi_g$ pertencente a essa, a qual possui $\text{C}^3\Pi_u$ e $\text{B}^3\Pi_g$ como estados eletrônicos superior e inferior, respectivamente. O espectro foi obtido em alta resolução por meio da técnica de espectroscopia por transformada de Fourier.

Parte dos resultados reportados neste capítulo estão baseados nos manuscritos:

- VENTURA, Laiz R.; FELLOWS, C. E. The N_2 Second Positive ($\text{C}^3\Pi_u \rightarrow \text{B}^3\Pi_g$) System reviewed: Improved data and analysis. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, v. 239, p. 106645, 2019.
- DA SILVA, Ramon S. *et al.* A novel investigation of the N_2 ($\text{C}^3\Pi_u \rightarrow \text{B}^3\Pi_g$) and N_2 ($\text{C}''^5\Pi_u - \text{A}'^5\Sigma_g^+$) band systems using accurate functional forms. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, v. 253, p. 107130, 2020.

4.1 Revisão de Análises Anteriores

Mais abundante na atmosfera terrestre, a molécula de nitrogênio desempenha um papel significativo nos fenômenos atmosféricos. Além disso, uma vez que se encontra presente na atmosfera de outros corpos celestiais (1), tendo algumas vezes concentrações anômalas às encontradas na Terra (59), é também de grande interesse astrofísico. De todas as transições presentes, o Segundo Sistema Positivo, proveniente da transição eletrônica $\text{C}^3\Pi_u \rightarrow \text{B}^3\Pi_g$, aparece na maioria das fontes, notavelmente em descargas através de puro

nitrogênio e ar. O conhecimento das constantes espectroscópicas associadas a esse sistema é de grande importância e interesse para o entendimento de fenômenos químicos que ocorrem na atmosfera superior (16). Embora observada e descrita desde 1869, foi somente na década de 1920 que a estrutura rotacional desse sistema se tornou objeto sistemático de estudo. Análises detalhadas foram feitas primeiramente por Hulthen e Johansson (60), Lindau (61, 62) e Mecke e Lindau (63), onde foram medidas a estrutura rotacional, posição das bandas e esquema da configuração vibracional da mesma. Em tais trabalhos observou-se também um corte dos níveis rotacionais em $v' = 4$, atribuído por Herzberg (64) como sendo consequência de uma pré-dissociação. Posteriormente, dos estudos realizados por Coster, Brons e van der Ziel (65), Guntch (66) e Büttnerbender e Herzberg, (67) indicou-se que a transição tida era do tipo ${}^3\Pi \rightarrow {}^3\Pi$. Em ambos os casos aproximava-se para pequenos valores de J o caso (a) de Hund, enquanto que para J maiores tinha-se o caso (b). Além disso, foi identificado que o estado eletrônico inferior $\text{B}^3\Pi$ do Segundo Sistema Positivo era o mesmo que o estado superior do Primeiro Sistema Positivo ($\text{B}^3\Pi_g \rightarrow \text{A}^3\Sigma_u^+$). Discutiu-se novamente o efeito da pré-dissociação e perturbações observadas no estado $\text{C}^3\Pi_u$. Em 1935 Coster, van Dijk e Lameris (68) observaram algumas bandas em alta resolução do Segundo Sistema Positivo e atribuíram às linhas espectrais seus correspondentes números quânticos rotacionais para altos valores de J ($J = 40 - 91$) para a banda 0-0. No mesmo ano, Budó (69) desenvolveu uma fórmula geral para os valores pertencentes aos estados ${}^3\Pi$ no acoplamento intermediário entre os casos (a) e (b) de Hund. Usando os dados encontrados na literatura para os sistemas $\text{B}^3\Pi_g \rightarrow \text{A}^3\Sigma_u^+$ e $\text{C}^3\Pi_u \rightarrow \text{B}^3\Pi_g$, o presente autor revisou as constantes rotacionais de equilíbrio para os estados $\text{C}^3\Pi_u$ e $\text{B}^3\Pi_g$.

A análise rotacional do Segundo Sistema Positivo em alta resolução foi extensivamente estudada no passado por Dieke e Heath (70). Combinando os resultados obtidos de nove bandas medidas por esses com aqueles já conhecidos para o Primeiro Sistema Positivo, pode-se melhorar as constantes moleculares referentes aos estados eletrônicos $\text{A}^3\Sigma_u^+$, $\text{B}^3\Pi_g$ e $\text{C}^3\Pi_u$. Em 1977 Lofthus e Krupenie (71) revisaram os estudos já realizados para a presente molécula. Mais recentemente Roux, Michaud e Vervloet (57, 58) determinaram algumas constantes espectroscópicas através da análise da transição eletrônica $\text{B}^3\Pi_g \rightarrow \text{C}^3\Pi_u$ utilizando espectroscopia por transformada de Fourier. Os espectros analisados nesses dois últimos trabalhos foram produzidos por meio de uma descarga de radiofrequência através de um fluxo de nitrogênio em baixa pressão (1 Torr) sujeito a uma baixa corrente. Devido a baixa temperatura do espectro por conta das características da descarga elétrica empregada, tais condições impossibilitaram a obtenção de números quânticos rotacionais com valores de J mais elevados ($J \sim 25$ nos trabalhos apresentados pelos autores). Embora já houvesse sido reportado na literatura algumas irregularidades no desdobramento Λ do subnível Π_0 e perturbações na presente transição, foi sugerido na referência (58) que mais dados experimentais fossem obtidos por meio do uso de uma descarga elétrica com uma temperatura mais alta. Tais registros implicariam em um espectro cuja temperatura

rotacional fosse mais alta, possibilitando desse modo a obtenção de linhas espectrais com valores de J superiores ($J > 25$) quando comparados aos valores observados em trabalhos anteriores. Segundo eles, tais condições seriam necessárias para que se pudesse obter mais informações sobre as perturbações existentes na presente transição.

4.2 A Transição Eletrônica $\text{C}^3\Pi_u \rightarrow \text{B}^3\Pi_g$

Como reportado em trabalhos anteriores e visto na seção 4.1, o Segundo Sistema Positivo da molécula de $^{14}\text{N}_2$ é uma transição do estado eletrônico superior $\text{C}^3\Pi_u$ para o inferior $\text{B}^3\Pi_g$. De acordo com esses estudos, a presente transição consiste em seis bandas intensas geradas por transições com $\Delta J = 0$ e $\Delta\Omega = 0$. As três componentes de spin do tripleto, F_1 , F_2 e F_3 , correspondem respectivamente aos subníveis Π_0 (Ω_0), Π_1 (Ω_1) e Π_2 (Ω_2). Cada nível rotacional com número quântico rotacional J ou N , F_1 ($J = N + 1$), F_2 ($J = N$) e F_3 ($J = N - 1$), são ainda separados por duas componentes e e f : níveis com paridade $+(-1)^J$ são classificados como e , enquanto níveis com paridade $-(-1)^J$ são classificados como f .

Os elementos da matriz explícita do Hamiltoniano efetivo de um estado tripleto segundo Brown e Merer (72) são dados por

$$\begin{aligned} \langle \Pi_0 | H | \Pi_0 \rangle = T - A + \left(B - A_D + \frac{2\lambda_D}{3} \right) (x + 2) + \frac{2\lambda}{3} - 2\gamma - D(x^2 + 6x + 4) \\ + H(x^3 + 12x^2 + 24x + 8) \mp (o + p + q), \end{aligned} \quad (4.1)$$

$$\langle \Pi_0 | H | \Pi_1 \rangle = -\sqrt{2x} \left[B - \frac{\gamma}{2} - \frac{A_D}{2} - \frac{\lambda_D}{3} \mp \frac{1}{2}(p + 2q) - 2D(x + 2) + H(3x^2 + 16x + 8) \right], \quad (4.2)$$

$$\langle \Pi_0 | H | \Pi_2 \rangle = -\sqrt{x(x - 2)} \left[2D \pm \frac{q}{2} - H(6x + 4) \right], \quad (4.3)$$

$$\langle \Pi_1 | H | \Pi_1 \rangle = T - \frac{4\lambda}{3} + \left(B - \frac{4\lambda_D}{3} \right) (x + 2) - 2\gamma \mp \frac{1}{2}qx - D(x^2 + 8x) + H(x^3 + 18x^2 + 16x), \quad (4.4)$$

$$\langle \Pi_2 | H | \Pi_2 \rangle = T + A + \left(B + A_D + \frac{2\lambda_D}{3} \right) (x - 2) + \frac{2\lambda}{3} - D(x^3 - 2x) + H(x^3 - 4x), \quad (4.5)$$

$$\langle \Pi_1 | H | \Pi_2 \rangle = -\sqrt{2(x - 2)} \left[B - \frac{\gamma}{2} + \frac{A_D}{2} - \frac{\lambda_D}{3} - 2Dx + H(3x^2 + 4x) \right]. \quad (4.6)$$

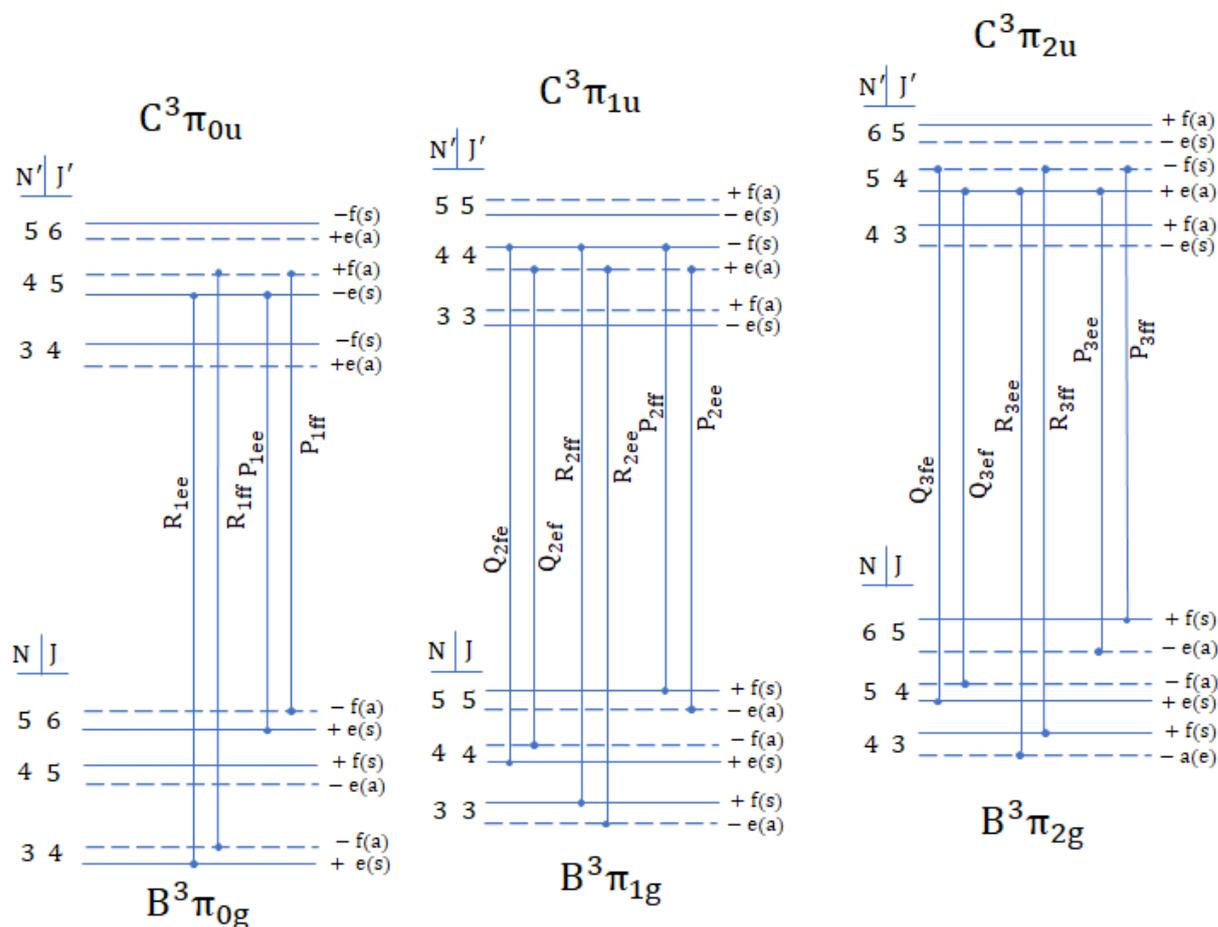
Temos que o termo T representa a energia referente à cada estado eletrônico envolvido, enquanto os parâmetros B e D são as constantes de rotação e de distorção centrífuga. Além disso, λ e γ representam, respectivamente, a constante de acoplamento do spin e a interação spin-rotação. A é uma constante denominada spin-órbita que surge devido a interação entre o spin eletrônico e movimento orbital; A_D e λ_D são parâmetros introduzidos pela perturbação de estados externos; H é o termo de correção de terceira ordem da constante rotacional B (uma ordem inferior à D); o , p e q são parâmetros introduzidos por perturbação devido o desdobramento Λ . Além dos parâmetros introduzidos, a variável x presente no Hamiltoniano dado é uma função de J , de modo a termos

$$x = J(J + 1). \quad (4.7)$$

Quando há o uso de sinais duplos na expressão do presente Hamiltoniano, o sinal superior se refere aos níveis e enquanto o inferior é utilizado para os níveis f .

Na Figura 17 são observados os níveis de energia para a transição $\text{C}^3\Pi_u \rightarrow \text{B}^3\Pi_g$. Este esquema mostra que pode haver três tipos de transição para cada subestado $^3\Pi$: Q , R e P , onde as transições Q do subestado superior $^3\Pi_0$ para o subestado inferior $^3\Pi_0$ são proibidas (1). Desse modo, R_1 e P_1 se referem às transições dos subestados $^3\Pi_0 - ^3\Pi_0$, enquanto as ramas Q_2 , R_2 e P_2 são referentes às transições $^3\Pi_1 - ^3\Pi_1$ e as ramas Q_3 , R_3 e P_3 são originadas de $^3\Pi_2 - ^3\Pi_2$. Como a presente transição ocorre entre dois estados $^3\Pi$, cada subestado superior possui transições estritamente para o seu subestado inferior correspondente. Deve-se ainda levar em consideração o fato de que cada nível rotacional se desdobra em dois subníveis de paridades distintas. Cada rama respeita as regras de paridade existentes entre cada transição: ramas R e P são transições de dois subníveis de mesma paridade, enquanto para a rama Q tal transição ocorre entre subníveis de paridades distintas. Desse modo, tem-se três subestados cada um com três ramas possíveis, exceto para $^3\Pi_0$, uma vez que neste caso a transição Q_1 é proibida. Tem-se que cada rama pode ter duas combinações de paridades diferentes, totalizando assim, 16 transições distintas para cada valor de J .

Figura 17 – Diagrama do nível de energia da transição $\text{C}^3\Pi_u \rightarrow \text{B}^3\Pi_g$ da molécula de N_2 .
 Fonte: Figura extraída da Referência (1) e alterada pela autora.



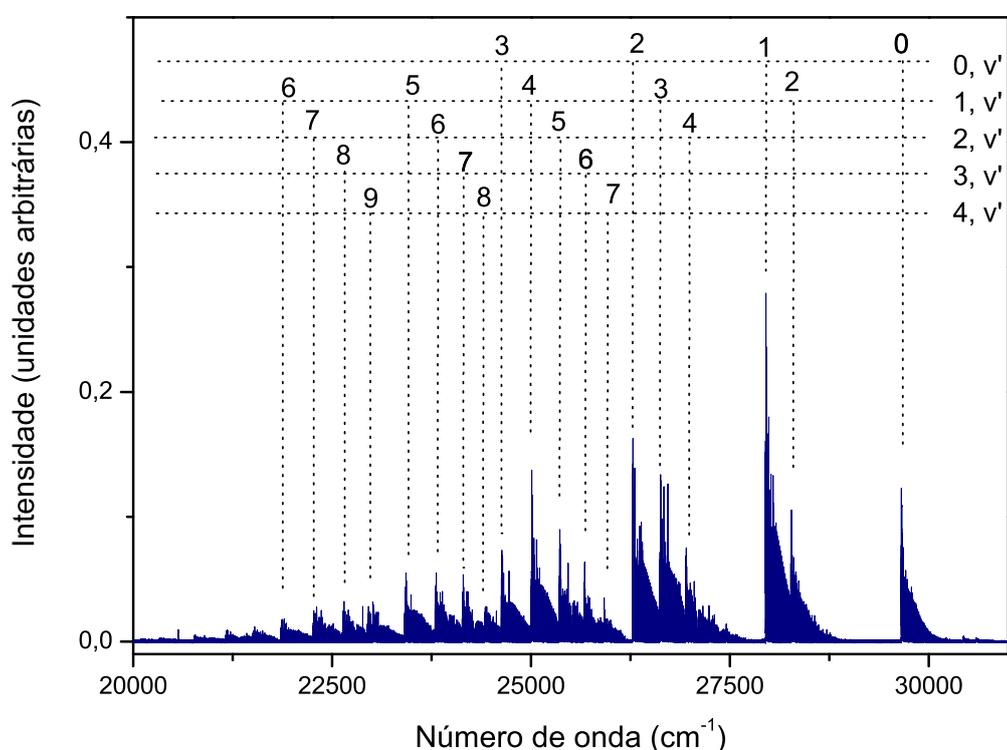
4.3 Tratamento do Espectro do Segundo Sistema Positivo da Molécula de $^{14}\text{N}_2$

A grande diferença entre o presente trabalho e aqueles apresentados por Roux, Michaud e Vervloet (57, 58) ocorre devido o fato de que em nosso estudo o espectro gerado foi produzido a partir de uma descarga DC como visto na Subseção 3.3.1, nos permitindo assim obter uma maior temperatura vibracional e rotacional. Uma vez que tornou-se possível o registro de números quânticos de vibração e de rotação mais elevados, tal feito resultou em um espectro com mais dados e conseqüentemente mais rico em informações.

Uma vez que um espectro eletrônico é constituído por transições entre níveis vibracionais e rotacionais pertencentes a um dado estado eletrônico superior e níveis vibracionais e rotacionais de um estado inferior, temos que a primeira etapa da análise dos espectros consiste em reconhecermos as transições vibracionais, denominadas bandas, presentes no espectro. Utilizou-se neste estudo para tal classificação a referência (73). Os

números de onda das linhas espectrais foram inicialmente obtidas através do pacote de software OPUSTM (74). Na Figura 18 é apresentado parte do espectro da molécula de $^{14}\text{N}_2$ correspondente à transição eletrônica $\text{C}^3\Pi_u \rightarrow \text{B}^3\Pi_g$ tratada, podendo ser observado nessa algumas das transições vibracionais presentes no espectro. No total, 41 bandas e 10239 linhas rotacionais foram registradas.

Figura 18 – Parte do espectro da molécula de N_2 referente à transição $\text{C}^3\Pi_u \rightarrow \text{B}^3\Pi_g$ obtido na presente tese. Observa-se parte da classificação vibracional efetuada na análise.



Após efetuar-se a classificação dos números quânticos vibracionais e consequentemente das bandas observadas, fez-se então a atribuição das ramas e de seus respectivos números quânticos rotacionais. As atribuições de tais números foram baseadas nos trabalhos anteriores de Roux *et al.* (57, 58) e Lofthus (71). De posse da atribuição dos números quânticos rotacionais para suas respectivas linhas espectrais, os números de onda das mesmas foram reduzidos a constantes moleculares por meio do software PGOPHER (75). Obteve-se a partir desse um RMS da ordem de $6 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Na Tabela 1 são apresentadas as posições da origem das bandas registradas em cm^{-1} . Devido às condições de produção do espectro, observou-se para a estrutura rotacional linhas espectrais com $J \sim 45$. Todas as bandas foram tratadas simultaneamente e a temperatura rotacional

estimada, assumindo uma distribuição de Boltzmann, foi da ordem de 700 K. As linhas espectrais sofreram uma convolução com uma largura de linha gaussiana de $0,4 \text{ cm}^{-1}$. Essa largura de linha é estimada considerando-se o alargamento Doppler puro, o qual pode ser calculado levando-se em consideração a largura da linha à meio altura FWHM (proveniente do termo em inglês *Full Width at Half Maximum*), $\Delta\nu_D$, do perfil gaussiano como mostrado por Bernath (76) e cuja expressão é dada por

$$\Delta\nu_D = \sqrt{\frac{2KT \ln(2)}{mc^2}} = 7,2 \times 10^{-7} \nu_0 \sqrt{\frac{T}{M}}, \quad (4.8)$$

onde T , M e ν_0 representam, respectivamente, a temperatura em Kelvin, a massa reduzida em unidades de massa atômica e a origem da banda em cm^{-1} .

Tabela 1 – Bandas analisadas do sistema $\text{C}^3\Pi_u \rightarrow \text{B}^3\Pi_g$ da molécula de $^{14}\text{N}_2$.

v'' / v'	0	1	2	3	4
0	29670,958(7)	31665,496(4)	33606,299(6)	35480,499(6)	
1	27965,925(7)		31901,266(4)	33775,466(7)	35556,866(1)
2	26289,567(2)	28284,104(9)	30224,907(9)	32099,108(4)	33880,507(7)
3	24642,058(4)	26636,596(1)	28577,399(1)	30451,599(3)	32232,998(8)
4	23023,558(5)	25018,096(2)	26958,899(2)		30614,499(0)
5	21434,257(4)	23428,795(1)	25369,598(1)	27243,798(3)	
6		21868,296(4)	23809,099(4)	25683,299(6)	27464,699(2)
7		20337,394(3)	22278,197(3)	24152,397(4)	25933,797(3)
8			20776,495(2)	22650,695(4)	24432,095(0)
9				21178,298(6)	22959,698(2)
10					21516,892(2)
11					20103,897(4)

Origem das bandas ν_0 (em cm^{-1}) contendo, entre parênteses, a incerteza no último dígito correspondendo ao desvio padrão.

A redução dos números de onda em parâmetros moleculares para ambos os estados eletrônicos envolvidos se deu, como já mencionado, por meio do uso do Hamiltoniano efetivo de Brown e Merer (72) como mostrado na Seção 4.2. Os valores para tais constantes rotacionais podem ser observados nas Tabelas 2 e 3 para os estados eletrônicos $\text{B}^3\Pi_g$ e $\text{C}^3\Pi_u$, respectivamente. Além disso, encontram-se nas presentes tabelas as bandas e número de linhas espectrais utilizadas, assim como o desvio padrão e resíduos do ajuste. É importante mencionar que durante os cálculos efetuados para ambos os estados eletrônicos todos os parâmetros foram mantidos livres para o possível ajuste do programa. Sendo assim, temos que em todos os processos de redução dos números de onda em constantes moleculares nenhum parâmetro permaneceu fixo. Em relação às transições usadas nos cálculos, tem-se que todas as atribuições das linhas espectrais foram usadas no ajuste das constantes moleculares.

Tabela 2 – Parâmetros rotacionais (em cm^{-1}) do estado $\text{B}^3\Pi_g$ da molécula de $^{14}\text{N}_2$ obtidos no presente trabalho.

v	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
A	42,241(3)	42,194(4)	42,139(7)	42,086(2)	42,023(0)	41,955(2)	41,883(0)	41,809(1)	41,720(4)	41,623(5)	41,522(9)	41,399(7)
B	1,62877(3)	1,61059(9)	1,59227(7)	1,57375(1)	1,55520(5)	1,53645(0)	1,51767(0)	1,49863(8)	1,47958(8)	1,46026(9)	1,44087(2)	1,42000(5)
$D \times 10^{-5}$	0,586(1)	0,590(2)	0,595(7)	0,592(2)	0,598(3)	0,583(1)	0,589(0)	0,593(1)	0,602(1)	0,602(1)	0,602(1)	0,601(8)
λ	-0,2065(45)	-0,1976(68)	-0,2037(29)	-0,2136(7)	-0,2161(4)	-0,2181(5)	-0,2197(3)	-0,2233(0)	-0,2286(8)	-0,2258(5)	-0,2284(4)	-0,2325(8)
σ	1,1565(1)	1,1701(6)	1,1617(1)	1,1491(3)	1,1414(1)	1,1400(4)	1,1364(9)	1,1335(5)	1,1314(0)	1,1289(5)	1,1246(7)	1,1200(7)
$p \times 10^{-2}$	0,422(6)	0,392(1)	0,423(9)	0,453(0)	0,460(5)	0,439(8)	0,428(8)	0,432(6)	0,434(2)	0,433(2)	0,409(7)	0,399(3)
$q \times 10^{-4}$	0,849(7)	0,711(5)	0,905(3)	0,774(4)	0,796(3)	0,772(3)	0,776(7)	0,695(1)	0,715(2)	0,720(5)	0,656(4)	0,663(4)
$\gamma \times 10^{-2}$	0,12(5)	0,10(5)	0,13(1)	0,16(3)	0,15(5)	0,19(2)	0,19(5)	0,15(3)	0,17(5)	0,25(4)	0,24(4)	0,25(4)
Bandas Ajustadas	0-0	0-1	0-2	0-3	0-4	0-5	1-6	1-7	2-8	3-9	4-10	4-11
	1-0	2-1	1-2	1-3	1-4	1-5	2-6	2-7	3-8	4-9		
	2-0	3-1	2-2	2-3	2-4	2-5	3-6	3-7	4-8			
	3-0	4-1	3-2	3-3	4-4	3-5	4-6	4-7				
			4-2	4-3								
SD^b	12,3	9,7	8,6	5,2	4,4	4,3	4,1	4,2	5,0	4,5	4,8	4,6
N^c	997	758	1194	1391	1097	1063	1138	860	666	402	178	162

^bDesvio padrão dos resíduos do ajuste ($\times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$).

^cnúmero de linhas utilizadas no ajuste.

Tabela 3 – Parâmetros rotacionais (em cm^{-1}) do estado $\text{C}^3\Pi_u$ da molécula de $^{14}\text{N}_2$.

v	0	1	2	3	4
A	39,137(1)	38,544(0)	37,757(2)	36,634(4)	34,826(9)
B	1,81533(6)	1,79363(9)	1,76934(4)	1,74028(5)	1,70097(6)
$D \times 10^{-5}$	0,595(6)	0,614(4)	0,633(7)	0,695(8)	1,051(8)
λ	0,241(9)	0,232(2)	0,246(5)	0,265(2)	0,288(7)
σ	1,148(3)	1,096(7)	1,081(2)	1,052(9)	0,972(3)
$p \times 10^{-2}$	0,419(8)	0,525(0)	0,498(1)	0,547(9)	0,544(5)
$q \times 10^{-4}$	-1,317(2)	-0,294(1)	-1,17(5)	-0,810(2)	-0,953(0)
$\gamma \times 10^{-2}$	0,129(4)	0,162(0)	0,296(4)	0,493(8)	0,705(8)
Bandas Ajustadas	0-0	1-0	2-0	3-0	4-1
	0-1	1-2	2-1	3-1	4-2
	0-2	1-3	2-2	3-2	4-3
	0-3	1-4	2-3	3-4	4-4
	0-4	1-5	2-4	3-5	4-6
	0-5	1-6	2-5	3-6	4-7
		1-7	2-6	3-7	4-8
			2-7	3-8	4-9
			2-8	3-9	4-10
					4-11
SD^d	13,8	4,9	4,7	3,9	4,3
N^e	1717	1777	2352	2360	2033

^dDesvio padrão dos resíduos do ajuste ($\times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$).

^eNúmero de linhas utilizadas no ajuste.

Como explicado na Subseção 2.3.2, em uma primeira aproximação as vibrações moleculares podem ser aproximadas por osciladores harmônicos simples, com uma energia vibracional dada por 2.49. No entanto, essa é uma boa aproximação apenas na região próxima ao mínimo da curva de potencial da molécula, onde o potencial se assemelha ao de um oscilador harmônico. Porém, como mencionado na mesma subseção, moléculas reais possuem potenciais anarmônicos, fazendo-se então necessário o acréscimo de termos de ordens mais elevadas ao potencial, de modo a reescrevermos a energia vibracional em função da expansão de uma série, como foi dado pela equação 2.53. Tais termos, dados por ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$,... são denominados constantes vibracionais de equilíbrio.

Uma vez que existe o acoplamento entre os movimentos de rotação e vibração na molécula, como foi visto na Subseção 2.3.3, tem-se que além de alterar a energia dos níveis vibracionais a anarmonicidade influencia também as constantes rotacionais de acordo com o nível vibracional em que essa se encontra. Como também foi explicado em tal subseção, como resultado dessa interação teremos constantes rotacionais B_v e D_v

dadas através das equações 2.60 e 2.62 associadas, respectivamente, às constantes de equilíbrio B_e e D_e . O conhecimento das origens das bandas ν_0 apresentadas na Tabela 1 permitiu calcular as constantes vibracionais de equilíbrio ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$,... por meio de uma expansão em série de potência uma vez reconhecendo sua dependência em $(v + 1/2)$ como mostrado em 2.53. Uma vez obtidas as constantes rotacionais apresentadas nas Tabelas 2 e 3, as mesmas foram então convertidas em constantes rotacionais de equilíbrio para os estados $\text{B}^3\Pi_g$ e $\text{C}^3\Pi_u$, respectivamente, sendo essas últimas obtidas através de expansões em série dadas por

$$B_v = B_e - \alpha_\beta(v + 1/2) + \beta_\beta(v + 1/2)^2 + \gamma_\beta(v + 1/2)^3 + \dots, \quad (4.9)$$

$$D_v = D_e + \alpha_D(v + 1/2) + \beta_D(v + 1/2)^2 + \gamma_D(v + 1/2)^3 + \dots, \quad (4.10)$$

$$A_v = A_e - \alpha_A(v + 1/2) + \beta_A(v + 1/2)^2 + \gamma_A(v + 1/2)^3 + \dots, \quad (4.11)$$

$$\lambda_v = \lambda_e - \alpha_\lambda(v + 1/2) + \dots, \quad (4.12)$$

$$o_v = o_e - \alpha_o(v + 1/2) + \dots, \quad (4.13)$$

$$\gamma_v = \gamma_e + \alpha_\gamma(v + 1/2) + \gamma_\alpha(v + 1/2)^2 + \dots \quad (4.14)$$

Uma vez encontrado o valor de B_e , substituiu-se o mesmo na expressão 2.61 e obteve-se assim a distância de equilíbrio, dada por r_e . As constantes vibracionais e rotacionais de equilíbrio obtidas para ambos os estados eletrônicos tratados são mostradas na Tabela 4, assim como os valores de r_e . Por meio de tais constantes pode-se então calcular através do método RKR, apresentado na Seção 2.10, a curva de energia potencial para cada estado eletrônico envolvido. Apresentamos nas Tabelas 5 e 6, geradas a partir do programa RKR para os estados $\text{B}^3\Pi_g$ e $\text{C}^3\Pi_u$, respectivamente, os valores de energia T_{ref} correspondentes a cada nível vibracional, sendo esses relativos ao nível $v = 0$ do estado eletrônico $\text{B}^3\Pi_g$, assim como os valores de r_{min} e r_{max} , os quais são os pontos de retorno internos e externos.

De posse do potencial obtido através do método RKR utilizou-se o método IPA, descrito na Seção 2.11, para recalculer a curva de potencial obtida. O potencial calculado através do método RKR serve como ponto de partida para se obter os cálculos das autofunções $\psi_{v,J}^0$ e autovalores $E_{v,J}^0$ da equação de Schrödinger. O potencial corrigido $U_0(r) + \Delta U_0(r)$ é usado para o próximo passo de interação. As correções $\Delta U_0(r)$ referentes ao potencial são descritas por uma combinação linear de funções $f_i(r)$ a qual é representada

Tabela 4 – Constantes moleculares de equilíbrio (em cm^{-1}) dos estados eletrônicos $\text{B}^3\Pi_g$ e $\text{C}^3\Pi_u$ da molécula de $^{14}\text{N}_2$.

	$\text{B}^3\Pi_g$	$\text{C}^3\Pi_u$
ω_e	1733,8108(8)	2047,9540(3)
$\omega_e x_e$	14,326(5)	29,0044(9)
$\omega_e y_e$	-0,014543(9)	2,25663(5)
$\omega_e z_e$	-0,000041(7)	-0,551631(0)
B_e	1,63758(1)	1,8268(4)
α_β	0,01757(69)	0,023(7)
β_β	-0,00028(5)	0,0019(2)
γ_β	0,000034(0)	-0,0006(3)
δ_β	-0,000001(6)	
$D_e \times 10^{-5}$	0,587(0)	0,51(33)
$\alpha_D \times 10^{-5}$	0,0012(74)	0,21(85)
$\beta_D \times 10^{-5}$		-0,13(2)
$\gamma_D \times 10^{-5}$		0,024(45)
A_e	42,267(6)	39,4(6)
α_A	0,048	0,69(36)
β_A	-0,0004(9)	0,10(93)
γ_A	-0,00015(5)	-0,04(1)
λ_e		0,223(5)
α_λ		0,012(6)
o_e		1,16(9)
α_o		-0,039(58)
$\gamma_e \times 10^{-2}$		0,160(77)
$\alpha_\gamma \times 10^{-2}$		-0,097(58)
$\gamma_\alpha \times 10^{-2}$		0,071(4)
r_e (Å)	1,212566(4)	1,148039(1)

pelo produto dos polinômios de Legendre e funções de Gauss, como descrito na referência (27). Assim como no programa RKR, a saída do programa IPA produz, para um dado nível vibracional v , o termo vibracional $G(v)$ e os pontos de retorno internos e externos associados ao potencial. Os resultados encontrados para os estados eletrônicos $\text{B}^3\Pi_g$ e $\text{C}^3\Pi_u$ são apresentados nas Tabelas 7 e 8, respectivamente. Na Figura 19 são apresentadas as curvas de energia potencial geradas pelo método IPA para ambos os estados mencionados.

Tabela 5 – Valores de energia (em cm^{-1}) e pontos de retorno internos e externos (em Å) obtidos pelo método RKR para o estado $\text{B}^3\Pi_g$ da molécula de $^{14}\text{N}_2$.

v	T_{ref}	$r_{mín}$	$r_{máx}$
0	0	1,1630358696	1,2687461376
1	1705,2118	1,1304876804	1,3149356842
2	3381,5695	1,1097816229	1,3496235609
3	5028,9552	1,0939147472	1,3797762394
4	6647,3116	1,0808538198	1,4074009657
5	8236,6827	1,0696690083	1,4334135056
6	9796,8663	1,0598461628	1,4583253860
7	11327,8409	1,0510668755	1,4824664593
8	12829,4240	1,0431245565	1,5060662031
9	14301,3175	1,0358827114	1,5292973518
10	15743,0294	1,0292478800	1,5523074865
11	17153,7696	1,0231611729	1,5752251148

Tabela 6 – Valores de energia (em cm^{-1}) e pontos de retorno internos e externos (em Å) obtidos pelo método RKR para o estado $\text{C}^3\Pi_u$ da molécula de $^{14}\text{N}_2$.

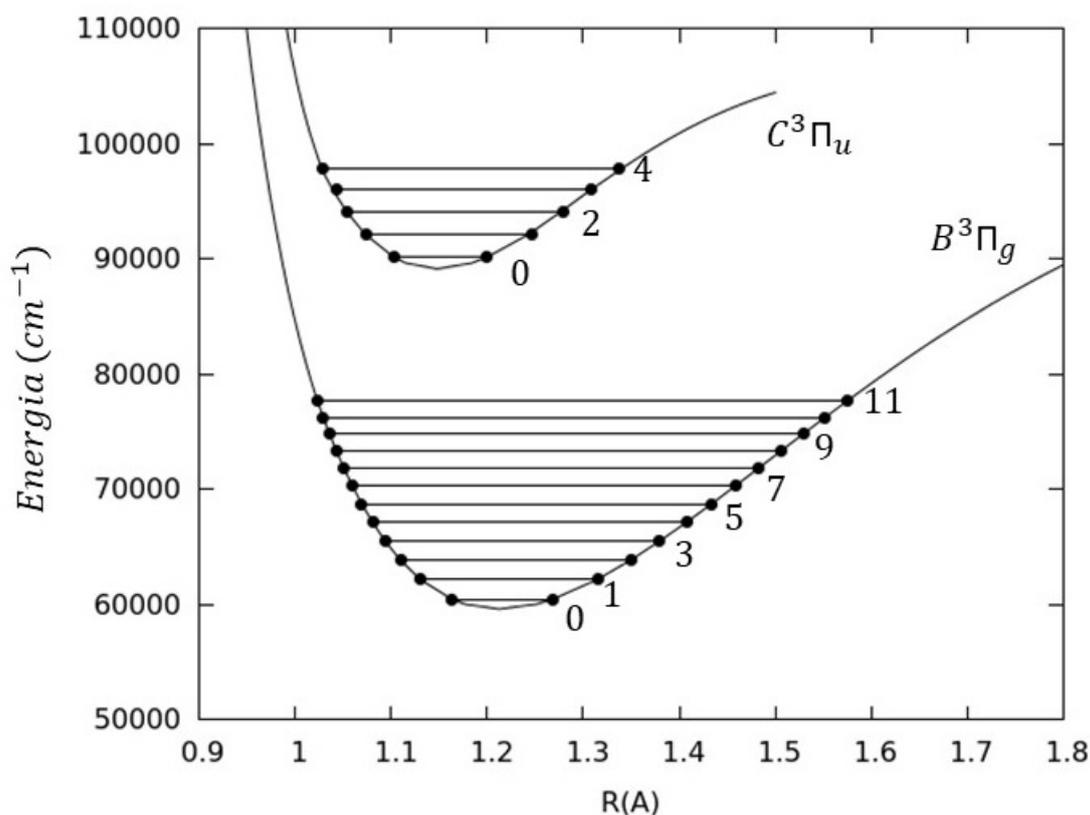
v	T_{ref}	$r_{mín}$	$r_{máx}$
0	29669,1933	1,1027667522	1,2001936436
1	31663,4410	1,0729275942	1,2436302900
2	33604,26537	1,0538831949	1,2769273520
3	35478,45477	1,0394864082	1,3075184822
4	37259,97227	1,0280063152	1,3386585712

Tabela 7 – Valores de energia (em cm^{-1}) e pontos de retorno internos e externos (em Å) obtidos pelo método IPA para o estado $\text{B}^3\Pi_g$ da molécula de $^{14}\text{N}_2$.

v	T_{ref}	$r_{mín}$	$r_{máx}$
0	0	1,162998	1,268770
1	1705,151	1,130464	1,314945
2	3381,651	1,109764	1,349620
3	5029,492	1,093894	1,379750
4	6648,672	1,080842	1,407345
5	8239,1983	1,069697	1,433327
6	9801,060	1,059934	1,458207
7	11334,240	1,051184	1,482302
8	12838,728	1,043172	1,505833
9	14314,528	1,035761	1,528976
10	1576,632	1,028989	1,551887
11	17180,033	1,023063	1,574702

Tabela 8 – Valores de energia (em cm^{-1}) e pontos de retorno internos e externos (em Å) obtidos pelo método IPA para o estado $\text{C}^3\Pi_u$ da molécula de $^{14}\text{N}_2$.

v	T_{ref}	r_{min}	$r_{máx}$
0	29705,86547	1,104260	1,200251
1	31701,56607	1,074289	1,245840
2	33641,23837	1,054590	1,278488
3	35515,68347	1,043987	1,307868
4	37297,46857	1,029634	1,336968

Figura 19 – Curvas de energia potencial obtidas através do método IPA para os estados eletrônicos $\text{B}^3\Pi_g$ e $\text{C}^3\Pi_u$ da molécula de $^{14}\text{N}_2$.

De um modo geral, quando um espectro molecular é observado verifica-se a existência de uma distribuição de intensidade na estrutura vibracional das bandas. Esta diferença de distribuição de intensidade é explicada pelo princípio de Franck-Condon (como visto na Seção 2.12), o qual permite que se obtenha por meio de cálculos matemáticos as intensidades de cada banda, sendo denominados fatores de Franck-Condon. No presente trabalho após se obter as novas curvas de energia potencial geradas pelo método IPA para ambos os estados eletrônicos pode-se então calcular os valores dos fatores de Franck-Condon e

r -centróides associados ao Segundo Sistema Positivo da molécula de $^{14}\text{N}_2$, os quais podem ser observados na Tabela 9 para os números quânticos v' e v'' envolvidos na transição.

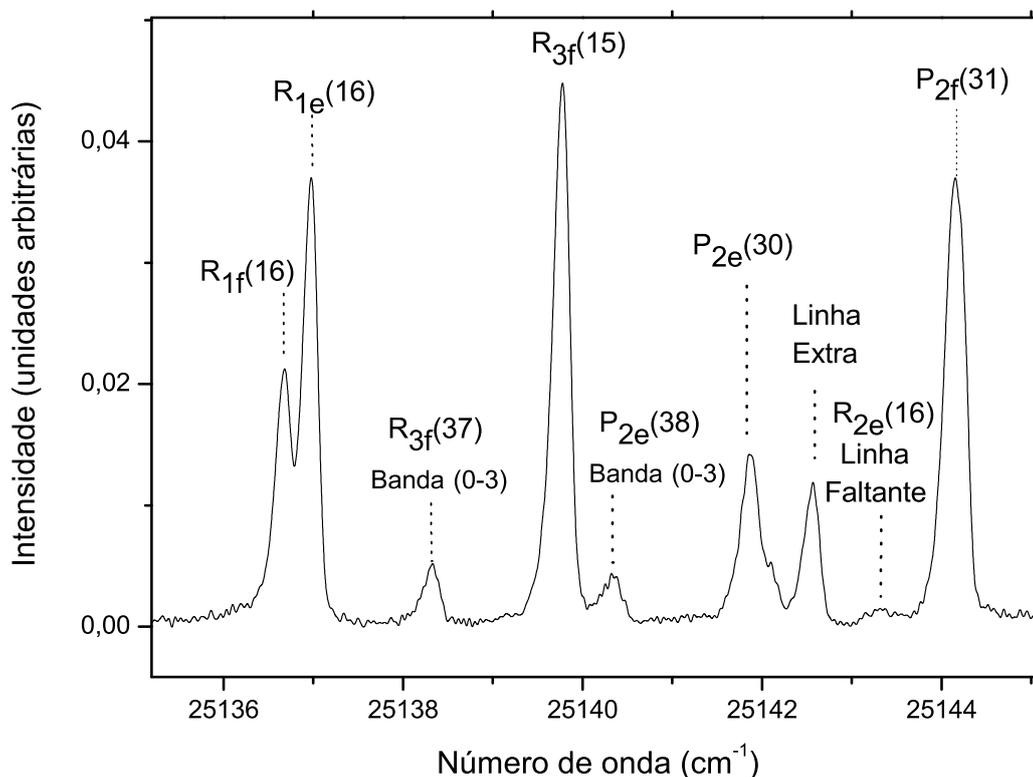
Tabela 9 – Fatores de Franck-Condon e r -centróides (em Å, segunda linha) associados à transição $\text{C}^3\Pi_u \rightarrow \text{B}^3\Pi_g$ do $^{14}\text{N}_2$.

v''	$v'=0$	$v'=1$	$v'=2$	$v'=3$	$v'=4$
0	0,450679 1,18421	0,394217 1,22822	0,133674 1,27815	0,020440 1,34124	0,000973 1,45561
1	0,327874 1,14662	0,021335 1,21059	0,340863 1,23935	0,253681 1,28911	0,054202 1,35718
2	0,146878 1,11373	0,203011 1,15508	0,024297 1,16812	0,209057 1,25503	0,330766 1,30243
3	0,052087 1,08339	0,198109 1,12123	0,063023 1,16521	0,089596 1,18327	0,117957 1,28065
4	0,016162 1,05506	0,110438 1,09056	0,160204 1,12889	0,004570 1,18952	0,114617 1,18486
5	0,004617 1,02824	0,047179 1,06224	0,138824 1,09774	0,092402 1,13656	0,004091 1,14599
6	0,001252 1,00262	0,017316 1,03581	0,079539 1,06919	0,130067 1,10469	0,039287 1,14439
7	0,000330 0,97834	0,005781 1,01079	0,036568 1,04285	0,098991 1,07587	0,099393 1,11068
8	0,000086 0,95615	0,001818 0,98691	0,014714 1,01828	0,055965 1,04931	0,100135 1,08191
9	0,000023 0,93684	0,000553 0,96450	0,005428 0,99492	0,026644 1,02493	0,068440 1,05505
10	0,000006 0,92069	0,000166 0,94430	0,001893 0,97264	0,011363 1,00214	0,037810 1,03047
11	0,000001 0,90706	0,000050 0,92679	0,000640 0,95193	0,004498 0,98028	0,18331 1,00805

Diversas anomalias foram observadas nos espectros registrados, tais como deslocamentos dos níveis de energia rotacional, anormalidade da intensidade e desaparecimento de linhas espectrais, além de ter-se também observado o aparecimento de linhas extras.

Essas observações indicam a ocorrência de perturbações rotacionais. Na Figura 20 pode ser observado o desaparecimento de uma linha espectral, equivalente a $R_{2e}(16)$ (onde tem-se que nesse caso o número 16 representa o número quântico rotacional J), assim como o aparecimento de uma linha extra na banda (1-4) devido o efeito das perturbações. Comportamento semelhante foi também observado para os mesmos números quânticos rotacionais envolvidos nas demais bandas que possuem $v' = 1$ como nível vibracional superior.

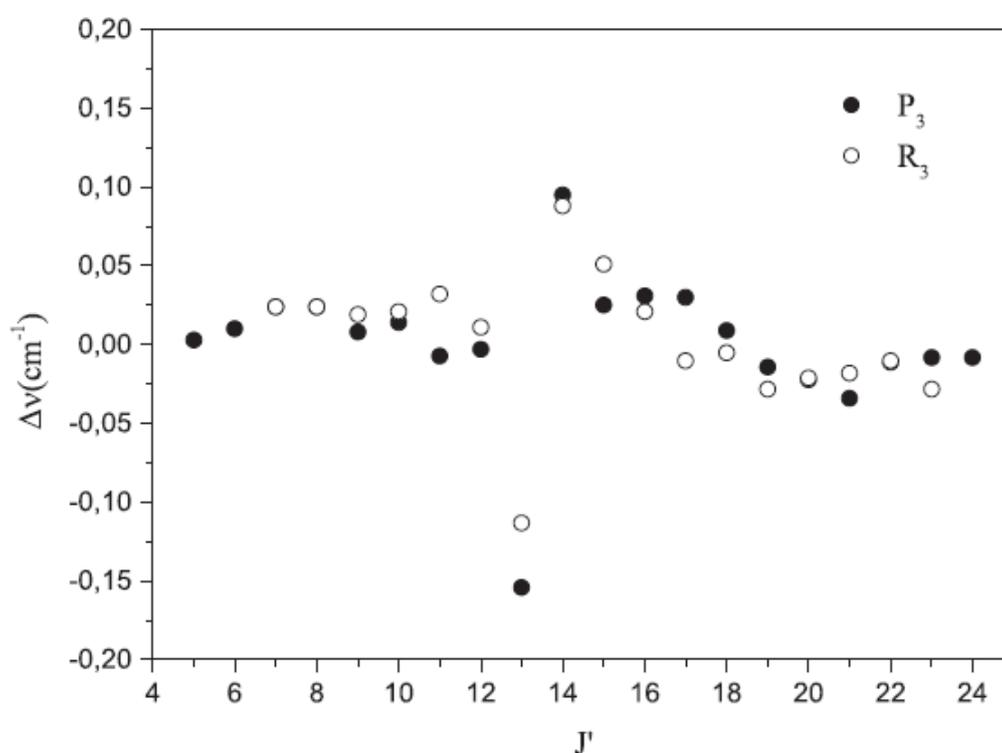
Figura 20 – Espectro experimental da banda (1-4) da transição eletrônica $\text{C}^3\Pi_u \rightarrow \text{B}^3\Pi_g$. É possível observar o aparecimento de uma linha extra e o desaparecimento de uma linha (equivalente a $R_{2e}(16)$) devido o efeito de perturbações rotacionais.



Uma outra evidência da perturbação rotacional existente no estado eletrônico $\text{C}^3\Pi_u$, envolvendo os níveis $\Pi_{2e/f}$ de $v' = 1$ próximo de $J' = 14$, é dada através dos deslocamentos de $P_3(15)$ e $R_3(13)$ como pode ser visto na Figura 21. Como observado na referência (58), ambos os níveis e e f dos subestados F_1 e F_2 são afetados, não observando o desdobramento Λ para as componentes de F_3 , reforçando a hipótese de que o estado $\text{C}^3\Pi_u$ é perturbado. No entanto, um dos comportamentos mais interessantes observados nos espectros é mostrado na Figura 22. Na presente figura pode ser visto parte da rama R da banda (2-0) referente

ao espectro experimental observado (parte superior) e ao espectro simulado pelo software PGOPHER (parte inferior). Nota-se que as linhas espectrais em torno de $J = 17$, para todos os subestados, F_1 , F_2 e F_3 , sofrem variações em suas intensidades e largura das linhas. No entanto, mesmo com as variações abruptas de intensidade observadas nenhum deslocamento significativo pode ser visto nas linhas espectrais com valores de J próximos de 17. Esse comportamento tem sido observado para outras bandas as quais possuem $v' = 2$ como nível vibracional superior, indicando desse modo que a perturbação se encontra presente no estado eletrônico superior $\text{C}^3\Pi_u$.

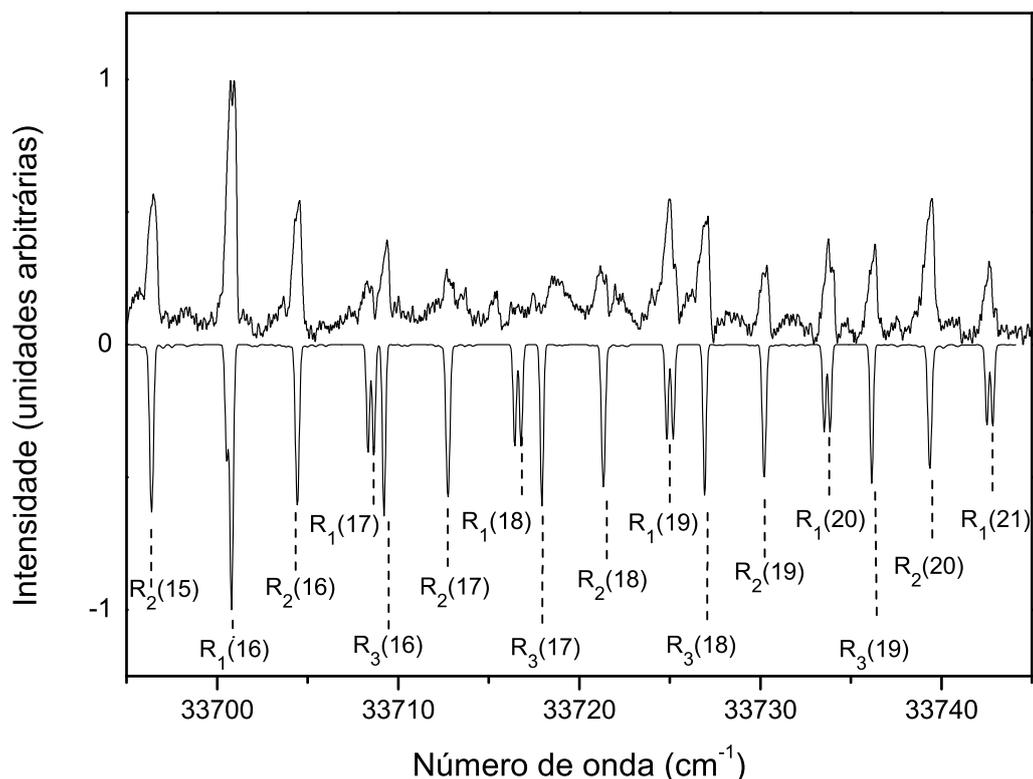
Figura 21 – Diferença entre os números de onda calculados e observados Δv (em cm^{-1}) para as ramas P_3 e R_3 da banda (1-4) em função de J' .



De acordo com os trabalhos experimentais realizados por Huber e Vervloet (77, 78), a causa das perturbações observadas no Segundo Sistema Positivo da molécula de $^{14}\text{N}_2$ seria devido as possíveis interações ocorridas entre os estados tripleto $\text{C}^3\Pi_u$ e quinteto $\text{C}''^5\Pi_u$ do presente diátomo. Em 1988 Partridge e colaboradores (79) efetuaram cálculos *ab initio* com o intuito de estudar os estados quintetos $\text{A}'^5\Sigma_g^+$ e $\text{C}''^5\Pi_u$, os quais formam o chamado Sistema Infravermelho Herman (identificado pela sigla HIR, do inglês *Herman infrared system*). Os autores puderam demonstrar que a proximidade desses dois últimos com aqueles que formam o Segundo Sistema Positivo poderia causar perturbações nos espectros de emissão relativos às transições $\text{C}^3\Pi_u \rightarrow \text{B}^3\Pi_g$.

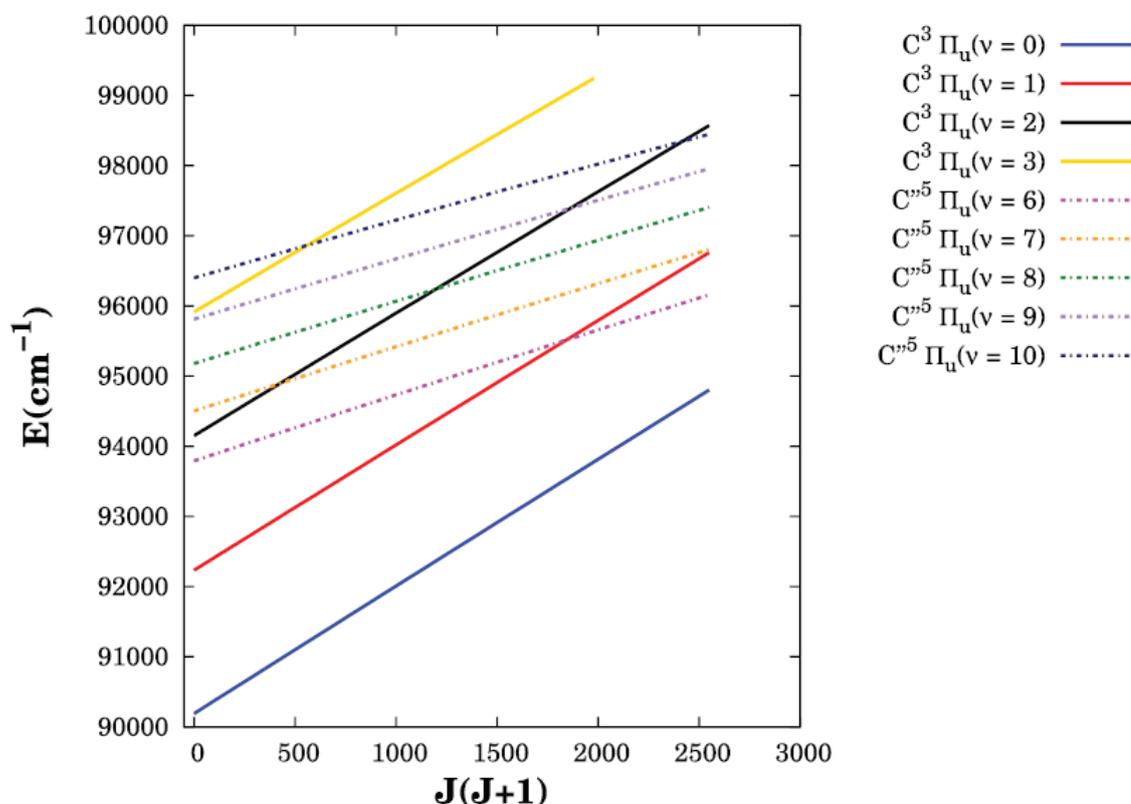
Com o intuito de se analisar melhor as perturbações rotacionais observadas na presente tese, Sousa *et al.* (23) realizaram uma investigação por meio de cálculos *ab*

Figura 22 – Parte do espectro da molécula de $^{14}\text{N}_2$, mostrando com detalhes a banda (2-0) da presente transição. São observadas variações das intensidades das linhas espectrais pertencentes às ramas R_1 , R_2 e R_3 , além de variações das larguras das linhas para valores de J em torno de $J = 17$.



initio usando o programa MOLPRO (80) da interação entre os estados eletrônicos $\text{C}^3\Pi_u$ e $\text{C}''^5\Pi_u$. Para obter curvas de energia potencial suficientemente precisas, foram feitos cálculos em nível de teoria CASSCF visando otimizar os orbitais que foram empregados no tratamento MRCI (81), onde correlação dinâmica foi calculada empregando o método MRCI(Q) associado ao conjunto de base aug-cc-pV6Z. Pode-se concluir no mesmo que o nível vibracional $v = 1$ pertencente ao estado $\text{C}^3\Pi_u$ pode ser perturbado por $v = 6$ e $v = 7$ do estado $\text{C}''^5\Pi_u$ uma vez que ocorre a interseção das linhas rotacionais entre os estados envolvidos em torno de $J = 42$ e $J = 50$. Tais interseções podem ser vistas na Figura 23, a qual apresenta o diagrama de energia E em função da série do número quântico rotacional $J(J + 1)$ para descrever os pontos de cruzamento entre os estados. No mesmo pode-se também observar a interação entre o nível $v = 2$ do estado $\text{C}^3\Pi_u$ com os níveis $v = 7, 8, 9$ e 10 de $\text{C}''^5\Pi_u$ em J próximo de 18, 35, 43 e 49.

Figura 23 – Diagrama de energia descrevendo os pontos de cruzamento entre os estados eletrônicos $\text{C}^3\Pi_u$ e $\text{C}''^5\Pi_u$ da molécula de $^{14}\text{N}_2$.



4.4 Conclusão Parcial

Como sugerido por Roux, Michaud e Vervloet (57, 58), o uso de uma descarga elétrica mais quente no estudo do Segundo Sistema Positivo da molécula de $^{14}\text{N}_2$ seria essencial para a obtenção de espectros com uma temperatura rotacional mais elevada, o que possibilitaria assim o registro de linhas espectrais com valores de J maiores do que os já observados pelas referências (57, 58). Fez-se uso de tal sugestão na presente tese e devido a isso pode-se observar uma alta densidade de linhas espectrais, onde efetuou-se o registro de números quânticos rotacionais com $J \sim 45$. Além disso, o uso de uma descarga DC como a empregada neste trabalho permitiu também um aumento na temperatura vibracional, tornando possível a observação de dezoito bandas a mais do que havia sido registrado por Roux *et al.* (58). Tal feito nos possibilitou obter constantes espectroscópicas mais precisas comparadas às da referência (58), onde obteve-se nesse último um desvio padrão de $10 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, enquanto o obtido no presente trabalho foi de $6 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Para $\text{B}^3\Pi_g$, estado eletrônico inferior da transição, foi observado $v'' = 11$ como sendo o número quântico vibracional máximo registrado, enquanto que para o estado superior $\text{C}^3\Pi_u$ obteve-se em nosso espectro $v' = 4$, reforçando a hipótese de que esse último apresenta

uma pré-dissociação¹ (82) devido a interação com $\text{C}'^3\Pi_u$ ($v'' = 1$) (83). Como resultado do aumento da temperatura rotacional e vibracional, foi obtido um maior número de dados referentes à transição entre os estados eletrônicos $\text{C}^3\Pi_u$ e $\text{B}^3\Pi_g$, fazendo com que um conjunto de constantes espectroscópicas pudessem ser aprimoradas para ambos os estados. Através das constantes moleculares melhoradas novas curvas de energia potencial foram calculadas para os estados mencionados usando o método semi-clássico RKR e posteriormente recalculadas por meio do método IPA. Fazendo-se uso dos potenciais gerados, novos valores de fatores de Franck-Condon foram então obtidos.

De posse do espectro registrado, diversas anomalias foram observadas, onde algumas corroboraram com observações anteriores e outras ainda não haviam sido detectadas. Tais observações ocorrem devido o efeito das perturbações rotacionais existentes na transição envolvida. Como sugerido em trabalhos anteriores (58, 23, 77, 78, 84), a provável causa de tais perturbações seria a interação entre os estados eletrônicos $\text{C}^3\Pi_u$ e $\text{C}''^5\Pi_u$. Os resultados apresentados no presente trabalho mostram-se extremamente úteis para estudos experimentais futuros envolvendo tanto o Segundo Sistema Positivo quanto o Sistema Infravermelho Herman da molécula de $^{14}\text{N}_2$.

¹ Quando um nível quântico vinculado de uma molécula é acoplado por um estado contínuo, existe uma certa probabilidade da molécula dissociar-se sobre excitação desse estado. Neste caso, tal fenômeno é denominado pré-dissociação.

5 Estudo Espectroscópico da Molécula de $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$

No presente capítulo apresentamos o estudo realizado para o Sistema γ ($\text{A}^2\Sigma^+ \rightarrow \text{X}^2\Pi$) do radical molecular $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ por meio da espectroscopia de transformada de Fourier em alta resolução. Os espectros dessa molécula são de considerável importância no entendimento de diversos aspectos da espectroscopia molecular, e suas aplicações são inúmeras a diversos fenômenos atmosféricos. Parte dos resultados obtidos neste capítulo são baseados no manuscrito:

- VENTURA, Laiz R.; FELLOWS, C. E. The $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ γ system reviewed through Fourier transform spectroscopy. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, v. 246, p. 106900, 2020.

5.1 Revisão de Análises Anteriores

O radical molecular óxido nítrico desempenha um papel significativo na química da atmosfera superior, estando presente em processos de combustão e poluentes atmosféricos, especialmente nas atmosferas localizadas em torno de grandes cidades e centros industriais (85). É um dos principais poluentes terrestre e sua absorção na região do ultravioleta envolvendo o Sistema γ é uma das maneiras usadas para se determinar a concentração dessa molécula na atmosfera (86), havendo assim uma necessidade de melhoria dos espectros ópticos desta espécie. Do ponto de vista físico-químico, a estabilidade química desse radical faz dele uma espécie conveniente para estudos de manifestações não fundamentais do momento angular do elétron e do spin nuclear (87).

O Sistema γ resulta da transição entre o primeiro estado excitado $\text{A}^2\Sigma^+$ e o estado fundamental $\text{X}^2\Pi$ da molécula de $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$. De acordo com Pearse e Gordon (73), 36 bandas desse sistema foram identificadas, consistindo de níveis vibracionais superiores dados por $v' = 0 - 3$ e de níveis inferiores dados por $v'' = 0 - 12$, onde a maioria das bandas com $v'' > 7$ possuem intensidade mínima. A transição $\text{A}^2\Sigma^+ \rightarrow \text{X}^2\Pi$ foi observada pela primeira vez por Liveing e Dewar (88) em 1883 e desde então diversos estudos têm sido conduzidos sobre a presente transição, tendo sido feito um grande progresso na análise desse sistema.

Ao longo dos anos numerosos estudos foram realizados utilizando diferentes tipos de espectros da molécula de óxido nítrico: espectro eletrônico, de rotação-vibração, puramente rotacional, Raman e outros. Alguns desses trabalhos se dedicaram à análise das bandas rotacionais provenientes da transição $\text{A}^2\Sigma^+ \rightarrow \text{X}^2\Pi$, como foi feito por Strutt (89), Déézi

(90) e Engleman *et al* (91), sendo estudada nesse último a banda (1-0) do Sistema γ do radical $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ e $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ em adição a algumas bandas do $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$. Engleman e Rouse (92) estudaram 17 bandas da presente transição referente ao $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ na região espectral de 2700-3100 Å e determinaram as constantes moleculares de $v = 0 - 16$ referentes ao estado $\text{X}^2\Pi$ e $v = 0 - 5$ do estado $\text{A}^2\Sigma^+$. Posteriormente Freedman e Nicholls (93) reanalisaram os dados obtidos por Engleman *et al* (91) usando a técnica de perturbação descrita por Zare *et al* (94). Miescher (95) e Huber e Herzberg (96) também contribuíram nos estudos da molécula.

Amiot *et al.* (97) registraram utilizando a técnica de espectroscopia de alta resolução por transformada de Fourier espectros na região do infravermelho da banda (1-0) de $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{14}\text{N}^{17}\text{O}$, $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ e $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ e da banda (2-1) do $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ e obtiveram constantes moleculares precisas para $v=0, 1$ e 2 do $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ e $v=0$ e 1 para os demais isótopos. Amiot e Guelachvili (98) investigaram também as bandas (1-0) e (2-1) do $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ e a banda (1-0) do $^{15}\text{N}^{17}\text{O}$ e $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$ com um espectrômetro de Fourier. Além disso, diversos estudos reportaram as constantes moleculares pertencentes aos estados eletrônicos $\text{A}^2\Sigma^+$ e $\text{X}^2\Pi$ do Sistema γ (99, 100, 101). O estado eletrônico $\text{A}^2\Sigma^+$ também foi analisado em algumas bandas de espectros puramente vibracional do $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ (102, 103). Murphy *et al.* (87) registraram com boa precisão 351 linhas pertencentes à banda (1-0) da transição $\text{A} \rightarrow \text{X}$ por meio do método de excitação de fluorescência de dois-fótons e calcularam as constantes para os níveis vibracionais $v' = 1$ e $v'' = 0$. O trabalho mais recente foi realizado por Danielak *et al* (104), tendo sido o espectro de emissão do Sistema γ da molécula de óxido nítrico registrado sob alta resolução usando espectroscopia convencional de rede, onde treze bandas foram analisadas. Através desta análise novas constantes rotacionais foram reportadas, aprimorando com isso o conhecimento das bandas da presente transição.

5.2 A Transição Eletrônica $\text{A}^2\Sigma^+ \rightarrow \text{X}^2\Pi$

Utilizaremos nesta seção os conceitos teóricos apresentados no Capítulo 2 para descrevermos o sistema de interação entre os estados eletrônicos $\text{A}^2\Sigma^+$ e $\text{X}^2\Pi$ envolvidos na transição $\text{A}^2\Sigma^+ \rightarrow \text{X}^2\Pi$ do Sistema γ . Enquanto o estado $^2\Sigma$ pertence sempre ao caso (b) de Hund, o estado $^2\Pi$ pode pertencer tanto ao caso (a) quanto ao caso (b), ou mesmo a um caso intermediário entre esses dois.

Quando o estado eletrônico $^2\Pi$ 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 K e as ramos de transição são definidas por sua regra de seleção. Desse modo, transições com $\Delta K = -1, 0$ e 1 correspondem às ramos P , Q e R , respectivamente. No caso de uma boa resolução do espectro, é possível discernir a separação do dubleto através da divisão de cada rama em duas componentes, resultando

nas ramas P_1, P_2, Q_1, Q_2, R_1 e R_2 . Além das ramas principais existem também as ramas secundárias, que ocorrem quando a transição possui $\Delta J \neq \Delta K$, sendo essas dadas por $^R Q_{21}, ^Q R_{12}, ^Q P_{21}$ e $^P Q_{12}$. Elas possuem a mesma forma das ramas principais e, para um desdobramento pequeno do estado $^2\Sigma$, suas linhas espectrais ficam próximas às linhas das ramas principais.

Se o estado $^2\Pi$ pertencer ao caso (a) de Hund, tem-se então que o número quântico Ω é bem definido e existe uma separação entre as componentes $^2\Pi_{\frac{1}{2}}$ e $^2\Pi_{\frac{3}{2}}$ devido o desdobramento Λ . Nesse caso o melhor número quântico a ser utilizado é J e as possíveis transições ocorrem de acordo com as regras de seleção $\Delta J \pm 1$ e $+\leftrightarrow -$. Assim como no caso anterior, as transições com $\Delta J = -1, 0$ e 1 correspondem às ramas P, Q e R , respectivamente. Além das seis ramas principais P_1, P_2, Q_1, Q_2, R_1 e R_2 existem ainda seis ramas secundárias, definidas como $^O P_{12ee}, ^P Q_{12ef}, ^Q R_{12ee}$ e $^R Q_{21}, ^Q P_{21}, ^S R_{21}$.

No entanto na maioria dos casos, como ocorre no Sistema γ (3), o estado $^2\Pi$ não pertence estritamente ao caso (a) nem ao caso (b) de Hund, mas sim a uma transição intermediária entre esses dois. Aproxima-se, respectivamente, do caso (a) e (b) para pequenas e grandes rotações. A estrutura rotacional das bandas referentes ao presente sistema são designadas por ramas $^O P_{12ee}, ^P Q_{12ef}, ^Q R_{12ee}$ e $^R Q_{21}, ^Q P_{21}, ^S R_{21}$ para a componente $X^2\Pi_{\frac{3}{2}}$ enquanto que para $X^2\Pi_{\frac{1}{2}}$ temos $^O P_{11ee}, ^Q P_{21ff}, ^Q R_{11ef}, ^R Q_{21fe}, ^S R_{21ff}$.

Ambos os estados eletrônicos envolvidos são representados pelo Hamiltoniano efetivo de Brown *et al.* (105). Os elementos de matriz do Hamiltoniano para o estado superior $^2\Sigma^+$ e inferior $^2\Pi$ do Sistema γ da molécula de NO relevantes para o presente trabalho segundo (106) são dados por

$$^2\Sigma^{e,f} : T_v + B_v(x+1)(x+1 \mp 1) - D_v(x+1)^2(x+1 \mp 1)^2 + 0,5\gamma_v(x+1 \mp 1), \quad (5.1)$$

$$\begin{aligned} ^2\Pi_{3/2}^{e,f} : & T_v + 0,5A_v - 0,5A_{D_v} [(x+1)^2 - 1] + B_v [(x+1)^2 + 1] \\ & - D_v(x+1)^2 [(x+1)^2 - 1], \end{aligned} \quad (5.2)$$

$$\begin{aligned} ^2\Pi_{1/2}^{e,f} : & T_v - 0,5A_v - 0,5A_{D_v} [(x+1)^2 + 1] + B_v [(x+1)^2 + 1] \\ & - D_v(x+1)^2 [(x+1)^2 + 3] \mp 0,5p_v(x+1) \mp q_v(x+1), \end{aligned} \quad (5.3)$$

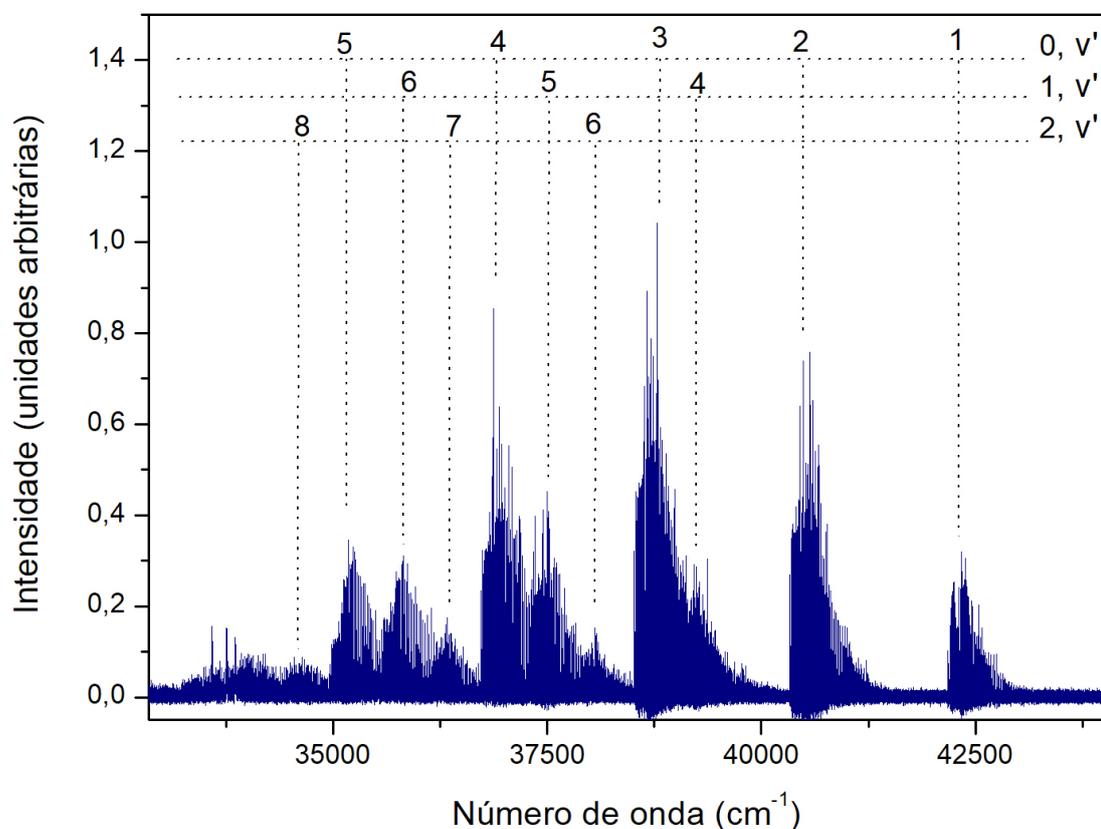
$$\begin{aligned} [^2\Pi_{3/2}, ^2\Pi_{1/2}]^{e,f} : & - B_v [(x+1)^2 - 1]^{1/2} + 2,0D_v(x+1)^2 [(x+1)^2 - 1]^{1/2} \\ & \pm 0,5q_v(x+1) [(x+1)^2 - 1]^{1/2}, \end{aligned} \quad (5.4)$$

onde T_v é termo de energia do estado eletrônico, B_v e D_v são, respectivamente, constantes de rotação e distorção centrífuga. Além disso, γ_v representa a constante de interação spin-rotação, A_v e A_{D_v} são constantes de spin-órbita, p_v e q_v são parâmetros associados ao desdobramento Λ do estado Π e $x = (J + 0,5) - 1$. Os sinais \pm e \mp presentes nos elementos de matriz se referem aos níveis e e f , respectivamente.

5.3 Análise Espectroscópica do Sistema γ da Molécula de $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$

Com o intuito de se obter mais informações referentes ao Sistema γ da molécula de óxido nítrico, apresentamos nesta seção os resultados obtidos na presente tese ao registrarmos seu espectro conforme visto na Subseção 3.3.1 e efetuarmos a análise do mesmo. Um total de quatorze bandas e aproximadamente 6400 linhas espectrais foram registradas e analisadas. Na Figura 24 é mostrado parte do espectro registrado.

Figura 24 – Parte do espectro da molécula de $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ referente à transição $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$. Faz-se indicado na presente imagem algumas das transições vibracionais pertencentes ao Sistema γ .



A obtenção dos números de onda do presente espectro foi efetuada através do

software OPUSTM (74). Na Tabela 10 são mostrados os valores referentes às origens das bandas para cada transição vibracional observada e analisada no presente trabalho, assim como o respectivo número de linhas atribuídas e o número quântico rotacional J máximo observado em cada banda. A classificação dos números quânticos vibracionais e rotacionais se deu utilizando como referência os trabalhos de Danielak *et al.* (104). De posse desses, a redução dos mesmos em parâmetros moleculares para ambos os estados eletrônicos $\text{A}^2\Sigma^+$ e $\text{X}^2\Pi$ se deu por meio do software PGOPHER (75), considerando-se uma temperatura rotacional de 950 K e utilizando o Hamiltoniano (105) discutido na Seção 5.2. Foi obtido através do ajuste um desvio padrão da ordem de $2 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Assim como ocorreu no caso do Segundo Sistema Positivo da molécula de $^{14}\text{N}_2$, foi realizada uma convolução gaussiana com uma largura de linha igual a $0,4 \text{ cm}^{-1}$, onde fez-se uso da expressão 4.8 já mencionada na Seção 4.3. Nas Tabelas 11 e 12 são apresentados os parâmetros rotacionais referentes aos estados $\text{X}^2\Pi$ e $\text{A}^2\Sigma^+$, respectivamente. Em relação às transições empregadas nos cálculos, tem-se que todas as linhas espectrais atribuídas foram usadas para ajustar as constantes moleculares. Além disso, durante o processo de obtenção dos parâmetros de ambos os estados todos esses foram mantidos livres para o possível ajuste do programa.

Tabela 10 – Resumo das bandas observadas e analisadas referentes ao Sistema γ ($\text{A}^2\Sigma^+ - \text{X}^2\Pi$) da molécula de $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$.

Banda	Origem da banda (em cm^{-1})	Número de Linhas	$J_{m\acute{a}x}$
0-1	42265,499(9)	492	47,5
0-2	40417,454(5)	515	47,5
0-3	38597,544(3)	533	45,5
0-4	36805,504(7)	530	48,5
0-5	35041,564(0)	503	43,5
0-6	33305,633(0)	467	28,5
1-3	40939,647(5)	446	49,5
1-4	39147,608(6)	468	48,5
1-5	37383,668(0)	440	47,5
1-6	35647,737(0)	570	47,5
1-7	33939,547(4)	466	42,5
2-6	37957,067(5)	485	42,5
2-7	36248,877(9)	394	39,5
2-8	34568,708(7)	387	36,5

Origem das bandas ν_0 (em cm^{-1}) com, entre parênteses, a incerteza no último dígito correspondendo ao desvio padrão.

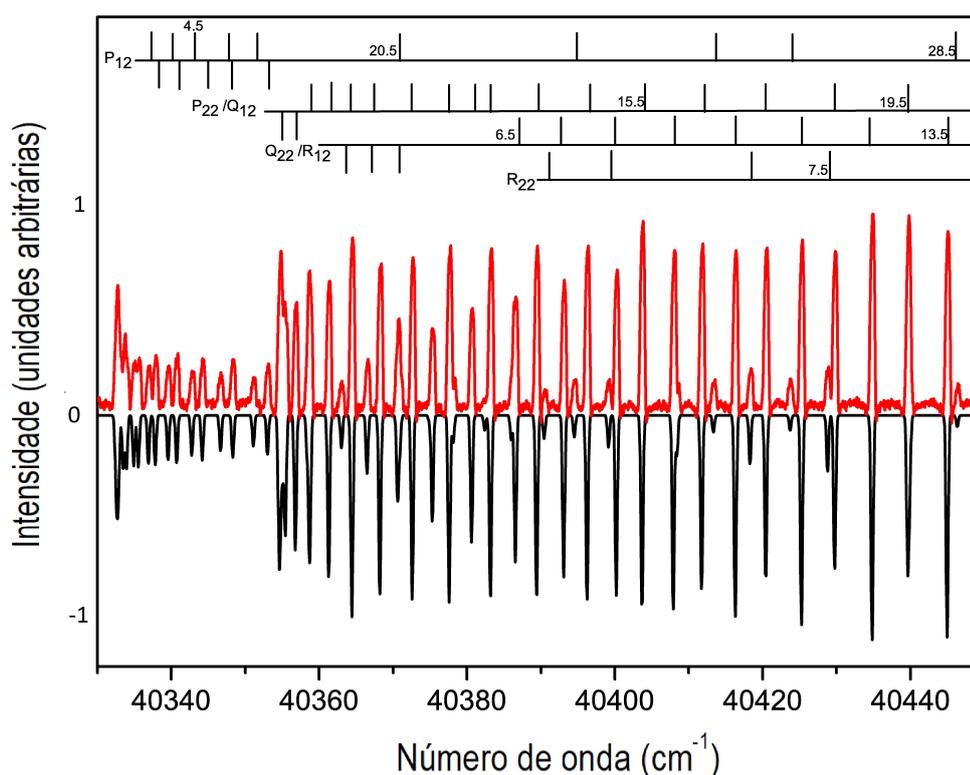
Na Figura 25 pode ser visto parte do espectro molecular referente à banda (0-2) do Sistema γ , onde as respectivas ramas registradas aparecem indicadas na imagem. Na parte superior desta é mostrado o espectro experimental e na inferior o calculado por meio do software PGOPHER.

Tabela 11 – Parâmetros rotacionais (em cm^{-1}) do estado $\text{X}^2\Pi$ da molécula de $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$.

v	B_v	$D_v \times 10^{-6}$	A_v	$A_{D_v} \times 10^{-4}$	$p_v \times 10^{-2}$	$q_v \times 10^{-4}$
1	1,6785302(03)	5,5182(77)	122,91191(00)	1,724(21)	1,2069(43)	1,107(13)
2	1,6608871(36)	5,5124(78)	122,64760(16)	1,668(61)	1,1871(27)	0,989(92)
3	1,6433231(06)	5,5540(85)	122,39928(23)	1,407(01)	1,1864(98)	1,033(08)
4	1,6255888(85)	5,5348(80)	122,11108(01)	1,441(31)	1,2019(34)	0,977(39)
5	1,6078787(40)	5,5771(02)	121,82289(09)	1,398(30)	1,1959(44)	1,030(30)
6	1,5901767(21)	5,6154(04)	121,49600(84)	1,445(32)	1,1990(21)	0,997(30)
7	1,5723405(59)	5,6120(19)	121,19948(46)	1,420(43)	1,2347(28)	1,028(44)
8	1,5545200(19)	5,4999(34)	120,87986(04)	1,401(88)	1,2673(55)	3,416(20)

 Tabela 12 – Parâmetros rotacionais (em cm^{-1}) do estado $\text{A}^2\Sigma^+$ da molécula de $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$.

	$v = 0$	$v = 1$	$v = 2$
B_v	1,9862169(52)	1,9674067(33)	1,9485086(72)
$D_v \times 10^{-6}$	5,6567(17)	5,6732(40)	5,7048(89)
$\gamma_v \times 10^{-3}$	-2,694(27)	-2,686(33)	-2,731(58)

 Figura 25 – Parte do espectro da banda (0-2) pertencente à transição $\text{A}^2\Sigma^+ \rightarrow \text{X}^2\Pi$ da molécula de $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$. Na parte superior da imagem é mostrado o espectro experimental enquanto na inferior o simulado pelo software PGOPHER. As atribuições das linhas espectrais são indicadas.


Uma vez obtidas as constantes rotacionais apresentadas nas Tabelas 11 e 12 procedeu-se de maneira análoga ao que foi efetuado no estudo do Segundo Sistema Positivo da molécula de $^{14}\text{N}_2$ mostrado na Seção 4.3 e obteve-se assim as constantes moleculares de equilíbrio para ambos os estados eletrônicos $\text{A}^2\Sigma^+$ e $\text{X}^2\Pi$. Tais parâmetros são mostrados na Tabela 13 e junto a esses são expostos os resultados obtidos na publicação de Danielak *et al.* (104).

Tabela 13 – Constantes moleculares de equilíbrio (em cm^{-1}) dos estados $\text{A}^2\Sigma^+$ e $\text{X}^2\Pi$ da molécula de $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ obtidas no presente trabalho comparadas com aquelas apresentadas por Danielak *et al.* (104).

	$\text{A}^2\Sigma^+$		$\text{X}^2\Pi$	
	Presente trabalho	Ref. (104)	Presente trabalho	Ref. (104)
ω_e	2374,861(65)	2374,372(61)	1903,850(63)	1904,85(15)
$\omega_e x_e$	16,382(10)	16,159(46)	13,984(01)	14,0660(51)
$\omega_e y_e$		-3,73(66)		0,619(48)
B_e	1,99559(23)	1,9955860(75)	1,704845(36)	1,704837(22)
$\alpha_e \times 10^{-2}$	1,8722(64)	1,8714(12)	1,75197(24)	1,7523(17)
$\gamma_e \times 10^{-5}$	-4,39(22)	-4,78(42)	-1,94004(23)	-1,90(26)
$D_e \times 10^{-6}$	5,642(15)	5,640(13)	5,478(63)	5,470(11)
$\beta_e \times 10^{-8}$	2,40(88)	2,55(98)	1,82(18)	1,88(30)
A_e			123,2122(36)	123,2469(24)
$\alpha_A \times 10^{-1}$			2,055(45)	2,183(39)
$\gamma_A \times 10^{-3}$			-6,593(65)	-7,54(60)
$A_{D_e} \times 10^{-4}$			1,692(45)	1,826(22)
$\alpha_{AD} \times 10^{-6}$			-4,07(89)	-7,49(90)
$p_e \times 10^{-2}$			1,1687(30)	1,1681(37)
$\alpha_p \times 10^{-5}$			8,2(4)	5,9(15)
$q_e \times 10^{-4}$			1,059(38)	1,031(20)
$\alpha_q \times 10^{-7}$			-8,0(03)	-5,2(74)
r_e (Å)	1,063667	1,06367	1,150798	1,15080
T_e^{AX}	43906,414(5)	43906,191(21)		

De posse das constantes de equilíbrio calculadas para ambos os estados eletrônicos tratados efetuou-se os cálculos da curva de energia potencial desses por meio do método RKR. Nas Tabelas 14 e 15 são apresentados os termos de energia vibracional $G(v)$ correspondente a cada nível, assim como os pontos de retorno internos e externos, r_{min} e r_{max} referentes aos estados $\text{X}^2\Pi$ e $\text{A}^2\Sigma^+$, respectivamente.

Tabela 14 – Valores de energia (em cm^{-1}) e pontos de retorno internos e externos obtidos (em Å) pelo método RKR para o estado $X^2\Pi$ da molécula de $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$.

v	$G(v)$	r_{min}	r_{max}
0	947,6349	1,10497	1,20264
1	2823,5176	1,07477	1,24502
2	4671,4316	1,05547	1,27667
3	6491,3784	1,04064	1,30403
4	8283,3574	1,02839	1,32900
5	10047,3682	1,01789	1,35240
6	11783,4102	1,00866	1,37474
7	13491,4844	1,00041	1,39630
8	15171,5908	0,99294	1,41728

Tabela 15 – Valores de energia (em cm^{-1}) e pontos de retorno internos e externos (em Å) obtidos pelo método RKR para o estado $A^2\Sigma^+$ da molécula de $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$.

v	$G(v)$	r_{min}	r_{max}
0	1185,9482	1,02229	1,10983
1	3528,0457	0,99504	1,14745
2	5837,3784	0,97757	1,17545

Uma vez obtidos os pontos das curvas de energia potencial por meio do método RKR para ambos os estados eletrônicos estudados, fez-se então uso do método IPA para recalculas as curvas encontradas. Os resultados podem ser observados nas Tabelas 16 e 17 para os estados eletrônicos $A^2\Sigma^+$ e $X^2\Pi$, respectivamente. De posse desses, calculou-se na sequência os fatores de Franck-Condon e r-centróides associados ao Sistema γ da molécula de NO. Os mesmos são apresentados na Tabela 18.

Tabela 16 – Valores de energia vibracional (em cm^{-1}) e pontos de retorno internos e externos (em Å) obtidos através do método IPA para o estado eletrônico $A^2\Sigma^+$ da molécula de $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$.

v	$G(v)$	r_{min}	r_{max}
0	1183,2389	1,02363	1,11054
1	3525,3387	0,98296	1,14673
2	5834,6772	0,97781	1,17740

Tabela 17 – Valores de energia vibracional (em cm^{-1}) e pontos de retorno internos e externos (em Å) obtidos através do método IPA para o estado eletrônico $X^2\Pi$ da molécula de $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$.

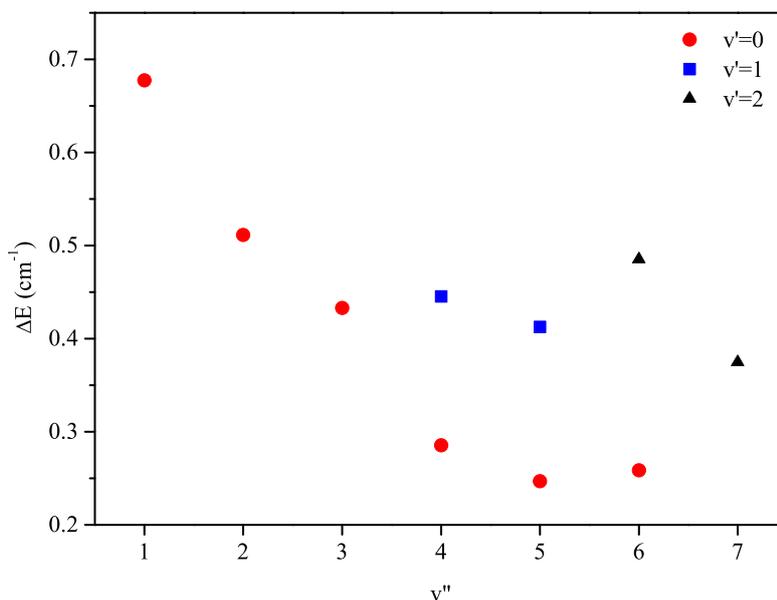
v	$G(v)$	$r_{\text{mín}}$	$r_{\text{máx}}$
0	948,6214	1,10495	1,20266
1	2824,5046	1,07476	1,24504
2	4672,4184	1,05547	1,27668
3	6492,3676	1,04059	1,30405
4	8284,3423	1,02838	1,32901
5	10048,3548	1,01811	1,35242
6	11784,3967	1,00891	1,37475
7	13492,4673	0,99970	1,39629
8	15172,6351	0,99161	1,41732

Tabela 18 – Fatores de Franck-Condon e r-centróides (em Å) referentes à transição $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ da molécula de $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$.

v''	$v'=0$	$v'=1$	$v'=2$
0	$1,66550 \times 10^{-1}$ 1,10914	$3,36008 \times 10^{-1}$ 1,13654	$3,00035 \times 10^{-1}$ 1,16613
1	$2,62536 \times 10^{-1}$ 1,08719	$1,01760 \times 10^{-1}$ 1,10994	$2,11540 \times 10^{-1}$ 1,15658
2	$2,36417 \times 10^{-1}$ 1,06706	$8,67739 \times 10^{-4}$ 1,12430	$1,51562 \times 10^{-1}$ 1,11754
3	$1,59928 \times 10^{-1}$ 1,04814	$7,13315 \times 10^{-2}$ 1,07525	$7,04781 \times 10^{-2}$ 1,09423
4	$9,08180 \times 10^{-2}$ 1,03034	$1,33212 \times 10^{-1}$ 1,05526	$3,94261 \times 10^{-4}$ 1,03423
5	$4,59607 \times 10^{-2}$ 1,01363	$1,32232 \times 10^{-1}$ 1,03696	$3,40845 \times 10^{-2}$ 1,06413
6	$2,14800 \times 10^{-2}$ 0,997921	$9,75468 \times 10^{-2}$ 1,01985	$8,66100 \times 10^{-2}$ 1,04441
7	$9,48061 \times 10^{-3}$ 0,983028	$6,04931 \times 10^{-2}$ 1,00395	$1,02636 \times 10^{-1}$ 1,02674
8	$4,01420 \times 10^{-3}$ 0,968824	$3,35042 \times 10^{-2}$ 0,989170	$8,69110 \times 10^{-2}$ 1,01030

Em relação aos resultados aqui obtidos, o primeiro ponto importante a ser observado diz respeito às origens das bandas analisadas e apresentadas na Tabela 10. Comparando as mesmas com as reportadas por Danielak *et al.* (104), foram detectadas diferenças de até $0,7\text{ cm}^{-1}$ entre essas. A Figura 26 ilustra as diferenças entre nossos valores e aqueles previamente apresentados em (104) para cada valor de número quântico vibracional v' do estado eletrônico superior em função do número quântico vibracional v'' do estado eletrônico inferior. Essa diferença entre nossos valores e os relatados anteriormente se deve provavelmente ao fato de que no caso da espectroscopia por transformada de Fourier, os números de onda são dados em valor absoluto, não havendo assim a necessidade de calibração dos espectros, como é o caso de espectrômetros de rede, o qual foi usado na referência mencionada. Desse modo, tem-se que os resultados obtidos na presente tese apresentam uma maior precisão do que aqueles reportados anteriormente.

Figura 26 – Diferença entre os valores das origens das bandas obtidos no presente trabalho e os apresentados por Danielak *et al.* (104) para cada nível vibracional do estado eletrônico superior $\text{A}^2\Sigma^+$ em função do número quântico de vibração do estado fundamental $\text{X}^2\Pi$.



Um segundo ponto a ser considerado diz respeito aos valores das constantes rotacionais p e q do estado eletrônico fundamental $\text{X}^2\Pi$ apresentados na Tabela 11. Não há na literatura muita informação sobre os mesmos levando-se em consideração números quânticos vibracionais maiores que 2 (107). Os únicos trabalhos onde tais parâmetros foram obtidos para $v > 2$ foram os de Engleman *et al.* (92) e Danielak *et al.* (104), onde o primeiro realizou uma análise banda a banda, enquanto o segundo efetuou uma análise

global como a realizada no presente trabalho. Por esta razão, pode-se dizer que uma comparação dos resultados obtidos em nossa análise com aqueles recentemente relatados na literatura só faz sentido quando comparados aos resultados trazidos pela referência (104).

Um outro ponto a ser discutido se refere ao parâmetro de spin-rotação γ do estado eletrônico $\text{A}^2\Sigma^+$. O mesmo foi medido com razoável precisão somente para alguns níveis vibracionais do presente estado, tais como $v' = 0$ (108, 109), $v' = 1$ (87, 110), e $v' = 3$ (111, 112), não havendo acurácia para $v' = 2$. Nesta tese o presente parâmetro foi obtido de modo direto para cada nível vibracional registrado, $v' = 0$, $v' = 1$ e $v' = 2$, sem mantê-los fixos durante os cálculos. Timmermann (108) e Walleinstein (109) obtiveram $\gamma = -2,680(5) \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ para $v' = 0$, enquanto em nosso trabalho encontramos o valor de $-2,694(27) \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ para a mesma constante. Para o nível vibracional $v' = 1$ encontramos $\gamma = -2,686(33) \times 10^{-3}$ enquanto Miller *et al.* (110) e Murphy *et al.* (87) obtiveram, respectivamente, $-2,6718(13) \times 10^{-3}$ e $-2,643(22) \times 10^{-3}$. Para $v' = 2$, até onde sabemos nenhum valor do parâmetro mencionado foi determinado experimentalmente com grande precisão para que possa ser comparado ao valor aqui relatado.

5.4 Conclusão Parcial

No presente estudo foi realizada uma nova análise do Sistema γ da molécula de $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ por meio da técnica de espectroscopia por transformada de Fourier em alta resolução. Através dessa análise as posições de algumas das origens das bandas foram corrigidas, fornecendo assim valores mais precisos para as mesmas. De posse dessas, calculou-se as curvas de energia potencial para ambos os estados eletrônicos $\text{A}^2\Sigma^+$ e $\text{X}^2\Pi$ através do método RKR. Posteriormente, fez-se então uso do método IPA para aprimorar os potenciais fornecidos. Vale ressaltar que, como a absorção na região do ultravioleta é uma das formas utilizadas para determinar a concentração desse radical na atmosfera, uma melhoria nos valores das origens das bandas é crucial para uma melhor avaliação desse poluente. Na sequência, realizou-se o cálculo dos fatores de Franck-Condon. Em relação aos parâmetros p e q referentes ao estado eletrônico $\text{X}^2\Pi$, os valores obtidos na presente tese são consistentes com os obtidos em trabalhos anteriores (92, 104). Além disso, outro ponto relevante deste estudo foram os valores obtidos para o parâmetro de spin-rotação γ referente ao estado $\text{A}^2\Sigma^+$. Os valores obtidos neste trabalho correspondentes aos níveis vibracionais $v = 0$ e $v = 1$ estão em plena concordância com aqueles já reportados na literatura (108, 109, 110, 87). Para $v = 2$ não há referências que tragam o valor de γ com precisão razoável, impossibilitando desse modo uma comparação. Pretende-se realizar novos estudos para obter mais dados sobre o estado eletrônico $\text{A}^2\Sigma^+$ por meio da descarga elétrica em catodo oco com o intuito de obter excitação de níveis vibracionais mais elevados do estado eletrônico superior do sistema de banda do radical $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$.

6 Estudo Espectroscópico da Molécula de $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$

O presente capítulo se destina a apresentar os métodos utilizados desde a interpretação do espectro da transição eletrônica $\text{B}^2\Sigma^+ \rightarrow \text{X}^2\Sigma^+$, denominada Primeiro Sistema Negativo da molécula de $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$, por meio da técnica de espectroscopia por transformada de Fourier, até a obtenção das curvas de energia potencial da mesma. Parte dos resultados reportados neste capítulo são baseados no manuscrito:

- VENTURA, Laiz R. *et al.* Revisiting $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$ first negative system: An experimental and theoretical study. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, v. 256, p. 107312, 2020.

6.1 Revisão de Análises Anteriores

O íon molecular $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$ possui um lugar extremamente relevante na história dos estudos espectroscópicos. O mesmo desempenha um papel importante em uma variedade de aplicações que ocorrem tanto no espaço quanto na Terra, estando presente nas áreas de astrofísica (113) e plasma (114). Sua presença nos permite compreender uma série de processos químicos e físicos que ocorrem, por exemplo, em caudas de cometas, nuvens moleculares, estrelas, atmosfera solar e de outros planetas (1). O aumento de lançamentos e observações de foguetes e satélites reforçou ainda mais a necessidade por sua compreensão (115). Tem-se a existência de quatro importantes sistemas de bandas atribuídos ao monóxido de carbono ionizado, os quais são resultado das transições entre os estados eletrônicos $\text{X}^2\Sigma^+$, $\text{A}^2\Pi_i$, $\text{B}^2\Sigma^+$ e $\text{C}^2\Delta_r$. Esses sistemas de bandas foram historicamente distinguidos como Primeiro Sistema Negativo ($\text{B}^2\Sigma^+ \rightarrow \text{X}^2\Sigma^+$), Cauda de Cometa ($\text{A}^2\Pi_i \rightarrow \text{X}^2\Sigma^+$), Baldet-Johnson ($\text{B}^2\Sigma^+ \rightarrow \text{A}^2\Pi_i$) e Marschand-D’Incan-Janin ($\text{C}^2\Delta_r \rightarrow \text{A}^2\Pi_i$). Em 1908, Pluvinel e Baldet (116) foram os primeiros a observar a transição $\text{A}^2\Pi_i \rightarrow \text{X}^2\Sigma^+$ na cauda do cometa Morehouse. A partir de então, passou-se a realizar um número considerável de estudos espectroscópicos sobre os estados e transições eletrônicas da presente molécula.

Dos vários sistemas de bandas associados ao íon $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$, o Primeiro Sistema Negativo ($\text{B}^2\Sigma^+ \rightarrow \text{X}^2\Sigma^+$), observado originalmente por Deslandres (117), consiste em um extenso grupo de bandas uniformemente degradadas em direção ao vermelho. A presente transição tem sido objeto de diversos estudos, como por exemplo os de Johnson (118) e Blackburn (119), que relataram bandas adicionais associadas a esse sistema. Posteriormente, Coster *et al.* (120), Schmid (121) e Biskamp (122) realizaram a análise rotacional em níveis vibracionais mais baixos. No entanto, esses estudos não forneceram constantes rotacionais

confiáveis devido as linhas sobrepostas e a baixa resolução. Em 1933, a análise rotacional da banda 0 – 0 foi realizada por Schmid e Gerö (123), os quais estabeleceram ambas as transições eletrônicas envolvendo o Primeiro Sistema Negativo e Cauda de Cometa possuíam em comum o estado fundamental $\text{X}^2\Sigma^+$. Woods (124) também contribuiu para o entendimento do cátion, sendo o primeiro a estudar a divisão do spin dos estados $\text{B}^2\Sigma^+$ e $\text{X}^2\Sigma^+$. Usando espectroscopia de alta resolução, Rao (125) encontrou um conjunto de constantes moleculares para ambos os estados e fez uma análise abrangente desse sistema, permitindo desse modo a obtenção das origens das bandas e das constantes rotacionais mais precisas para ambos os estados. Depois disso, diversos espectros do presente radical ainda foram produzidos. O estado eletrônico fundamental dessa molécula foi medido usando espectroscopia laser de infravermelho por Davies e Rothwell (126). Relatos das constantes de divisão de spin de vários níveis vibracionais dos estados $\text{B}^2\Sigma^+$ e $\text{X}^2\Sigma^+$ foram realizados por Misra *et al.* (127). Em 1992, Haridass *et al.* (128) empregaram estudos anteriores obtidos através de dados experimentais de micro-ondas (129, 130) e infravermelho (126, 125, 127, 131) para melhorar as constantes moleculares dos estados $\text{X}^2\Sigma^+$, $\text{B}^2\Sigma^+$ e $\text{A}^2\Pi_i$ do $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$. Em relação ao estado eletrônico fundamental, os estudos de Bogey *et al.* (130), na região do comprimento de onda do milímetro forneceu constantes moleculares extremamente precisas para os primeiros cinco níveis vibracionais do presente íon molecular. Os estudos realizados até o início dos anos 2000 para a presente molécula foram resumidos por Reddy e Haridass (3).

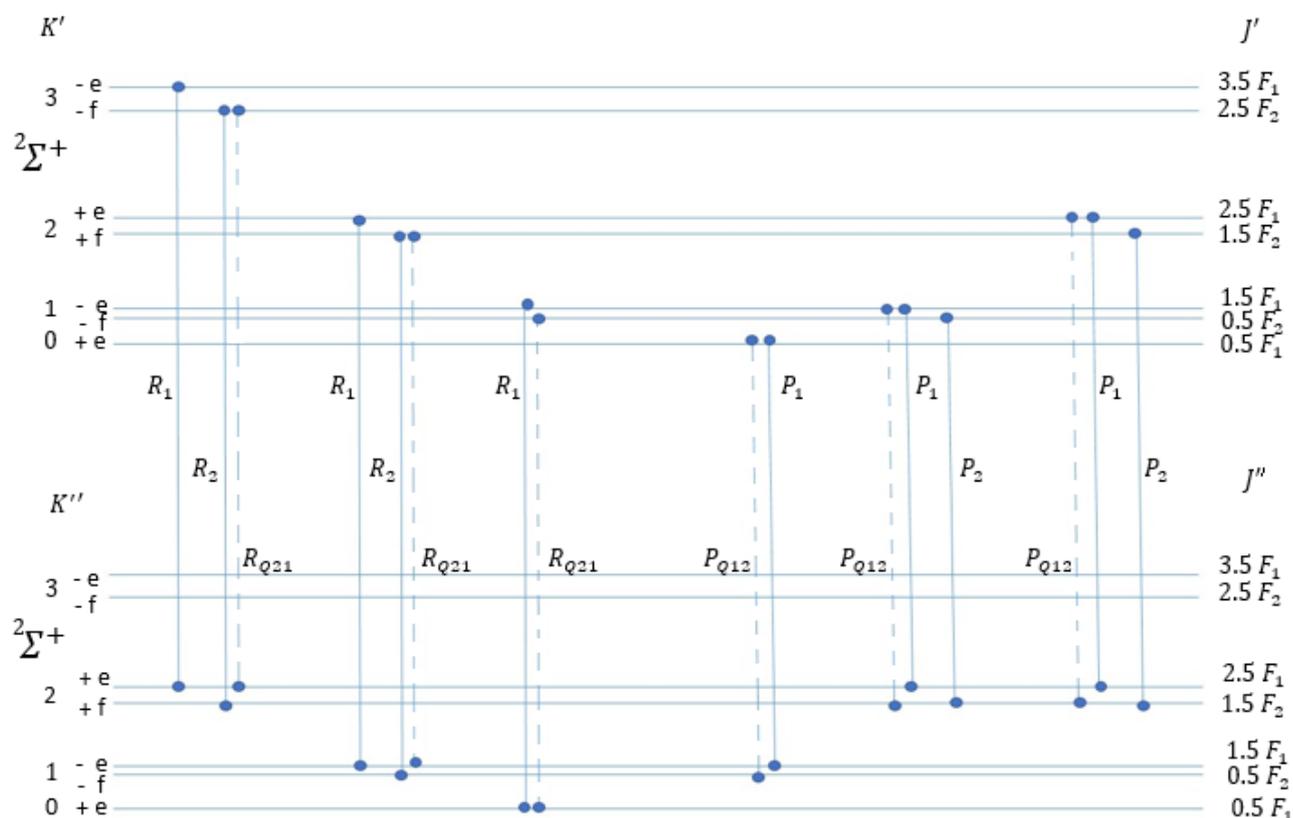
Os estudos experimentais mais recentes para o Primeiro Sistema Negativo foram realizados por Szajna *et al.* (132, 133) usando espectroscopia de rede em alta resolução. A partir dessas últimas análises, os números de onda referentes à transição $\text{B}^2\Sigma^+ \rightarrow \text{X}^2\Sigma^+$ foram reduzidos a constantes moleculares pelo uso de métodos modernos e novas constantes rotacionais foram relatadas.

6.2 A Transição Eletrônica $\text{B}^2\Sigma^+ \rightarrow \text{X}^2\Sigma^+$

O Primeiro Sistema Negativo ($\text{B}^2\Sigma^+ \rightarrow \text{B}^2\Sigma^+$) da molécula de $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$ representa uma transição entre dois estados eletrônicos que pertencem sempre ao caso (b) de Hund e portanto a regra de seleção $\Delta K = \pm 1$ permanece, enquanto $\Delta K = 0$ é proibida (1). A estrutura rotacional de uma banda decorrente de tal transição consiste em quatro ramas principais, designadas por R_{11ee} , R_{22ff} , P_{11ee} e P_{22ff} , e duas ramas secundárias, definidas como R_{Q21fe} e P_{Q12fe} , como é mostrado esquematicamente na Figura 27. Aqui os subscritos 1 e 2 se referem às componentes F_1 e F_2 , respectivamente, enquanto e e f se referem à paridade do nível rotacional. Em geral, as duas ramas secundárias são muito fracas, podendo não ser observadas em muitos casos. Além disso, caso as linhas espectrais não sejam totalmente resolvidas (com uma resolução da ordem de 10^{-3} cm^{-1}), não é possível discernir a separação do dubleto pela divisão do spin, e observamos apenas uma rama R e

uma rama P .

Figura 27 – Diagrama esquemático de nível de energia indicando as transições rotacionais de uma banda pertencente à transição eletrônica $^2\Sigma^+ \rightarrow ^2\Sigma^+$. Fonte: Figura extraída da Referência (1) e alterada pela autora.



Ambos os estados eletrônicos envolvidos são representados pelo Hamiltoniano efetivo de Brown *et al.* (105). Os elementos de matriz do Hamiltoniano para o estado $^2\Sigma^+$ pertencente ao Primeiro Sistema Negativo da molécula de CO^+ relevantes para o presente trabalho segundo (106) são dados por

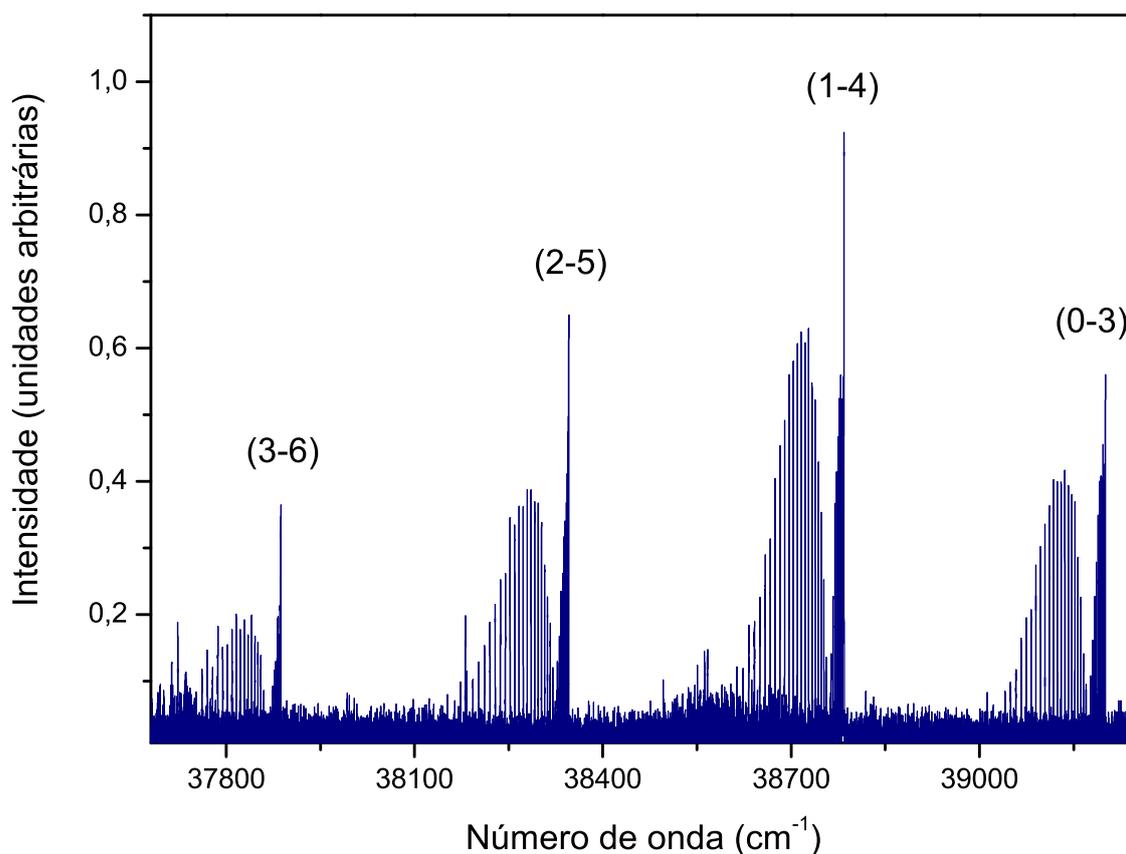
$$^2\Sigma^{e,f} : T_v + B_v(x+1)(x+1 \mp 1) - D_v(x+1)^2(x+1 \mp 1)^2 + 0,5\gamma_v(x+1 \mp 1), \quad (6.1)$$

onde T_v é o termo de energia do estado eletrônico, B_v e D_v são as constantes de rotação e distorção centrífuga, γ_v representa a constante de spin-rotação, com $x = (J + 0,5) - 1$. Os sinais \pm e \mp presentes nos elementos de matriz se referem, respectivamente, aos níveis e e f .

6.3 Análise Espectroscópica do Primeiro Sistema Negativo da Molécula de $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$

Apresentamos na presente seção os resultados obtidos por meio do estudo realizado nesta tese referente ao Primeiro Sistema Negativo da molécula de $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$. O espectro da mesma foi produzido e registrado como exposto na Subseção 3.3.2. Um total de treze bandas provenientes da transição $\text{B}^2\Sigma^+ \rightarrow \text{X}^2\Sigma^+$ foram registradas. Na Figura 28 pode ser visto parte do espectro obtido, onde são mostradas as transições vibracionais (0-3), (1-4), (2-5) e (3-6).

Figura 28 – Parte do espectro da molécula de $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$ referente à transição $\text{B}^2\Sigma^+ \rightarrow \text{X}^2\Sigma^+$. Faz-se indicado na presente imagem algumas das transições vibracionais pertencentes ao Primeiro Sistema Negativo.



De posse do espectro determinou-se por meio do software OPUS^{TM} (74) os números de onda experimentais das linhas espectrais observadas. A atribuição das bandas, ramos e de seus números quânticos rotacionais J correspondentes à transição registrada foi realizada

usando dados disponíveis na literatura referente ao Primeiro Sistema Negativo (119, 122, 125, 127, 128, 133). Para as bandas vibracionais analisadas, as quatro ramos principais (R_{11ee} , R_{22ff} , P_{11ee} e P_{22ff}) e as duas secundárias (R_{Q21fe} e P_{Q12fe}) puderam ser observadas. Uma vez que os números quânticos rotacionais foram atribuídos às suas respectivas linhas, um total de 1318 linhas espectrais foram reduzidas a constantes moleculares de ambos os estados eletrônicos envolvidos na transição por meio do software PGOPHER (75), fazendo-se uso do hamiltoniano efetivo de Brown *et al.* (105). Realizou-se um ajuste global resultando em um desvio padrão da ordem de $1,8 \times 10^{-3}\text{cm}^{-1}$. De modo semelhante ao que foi realizado no estudo das moléculas de $^{14}\text{N}_2$ e $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ e seguindo a expressão 4.8, empregou-se novamente uma convolução gaussiana com uma largura de linha equivalente a $0,25\text{cm}^{-1}$. Uma temperatura rotacional de 400 K foi considerada no ajuste realizado. Na Tabela 19 são apresentados os valores das origens das bandas para cada banda obtida experimentalmente na presente tese, assim como aqueles previamente reportados na literatura por Blackburn (119), Narahari Rao (125), Misra *et al.* (127), Haridass *et al.* (128) e Szajna *et al.* (133) para devidas comparações.

Tabela 19 – Resumo da origem das bandas observadas e analisadas referentes ao Primeiro Sistema Negativo ($B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$) da molécula de $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$.

Banda	Origem da Banda (em cm^{-1})					
	Presente Trabalho	Ref. (133)	Ref. (128)	Ref. (127)	Ref. (125)	Ref. (119)
0-0	45635,0693(55)	47281,9095(20)	45633,677(3)	45633,39	45633,44	45637,7
0-1	43450,9691(91)	43499,750(13)	-	43449,43	43449,62	43452,8
0-2	41297,1193(95)	41296,1483(86)	-	41296,06	41295,97	41299,6
0-3	39173,6788(40)	39172,8956(57)	39172,781(2)	39172,86	39172,76	39179,6
1-2	42976,6790(62)	42975,5150(86)	42975,303(3)	42975,40	42975,40	42976,5
1-3	40853,2385(07)	40852,2623(57)	40852,144(4)	40852,20	40852,15	40855,2
1-4	38760,0586(99)	38759,381(21)	38759,263(5)	38759,23	38759,31	38764,8
1-5	36697,3485(71)	36696,807(24)	36696,767(10)	36696,75	36696,77	36703,7
2-4	40386,6793(52)	40385,848(21)	40385,719(4)	40385,75	40385,72	40385,5
2-5	38323,9692(24)	38323,247(24)	38323,225(11)	38323,26	38223,19	38326,7
2-6	36291,6389(93)	36291,100(33)	36291,052(2)	36291,06	36291,06	36297,2
3-5	39899,7287(87)	39898,915(24)	39898,794(19)	39898,76	39898,85	39896,9
3-6	37867,3985(56)	37866,742(33)	-	-	-	37869,5

Da Tabela 19 pode ser visto que os valores das origens das bandas obtidas em nosso trabalho diferem significativamente daqueles relatados por Szajna *et al.* (133), mas mantêm concordância razoável com aqueles apresentados pelos demais autores. Nota-se particularmente que no caso das bandas (0-0) e (0-1) suas origens correspondentes registradas por Szajna *et al.* (133) apresentam uma diferença de aproximadamente 1646cm^{-1} e 45cm^{-1} , respectivamente, quando comparadas com nossos dados. Essa aparente falta de correlação pode ser atribuída ao fato de que no caso da espectroscopia por

transformada de Fourier, conforme explicado na Seção 3.1, os números de onda são dados em valor absoluto, fazendo com que não haja assim a necessidade de calibração dos espectros como ocorre no caso da espectroscopia de rede. Conforme explicado por Luc e Gerstenkorn (51), a alta precisão das medições do número de onda em uma ampla faixa espectral é uma das grandes vantagens da espectroscopia por transformada de Fourier. Como mencionado na Seção 5.3, foram realizadas correções semelhantes no estudo do radical molecular $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ empregando as mesmas técnicas como as utilizadas na presente análise. Vale ressaltar que, uma vez que o íon molecular $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$ tem sido um assunto de grande importância para medições astrofísicas, uma melhoria na precisão das origens das bandas é extremamente importante para uma melhor avaliação desse gás.

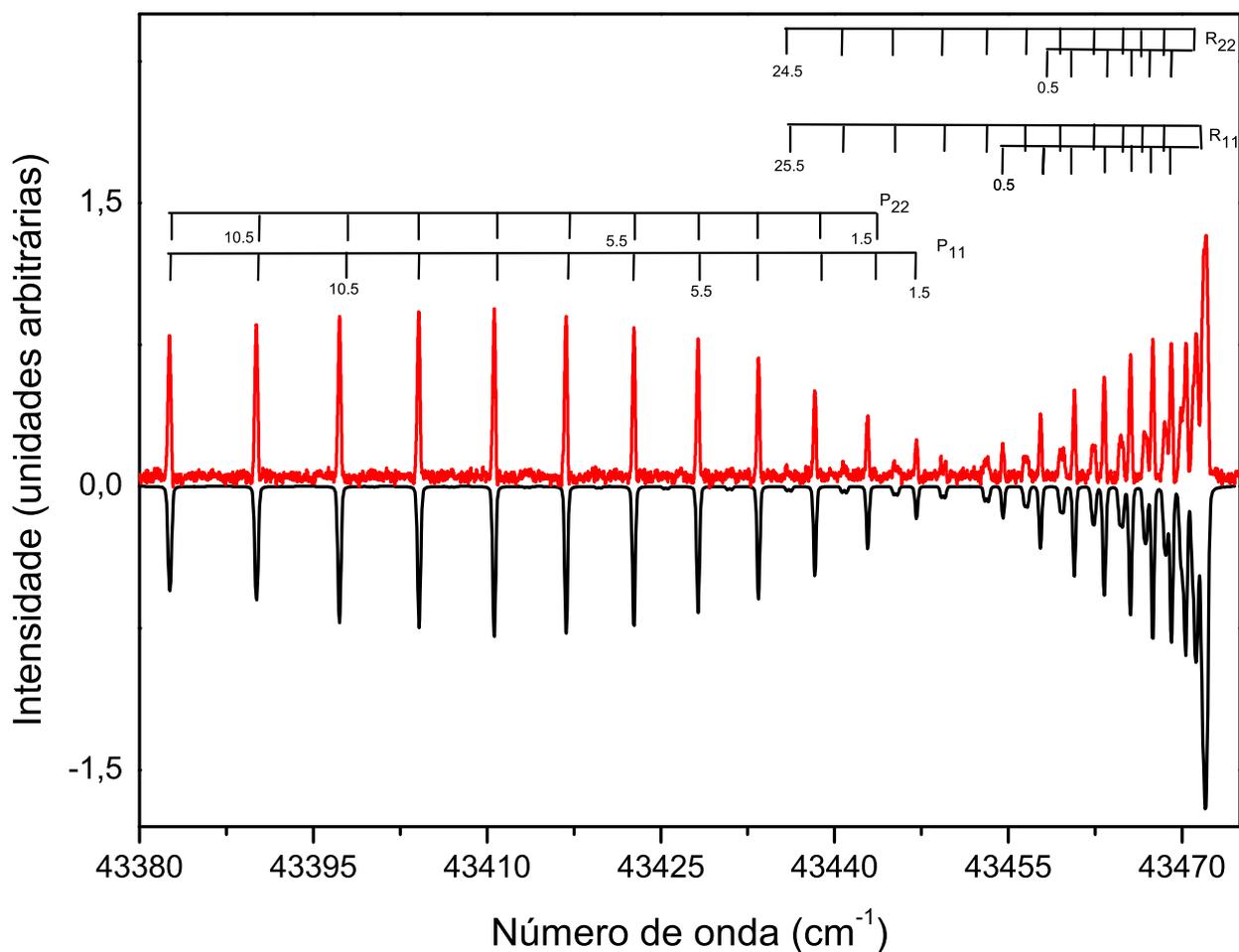
As constantes moleculares obtidas através do ajuste para os estados eletrônicos $X^2\Sigma^+$ e $B^2\Sigma^+$ são apresentadas, respectivamente, nas Tabelas 20 e 21. Nas mesmas são apresentadas, para cada nível vibracional, as constantes de rotação, B_v , de distorção centrífuga, D_v , e de spin-rotação, γ_v . É importante mencionar que durante os cálculos realizados todos os parâmetros espectroscópicos dos estados envolvidos foram deixados livres para um possível ajuste do programa. Com relação às transições utilizadas nos cálculos, tem-se que todas as linhas espectrais observadas e atribuídas foram usadas para a obtenção das constantes moleculares. A qualidade do modelo ajustado das transições observadas pode ser vista na Figura 29 para parte da banda (0-1), onde o espectro observado (superior) e o simulado (inferior) são mostrados simultaneamente, com as respectivas ramas indicadas.

Tabela 20 – Parâmetros rotacionais (em cm^{-1}) referentes ao estado eletrônico $X^2\Sigma^+$ da molécula de $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$.

v	B_v	$D_v \times 10^{-6}$	$\gamma_v \times 10^{-3}$
0	1,967459(36)	6,317(32)	9,106(29)
1	1,948449(16)	6,346(19)	9,052(37)
2	1,929398(89)	6,370(93)	8,972(13)
3	1,910240(44)	6,424(06)	8,928(59)
4	1,890945(34)	6,390(20)	8,743(95)
5	1,871708(17)	6,449(90)	8,594(44)
6	1,852381(44)	6,433(37)	8,413(18)

Tabela 21 – Parâmetros rotacionais (em cm^{-1}) referentes ao estado eletrônico $\text{B}^2\Sigma^+$ da molécula de $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$.

v	B_v	$D_v \times 10^{-6}$	$\gamma_v \times 10^{-2}$
0	1,784661(38)	7,975(04)	2,1344(77)
1	1,754588(94)	8,151(78)	2,055(39)
2	1,724232(07)	8,422(09)	1,937(91)
3	1,693906(20)	8,608(73)	1,823(87)

 Figura 29 – Parte do espectro da banda (0-1) pertencente à transição $\text{B}^2\Sigma^+ \rightarrow \text{X}^2\Sigma^+$ da molécula de $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$. Na parte superior da imagem é mostrado o espectro experimental enquanto na inferior o simulado pelo software PGOPHER. As atribuições das linhas espectrais são indicadas.


A partir dos parâmetros rotacionais listados nas Tabelas 20 e 21 pode-se então calcular as constantes moleculares de equilíbrio para ambos os estados $\text{B}^2\Sigma^+$ e $\text{X}^2\Sigma^+$. As mesmas são apresentadas na Tabela 22, sendo acrescentado nessa os resultados obtidos por Szajna *et al.* (133). Observando os valores listados, temos que um ponto deve ser assinalado. Como consequência da correção da origem das bandas apresentada em nossa análise, pode-se observar uma divergência entre o valor da constante ν_e obtido no presente estudo e pela referência (133) mencionada.

Tabela 22 – Constantes moleculares de equilíbrio (em cm^{-1}) referentes aos estados $\text{B}^2\Sigma^+$ e $\text{X}^2\Sigma^+$ da molécula de $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$.

Constante	$\text{B}^2\Sigma^+$	$\text{X}^2\Sigma^+$
ν_e	45878,204(95)	
	45876,724(48) ^a	
ω_e	1734,480(98)	2214,3904(10)
	1734,626(86) ^a	2214,2219(79) ^a
$\omega_e x_e$	28,033(90)	15,1304(31)
	28,272(38) ^a	15,1509(31) ^a
$\omega_e y_e$	0,3483(38)	-0,00466(83)
	0,3951(41) ^a	-0,00221(30) ^a
B_e	1,799491(21)	1,976964(12)
	1,799526(20) ^a	1,976949(26) ^a
$\alpha_e \times 10^{-2}$	2,9485(71)	1,8952(12)
	2,9579(37) ^a	1,8948(18) ^a
$\gamma_e \times 10^{-4}$	-3,78(78)	-3,32(19)
	-3,17(18) ^a	-3,32(26) ^a
$\varepsilon \times 10^{-5}$	5,25(71)	
	4,15(23) ^a	
$D_e \times 10^{-6}$	7,855(13)	6,318(43)
	7,868(27) ^a	6,3009(97) ^a
$\beta_e \times 10^{-7}$	2,17(13)	0,205(34)
	2,06(14) ^a	0,308(33) ^a
$\gamma_e \times 10^{-2}$	2,197(77)	0,9232(71)
	2,194(14) ^a	
$\alpha_{\gamma_e} \times 10^{-4}$	-1,049(36)	-1,151(43)
	-1,021(64) ^a	
r_e (Å)	1,16875	1,504
	1,6889	1,1521

^aConstantes obtidas por Szajna *et al.* (133).

Através das constantes moleculares de equilíbrio obtidas a partir do ajuste dos dados experimentais apresentadas na Tabela 22, calculou-se então as curvas de energia potencial através do método RKR para ambos os estados eletrônicos. Os resultados obtidos a partir deste cálculo estão contidos na Tabela 23, onde são apresentados os termos de

energia vibracional $G(v)$ correspondentes a cada nível de vibração v e seus respectivos pontos de retorno internos e externos, $r_{\text{mín}}$ e $r_{\text{máx}}$. Os mesmos são comparados com aqueles reportados anteriormente por Szaajna *et al.* (133). Tentou-se recalcular as curvas de energia potencial por meio do método IPA, porém não se obteve sucesso devido a necessidade de mais dados referentes à transição.

Tabela 23 – Valores de energia vibracional (em cm^{-1}) e pontos de retorno internos e externos (em Å) obtidos através do método RKR para ambos os estados eletrônicos $\text{B}^2\Sigma^+$ e $\text{X}^2\Sigma^+$ da molécula de $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$.

		$\text{B}^2\Sigma^+$		$\text{X}^2\Sigma^+$	
		Presente Trabalho	Ref. (133)	Presente Trabalho	Ref. (133)
$v = 0$	$G(v)$	860,2755	859,1895	1103,4120	1103,3801
	$r_{\text{mín}}$	1,11968	1,11978	1,07054	1,07074
	$r_{\text{máx}}$	1,22668	1,22693	1,16514	1,16526
$v = 1$	$G(v)$	2539,8206	2538,5556	3287,5262	3287,2930
	$r_{\text{mín}}$	1,08829	1,08841	1,04122	1,04131
	$r_{\text{máx}}$	1,27635	1,27658	1,20590	1,20597
$v = 2$	$G(v)$	4166,4334	4164,9335	5441,3373	5440,8842
	$r_{\text{mín}}$	1,06870	1,06882	1,02254	1,02243
	$r_{\text{máx}}$	1,31479	1,31503	1,23637	1,23626
$v = 3$	$G(v)$	5742,2030	5740,6941	7564,8172	7564,1405
	$r_{\text{mín}}$	1,05388	1,05402	1,00829	1,00788
	$r_{\text{máx}}$	1,34897	1,34919	1,26278	1,26239
$v = 4$	$G(v)$	7269,2205	7268,2076	9657,9393	9657,0485
	$r_{\text{mín}}$	1,04180	1,04197	0,99664	0,99585
	$r_{\text{máx}}$	1,8081	1,8103	1,694	1,8618
$v = 5$	$G(v)$	8749,750	8749,449	11720,727	11719,951
	$r_{\text{mín}}$	1,150	1,3174	0,8679	0,8552
	$r_{\text{máx}}$	1,1118	1,1139	1,0968	1,0844
$v = 6$	$G(v)$	10185,563	10187,764	13752,940	13751,670
	$r_{\text{mín}}$	1,2244	1,2281	0,7828	0,7642
	$r_{\text{máx}}$	1,4051	1,4071	1,3146	1,2964

As curvas de energia potencial obtidas foram utilizadas no cálculo dos fatores de Franck-Condon e r-centróides associados ao Primeiro Sistema Negativo da molécula de $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$, podendo os mesmos ser vistos na Tabela 24. Ao considerar os presentes fatores de Franck-Condon, uma análise mais cuidadosa das bandas aqui analisadas apresentam uma característica particular. Temos que ao aumentar os valores do número quântico vibracional v'' para um determinado v' fixo, a intensidade da transição tende a diminuir.

Tabela 24 – Fatores de Franck-Condon e r-centróides (em Å, segunda linha) da transição eletrônica $\text{B}^2\Sigma^+ \rightarrow \text{X}^2\Sigma$ da molécula de $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$.

v''	$v'=0$	$v'=1$	$v'=2$	$v'=3$
0	$5,38308 \times 10^{-1}$ 1,14484	$3,15059 \times 10^{-1}$ 1,10590	$1,08590 \times 10^{-1}$ 1,06709	$2,92586 \times 10^{-2}$ 1,02844
1	$3,36189 \times 10^{-1}$ 1,19549	$6,56751 \times 10^{-2}$ 1,15368	$2,73223 \times 10^{-1}$ 1,11830	$1,99139 \times 10^{-1}$ 1,08140
2	$1,02056 \times 10^{-1}$ 1,24334	$3,21920 \times 10^{-1}$ 1,20532	$0,99409 \times 10^{-2}$ 1,17814	$1,17172 \times 10^{-1}$ 1,13014
3	$2,01673 \times 10^{-2}$ 1,28851	$2,11956 \times 10^{-1}$ 1,25239	$1,65819 \times 10^{-1}$ 1,21522	$1,01184 \times 10^{-1}$ 1,18343
4	$2,92244 \times 10^{-3}$ 1,33118	$6,85847 \times 10^{-2}$ 1,29688	$2,58469 \times 10^{-1}$ 1,26186	$3,42692 \times 10^{-2}$ 1,22408
5	$3,26410 \times 10^{-4}$ 1,37316	$1,43889 \times 10^{-2}$ 1,33898	$1,34909 \times 10^{-1}$ 1,30580	$2,20391 \times 10^{-1}$ 1,27178
6	$2,87978 \times 10^{-5}$ 1,41454	$2,16173 \times 10^{-3}$ 1,38073	$4,00941 \times 10^{-2}$ 1,34752	$1,94021 \times 10^{-1}$ 1,31539

6.4 Conclusão Parcial

Neste capítulo foi apresentado um estudo do íon molecular $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$, onde registrou-se por meio da técnica de espectroscopia por transformada de Fourier em alta resolução o espectro da transição eletrônica $\text{B}^2\Sigma^+ \rightarrow \text{X}^2\Sigma^+$ na região do ultravioleta. A análise do espectro obtido possibilitou a realização de uma nova investigação da molécula, permitindo assim a correção das origens das bandas vibracionais tratadas. Como consequência da correção apresentada, pode-se então efetuar o aprimoramento das constantes moleculares de equilíbrio e de rotação das bandas em análise. A partir das correções realizadas, as curvas de energia potencial dos estados $\text{B}^2\Sigma^+$ e $\text{X}^2\Sigma^+$ puderam ser obtidas por meio do método RKR, onde fez-se uso de tais resultados para calcular os fatores de Franck Condon da transição. Diante do exposto, os dados obtidos na presente tese sugerem que os resultados apresentados proporcionam uma melhoria na análise dos espectros vibracionais relativos à transição eletrônica $\text{B}^2\Sigma^+ \rightarrow \text{X}^2\Sigma^+$ da molécula de $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$. Certamente essas descobertas podem ser úteis para observações astroquímicas, bem como referência para outras previsões associadas a sistemas portadores de carbono.

7 Conclusões e Perspectivas Futuras

Encerraremos esta tese com este capítulo, o qual contém as conclusões dos estudos aqui apresentados bem como as perspectivas para a continuação desta linha de pesquisa. No presente trabalho os espectros das moléculas diatômicas de $^{14}\text{N}_2$, $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ e $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$ foram registrados por meio da técnica de espectroscopia por transformada de Fourier em alta resolução. No decorrer desta tese, um grande esforço foi realizado para que houvesse uma otimização das configurações experimentais, resultando em montagens que poderão ser úteis na investigação de outras moléculas em fase gasosa. Novos quatro catodos oco foram construídos, onde esses possuem 11,0 mm, 9,0 mm, 7,0 mm e 2,0 mm de diâmetro interno. Pretende-se usar os mesmos como fonte espectral no registro dos espectros do radical óxido nítrico e monóxido de carbono ionizado, além de efetuar uma caracterização da descarga para que conheçamos a melhor configuração de operação desses.

Realizou-se no Capítulo 4 um estudo complementar para o sistema de transição $\text{C}^3\Pi_u \rightarrow \text{B}^3\Pi_g$ da molécula de $^{14}\text{N}_2$, denominado Segundo Sistema Positivo. Com o intuito de obter mais informações acerca da transição eletrônica em estudo, empregou-se na produção dos espectros da presente molécula uma descarga elétrica mais quente como havia sido sugerido em trabalhos anteriores. Como resultado, tornou-se possível o registro de um espectro molecular contendo 41 bandas vibracionais e uma alta densidade de linhas espectrais. Os dados obtidos foram investigados e constantes espectroscópicas de ambos os estados envolvidos foram aprimoradas. De posse dessas, pode-se calcular novas curvas de potencial, fatores de Franck-Condon e r -centróides. No entanto, perturbações rotacionais puderam ser observadas sob a forma de desaparecimento, deslocamento e anomalias nas intensidades das linhas espectrais, sendo também detectadas linhas extras no espectro. Por meio dos resultados aqui apresentados, pode-se efetuar novos estudos com o intuito de obter uma melhor compreensão acerca das perturbações observadas. Porém, como objetivos futuros temos como meta efetuar novos espectros da molécula para que possamos estar obtendo mais informações acerca das perturbações observadas no estado $\text{C}^3\Pi_u$. Com relação a esse último, pretendemos efetuar uma análise mais detalhada ao que diz respeito à hipótese de que o mesmo apresenta uma pré-dissociação, sendo então esse o motivo que impossibilitaria a observação de números quânticos vibracionais superiores a quatro.

No Capítulo 5 foi realizado o estudo do Sistema γ referente à transição eletrônica $\text{A}^2\Sigma^+ \rightarrow \text{X}^2\Pi$ da molécula de $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$, onde o espectro molecular do mesmo foi obtido em configurações experimentais semelhantes ao espectro da molécula de $^{14}\text{N}_2$. Quatorze bandas vibracionais foram registradas e analisadas, onde pode-se corrigir por meio das mesmas a origem das bandas observadas. Tal procedimento resultou na correção e aprimoramento das constantes moleculares do sistema. Além disso, a presente análise possibilitou um estudo

teórico acerca da constante de acoplamento spin-órbita do estado eletrônico fundamental $X^2\Pi$ do radical óxido nítrico, como reportado em (25). Com o intuito de obtermos uma excitação maior dos níveis vibracionais do estado eletrônico superior, pretendemos utilizar novos tipos de descargas elétricas na produção dos espectros deste radical, como por exemplo descarga em catodo oco.

Em seguida, foi apresentada no Capítulo 6 a análise efetuada para o Primeiro Sistema Negativo ($B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$) da molécula de $^{12}C^{16}O^+$, onde o espectro da mesma foi obtido por meio do uso de um catodo oco com 4,0 mm de diâmetro interno como fonte espectral. Foram registradas treze bandas vibracionais associadas ao sistema em estudo, e de modo semelhante ao que foi realizado nos Capítulos 5, pode-se aprimorar as constantes espectroscópicas e corrigir as origens das bandas do mesmo. Encontra-se em preparo com a participação do professor Maikel Y. Ballester (UFJF) e do doutorando Ramon S. Silva (UFRJ) um artigo onde efetuamos o estudo teórico da constante de spin-rotação do estado eletrônico $X^2\Sigma^+$.

Referências

- 1 HERZBERG, G. *Molecular Spectra and Molecular Structure: I. Spectra of Diatomic Molecules*. New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1950.
- 2 HERZBERG, G. *The spectra and structures of simple free radicals: an introduction to molecular spectroscopy*. Mineola: Dover Publications, Inc, 1971.
- 3 REDDY, S. P.; HARIDASS, C. Spectra of the Isotopomers of CO^+ , N_2^+ , and NO in the Ultraviolet. In: *Ultraviolet Spectroscopy And Uv Lasers*. [S.l.]: CRC Press, 2002. p. 85–133.
- 4 KAPLAN, J. The spectrum of the aurora borealis. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 69, n. 1785, p. 296–297, 1929.
- 5 KAPLAN, J. The excitation of the auroral green line by metastable nitrogen molecules. *Physical Review*, APS, v. 49, n. 1, p. 67, 1936.
- 6 ELVEY, C. Aurora borealis. In: *Advances in Electronics and Electron Physics*. [S.l.]: Elsevier, 1957. v. 9, p. 1–42.
- 7 BURFORD, R. J.; FRYZUK, M. D. Examining the relationship between coordination mode and reactivity of dinitrogen. *Nature Reviews Chemistry*, Nature Publishing Group, v. 1, n. 4, p. 1–13, 2017.
- 8 MOSES, J. I. et al. Disequilibrium carbon, oxygen, and nitrogen chemistry in the atmospheres of hd 189733b and hd 209458b. *The Astrophysical Journal*, IOP Publishing, v. 737, n. 1, p. 15, 2011.
- 9 STROBEL, D. F.; SHEMANSKY, D. Euv emission from titan's upper atmosphere: Voyager 1 encounter. *Journal of Geophysical Research: Space Physics*, Wiley Online Library, v. 87, n. A3, p. 1361–1368, 1982.
- 10 MCKAY, C. P. The search for life on mars. *Planetary and Interstellar Processes Relevant to the Origins of Life*, Springer, p. 263–289, 1997.
- 11 CHUDJAK, S.; KOZÁKOVÁ, Z.; KRCMA, F. Study of chemical processes initiated by electrical discharge in titan-related atmosphere at laboratory temperature and pressure. *ACS Earth and Space Chemistry*, ACS Publications, v. 5, n. 3, p. 535–543, 2021.
- 12 CRISPIM, L. W. et al. Modelling spark-plug discharge in dry air. *Combustion and Flame*, Elsevier, v. 198, p. 81–88, 2018.
- 13 BOLTNEV, R. et al. Luminescence of molecular nitrogen in cryogenic plasmas. *Low Temperature Physics*, AIP Publishing LLC, v. 45, n. 7, p. 732–736, 2019.
- 14 HIDAI, M.; MIZOBE, Y. Recent advances in the chemistry of dinitrogen complexes. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 95, n. 4, p. 1115–1133, 1995.
- 15 GARRIDO, J. d. D.; BALLESTER, M. Y. Relaxation processes in non-reactive collisions of H_2 and N_2 at high translational energies. *Molecular Physics*, Taylor & Francis, v. 119, n. 5, p. e1831635, 2021.

- 16 LAUX, C. O.; KRUGER, C. H. Arrays of radiative transition probabilities for the N₂ first and second positive, no beta and gamma, N₂⁺ first negative, and O₂ Schumann-Runge band systems. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, v. 48, n. 1, p. 9–24, 1992. ISSN 00224073.
- 17 MCDERMID, I. S.; LAUDENSLAGER, J. B. Radiative lifetimes and electronic quenching rate constants for single-photon-excited rotational levels of NO (A²Σ⁺, ν' = 0). *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, Elsevier, v. 27, n. 5, p. 483–492, 1982.
- 18 KIVEL, B.; MAYER, H.; BETHE, H. Radiation from hot air: Part i. theory of nitric oxide absorption. *Annals of Physics*, Elsevier, v. 2, n. 1, p. 57–80, 1957.
- 19 STIEPEN, A. et al. The vertical distribution of the venus no nightglow: Limb profiles inversion and one-dimensional modeling. *Icarus*, Elsevier, v. 220, n. 2, p. 981–989, 2012.
- 20 DIXON, T. A.; WOODS, R. C. Microwave Absorption Spectrum of the CO⁺ Ion. *Physical Review Letters*, APS, v. 34, n. 2, p. 61, 1975.
- 21 XING, W. et al. Accurate potential energy curves, spectroscopic parameters, transition dipole moments, and transition probabilities of 21 low-lying states of the CO⁺ cation. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, Elsevier, v. 210, p. 62–73, 2018.
- 22 VENTURA, L. R.; FELLOWS, C. The N₂ second positive (C³Π_u → B³Π_g) system reviewed: Improved data and analysis. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, Elsevier, v. 239, p. 106645, 2019.
- 23 SILVA, R. S. da et al. A novel investigation of the N₂ (C³Π_u B³Π_g) and N₂ (C⁵Π_u- A⁵Σ_g⁺) band systems using accurate functional forms. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, Elsevier, v. 253, p. 107130, 2020.
- 24 VENTURA, L. R.; FELLOWS, C. The ¹⁴N¹⁶O γ system reviewed through Fourier transform spectroscopy. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, Elsevier, v. 246, p. 106900, 2020.
- 25 SILVA, R. S. da et al. Theoretical study of the spin-orbit coupling in the X²Π state of NO. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 780, p. 138896, 2021.
- 26 KOSMAN, W. M.; HINZE, J. Inverse perturbation analysis: Improving the accuracy of potential energy curves. *Journal of Molecular Spectroscopy*, Elsevier, v. 56, n. 1, p. 93–103, 1975.
- 27 VIDAL, C.; SCHEINGRABER, H. Determination of diatomic molecular constants using an inverted perturbation approach: Application to the A¹Σ_u⁺-X¹Σ_g⁺ system of Mg₂. *Journal of Molecular Spectroscopy*, Elsevier, v. 65, n. 1, p. 46–64, 1977.
- 28 RYDBERG, R. Graphische darstellung einiger bandenspektroskopischer ergebnisse. *Zeitschrift für Physik*, Springer, v. 73, n. 5-6, p. 376–385, 1932.
- 29 RYDBERG, R. Über einige potentialkurven des quecksilberhydrids. *Zeitschrift Für Physik*, Springer, v. 80, n. 7-8, p. 514–524, 1933.

- 30 KLEIN, O. Zur berechnung von potentialkurven für zweiatomige moleküle mit hilfe von spektraltermen. *Zeitschrift für Physik*, Springer, v. 76, n. 3-4, p. 226–235, 1932.
- 31 REES, A. The calculation of potential-energy curves from band-spectroscopic data. *Proceedings of the Physical Society*, IOP Publishing, v. 59, n. 6, p. 998, 1947.
- 32 VENTURA, L. R. et al. Revisiting $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$ first negative system: An experimental and theoretical study. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, Elsevier, v. 256, p. 107312, 2020.
- 33 HAKEN, H.; WOLF, H. C. *The physics of atoms and quanta: introduction to experiments and theory*. Los Angeles: Springer Science & Business Media, 2005.
- 34 SAKURAI, J. J. *Modern quantum mechanics*. Los Angeles: Addison-Wesley Publishing Company, 1994.
- 35 ATKINS, P. W.; FRIEDMAN, R. S. *Molecular quantum mechanics*. New York: Oxford University Press, 2011.
- 36 BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927.
- 37 LEVINE, I. N. *Quantum chemistry*. Upper Saddle River, NJ: Pearson Prentice Hall, 2009.
- 38 DEMTRÖDER, W. *Molecular physics: theoretical principles and experimental methods*. London: John Wiley & Sons, 2008.
- 39 KOPP, I.; HOUGEN, J. Rotational energy levels of states and intensities in transitions: Applications to some heavier hydrides. *Canadian Journal of Physics*, NRC Research Press, v. 45, n. 8, p. 2581–2596, 1967.
- 40 BROWN, J. et al. The labeling of parity doublet levels in linear molecules. *Journal of Molecular Spectroscopy*, Academic Press, v. 55, n. 1-3, p. 500–503, 1975.
- 41 LEFEBVRE-BRION, H. *Perturbations in the Spectra of Diatomic Molecules*. London: Academic Press, 1986.
- 42 FRANCK, J. Elementary processes of photochemical reactions. *Transactions of the Faraday Society*, Royal Society of Chemistry, v. 21, n. February, p. 536–542, 1925.
- 43 CONDON, E. U. Nuclear motions associated with electron transitions in diatomic molecules. *Physical Review*, APS, v. 32, n. 6, p. 858, 1928.
- 44 CHAER, M. A. Espectro eletrônico de moléculas diatômicas. *Notas de Aula*, UFRJ, p. 39, 2022.
- 45 BELL, R. J. *Introductory Fourier Transform Spectroscopy*. New York: Academic Press, 1972.
- 46 MICHELSON, A. A. *Experimental Determination of the Velocity of Light*. US Naval Academy, Annapolis: Nautical Almanac Office, 1880. v. 1.
- 47 MICHELSON, A. A.; MORLEY, E. W. On the Relative Motion of the Earth and of the Luminiferous Ether. *American Journal of Science*, v. 34, p. 333–345, 1887.

- 48 CONNES, J. Domaine d'utilisation de la méthode par transformée de fourier. *Journal de Physique et le Radium*, n. 19, p. 197–208, mars 1958.
- 49 JACQUINOT, P. Caractères communs aux nouvelles méthodes de spectroscopie interférentielle; facteur de mérite. 1958.
- 50 HERRES, W.; GRONHOLZ, J. Understanding FT-IR Data Processing. *Part I*, Wiley-Interscience Hoboken, v. 1, p. 352–356, 1984.
- 51 LUC, P.; GERSTENKORN, S. Fourier transform spectroscopy in the visible and ultraviolet range. *Applied Optics*, v. 17, n. 9, p. 1327, may 1978. ISSN 0003-6935.
- 52 SMIRNOV, B. M. *Fundamentals of ionized gases: basic topics in plasma physics*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2012.
- 53 NAIDU, M. S. *High voltage engineering*. [S.l.]: Tata McGraw-Hill Education, 2013.
- 54 KNIGHT, D. D. *Energy deposition for high-speed flow control*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2019. v. 47.
- 55 ENGEL, A. V. *Ionized gases*. [S.l.]: Springer, 1965.
- 56 TSUI, K. Variational and transport properties of high-pressure arc plasmas. *Journal of applied physics*, American Institute of Physics, v. 62, n. 7, p. 2707–2712, 1987.
- 57 ROUX, F.; MICHAUD, F.; VERVLOET, M. High-resolution Fourier spectrometry of $^{14}\text{N}_2$: analysis of the (0–0),(0–1),(0–2),(0–3) bands of the $\text{C}^3\Pi_u - \text{B}^3\Pi_g$ system. *Canadian Journal of Physics*, NRC Research Press, v. 67, n. 2-3, p. 143–147, 1989.
- 58 ROUX, F.; MICHAUD, F.; VERVLOET, M. High-resolution Fourier spectrometry of $^{14}\text{N}_2$ violet emission spectrum: extensive analysis of the $\text{C}^3\Pi_u \rightarrow \text{B}^3\Pi_g$ system. *Journal of molecular spectroscopy*, Elsevier, v. 158, n. 2, p. 270–277, 1993.
- 59 NIEMANN, H. B. et al. The abundances of constituents of Titan's atmosphere from the GCMS instrument on the Huygens probe. *Nature*, v. 438, n. 7069, p. 779–784, dec 2005. ISSN 0028-0836.
- 60 HULTHÉN, E.; JOHANSSON, G. Untersuchung über das zweite positive stickstoffspektrum. messungen der banden 3536, 3755, 3805. *Zeitschrift für Physik*, Springer, v. 26, n. 1, p. 308–322, 1924.
- 61 LINDAU, P. Über den bau der zweiten positiven gruppe der stickstoffbanden. *Zeitschrift für Physik*, Springer, v. 26, n. 1, p. 343–370, 1924.
- 62 LINDAU, P. Über den bau der zweiten positiven gruppe der stickstoff banden. *Zeitschrift für Physik*, Springer, v. 30, n. 1, p. 187–199, 1924.
- 63 MECKE, R.; LINDAU, P. Über den bau der zweiten positiven gruppe der stickstoffbanden. *Phys. Z.*, Springer, v. 25, n. 1, p. 277–278, 1924.
- 64 HERZBERG, G. Predissociation and related phenomena. *Ergeb. Exackten Naturwiss*, v. 10, p. 207–284, 1931.
- 65 COSTER, D.; BRONS, F.; ZIEL, A. Van der. Die sogenannte zweite positive gruppe des stickstoffspektrums. *Zeitschrift für Physik*, Springer, v. 84, n. 5-6, p. 304–334, 1933.

- 66 GUNTSCH, A. Zur struktur der zweiten positiven stickstoffgruppe. *Zeitschrift für Physik*, Springer, v. 86, n. 3-4, p. 262–273, 1933.
- 67 BÜTTENBENDER, G.; HERZBERG, G. Über die Struktur der zweiten positiven Stickstoffgruppe und die Prädissoziation des N₂-Moleküls. *Annalen der Physik*, Wiley Online Library, v. 413, n. 6, p. 577–610, 1934.
- 68 COSTER, D.; DIJK, E. V.; LAMERIS, A. Predissociation in the upper level of the second positive group of nitrogen (C³Π). *Physica*, Elsevier, v. 2, n. 1-12, p. 267–272, 1935.
- 69 BUDÓ, A. Über die Triplett-Bandentermformel für den allgemeinen intermediären Fall und Anwendung derselben auf die B³Π, C³Π-Terme des N₂ -Moleküls. *Zeitschrift für Physik*, Springer, v. 96, n. 3-4, p. 219–229, 1935.
- 70 DIEKE, G. H.; HEATH, D. F. The first and second positive bands of N₂. *Johns Hopkins Spectroscopic Report*, Baltimore, Md. : Johns Hopkins University, Dept. of Physics, n. 17, p. 113–307, March 1959.
- 71 LOFTHUS, A.; KRUPENIE, P. H. The spectrum of molecular nitrogen. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v. 6, n. 1, p. 113–307, jan 1977. ISSN 0047-2689.
- 72 BROWN, J.; MERER, A. Lambda-type doubling parameters for molecules in π electronic states of triplet and higher multiplicity. *Journal of Molecular Spectroscopy*, Elsevier, v. 74, n. 3, p. 488–494, 1979.
- 73 PEARSE, R. W. B.; GAYDON, A. G. *Identification of molecular spectra*. London: Chapman and Hall, 1976.
- 74 . Bruker Optik GmbH OPUS 7.5.18. 2014.
- 75 WESTERN, C. M. PGOPHER: A program for simulating rotational, vibrational and electronic spectra. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, v. 186, p. 221–242, jan 2017. ISSN 00224073.
- 76 BERNATH, P. F. Mollist: molecular line lists, intensities and spectra. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, Elsevier, v. 240, p. 106687, 2020.
- 77 HUBER, K.; VERVLOET, M. Rotational analysis of the herman infrared bands of nitrogen. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 89, n. 9, p. 5957–5959, 1988.
- 78 HUBER, K.; VERVLOET, M. High-resolution Fourier transform spectroscopy of supersonic jets. The C³Π_{ui}- A⁵Σ_g⁵ Herman infrared bands of ¹⁴N₂. *Journal of Molecular Spectroscopy*, Elsevier, v. 153, n. 1-2, p. 17–25, 1992.
- 79 PARTRIDGE, H. et al. Theoretical study of the A⁵Σ_g⁺ and C³Π_u states of N₂: Implications for the N₂ afterglow. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 88, n. 5, p. 3174–3186, 1988.
- 80 WERNER, H.-J. e. a. Molpro. a package of ab initio programs, See <http://www.molpro.net>, 2012, version 2012.1.
- 81 WERNER, H.-J.; KNOWLES, P. J. An efficient internally contracted multiconfiguration–reference configuration interaction method. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 89, n. 9, p. 5803–5814, 1988.

- 82 LEFEBVRE-BRION, H.; FIELDS, R. W. *The Spectra and Dynamics of Diatomic Molecules*. Revised an. [S.l.]: Elsevier Inc., 2004. 786 p. ISBN 9780124414563.
- 83 W.LEDBETTERJR., J.; DRESSLER, K. Interaction of the $C^3\Pi_u$ and $C^3\Pi_u$ states in $^{14}N_2$, $^{14}N^{15}N$, and $^{15}N_2$. *Journal of Molecular Spectroscopy*, v. 63, n. 3, p. 370–390, 1976.
- 84 PIRALI, O.; TOKARYK, D. Optogalvanic spectroscopy of the $C^{\infty}5\Pi_{ui}$ - $A^{\prime}5\Sigma_g^5$ electronic system of N_2 . *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 125, n. 20, p. 204308, 2006.
- 85 PLATT, U.; STUTZ, J. *Differential Optical Absorption Spectroscopy*. 1st. ed. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008. (Physics of Earth and Space Environments). ISBN 978-3-540-21193-8.
- 86 THORNTON, J. A. Ozone production rates as a function of NO x abundances and HO x production rates in the Nashville urban plume. *Journal of Geophysical Research*, v. 107, n. D12, p. 4146, 2002. ISSN 0148-0227.
- 87 MURPHY, J.; BUSHAW, B.; MILLER, R. Doppler-free two-photon fluorescence excitation spectroscopy of the $A \leftarrow X$ (1, 0) band of nitric oxide: Fine structure parameter for the ($3s\sigma$) $A^2\Sigma^+(v=1)$ Rydberg state of $^{14}N^{16}O$. *Journal of Molecular Spectroscopy*, Elsevier, v. 159, n. 1, p. 217–229, 1993.
- 88 LIVEING, G. D.; DEWAR, J. On the origin of the hydrocarbon flame spectrum. *Proceedings of the Royal Society of London*, The Royal Society London, v. 34, n. 220-223, p. 418–429, 1883.
- 89 STRUTT, R. J. Spectroscopic observations on the active modification of nitrogen.—v. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, The Royal Society London, v. 93, n. 650, p. 254–267, 1917.
- 90 DEÉZSI, I. A recent rotational analysis of the γ bands of the no molecule. *Acta Physica Academiae Scientiarum Hungaricae*, Springer, v. 9, n. 1-2, p. 125, 1958.
- 91 JR, R. E. et al. *The Beta and Gamma Band Systems of Nitric Oxide*. [S.l.], 1969.
- 92 ENGLEMAN, R.; ROUSE, P. The β and γ bands of nitric oxide observed during the flash photolysis of nitrosyl chloride. *Journal of Molecular Spectroscopy*, v. 37, n. 2, p. 240 – 251, 1971. ISSN 0022-2852.
- 93 FREEDMAN, R.; NICHOLLS, R. Molecular constants for the $v = 0$ (X^2) and $v = 0, 1$ (A^{2+}) levels of the NO molecule and its isotopes. *J. Mol. Spectrosc*, v. 83, p. 223–227, 1980.
- 94 ZARE, R. et al. A direct approach for the reduction of diatomic spectra to molecular constants for the construction of rkr potentials. *Journal of Molecular Spectroscopy*, Elsevier, v. 46, n. 1, p. 37–66, 1973.
- 95 MIESCHER, E.; ALBERTI, F. Atlas of the absorption spectrum of nitric oxide (no) between 1420 and 1250 Å. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, American Institute of Physics for the National Institute of Standards and . . . , v. 5, n. 2, p. 309–317, 1976.

- 96 HUBER, K. P.; HERZBERG, G. *Molecular Spectra and Molecular Structure: IV. Constants of Diatomic Molecules*. Princeton: Springer Science & Business Media, 1976.
- 97 AMIOT, C.; BACIS, R.; GUELACHVILI, G. Infrared study of the $X^2\Pi$ $\nu = 0, 1, 2$ levels of $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$. Preliminary results on the $\nu = 0, 1$ levels of $^{14}\text{N}^{17}\text{O}$, $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$, and $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$. *Canadian Journal of Physics*, NRC Research Press, v. 56, n. 2, p. 251–265, 1978.
- 98 AMIOT, C.; GUELACHVILI, G. Infrared study of the ^{15}N isotopic species of nitric oxide near $5.4 \mu\text{m}$. *Journal of Molecular Spectroscopy*, Elsevier, v. 76, n. 1-3, p. 86–103, 1979.
- 99 AMIOT, C.; VERGES, J. Spin-rotation doubling in the NO $A^2\Sigma^+$, $D^2\Sigma^+$, $E^2\Sigma^+$ ($v = 0$) electronic states by emission Fourier transform spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, v. 66, n. 3, p. 570 – 573, 1979. ISSN 0009-2614.
- 100 AMIOT, C.; VERGES, J. The $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ ground state up to $v = 15$ by emission Fourier transform spectroscopy of the $\Delta v = 2$ sequence. *Journal of Molecular Spectroscopy*, v. 81, n. 2, p. 424 – 444, 1980. ISSN 0022-2852.
- 101 AMIOT, C. The infrared emission spectrum of NO: Analysis of the $\Delta v = 3$ sequence up to $v = 22$. *Journal of Molecular Spectroscopy*, v. 94, n. 1, p. 150 – 172, 1982. ISSN 0022-2852.
- 102 AMIOT, C.; VERGES, J. Fine Structure of the $C^2\Pi$ - $A^2\Sigma^+$ and $D^2\Sigma^+$ - $A^2\Sigma^+$ Band Systems of the NO Molecule: Homogeneous and Heterogeneous Perturbations. *Physica Scripta*, IOP Publishing, v. 25, n. 2, p. 302–311, feb 1982.
- 103 AMIOT, C.; VERGES, J. Fourier Transform Spectrometry of the $D^2\Sigma^+$ - $A^2\Sigma^+$ $E^2\Sigma^+$ - $D^2\Sigma^+$ and $E^2\Sigma^+$ - $A^2\Sigma^+$ and Systems of Nitric Oxide. *Physica Scripta*, IOP Publishing, v. 26, n. 6, p. 422–438, 1982.
- 104 DANIELAK, J. et al. Reinvestigation of the Emission γ band system ($A^2\Sigma^+$ - $X^2\Pi$) of the NO molecule. *Journal of Molecular Spectroscopy*, v. 181, n. 2, p. 394 – 402, 1997. ISSN 0022-2852.
- 105 Brown, J. M. et al. An effective Hamiltonian for diatomic molecules . Ab initio calculations of parameters of HCl^+ . *Journal of Molecular Spectroscopy*, v. 74, p. 294–318, fev. 1979.
- 106 AMIOT, C.; MAILLARD, J.-P.; CHAUVILLE, J. Fourier spectroscopy of the od infrared spectrum. merge of electronic, vibration-rotation, and microwave spectroscopic data. *Journal of Molecular Spectroscopy*, Elsevier, v. 87, n. 1, p. 196–218, 1981.
- 107 PINE, A.; JOHNS, J.; ROBIETTE, A. λ -doubling in the $v = 2 \leftarrow 0$ overtone band in the infrared spectrum of no. *Journal of Molecular Spectroscopy*, Elsevier, v. 74, n. 1, p. 52–69, 1979.
- 108 TIMMERMANN, A.; WALLENSTEIN, R. Doppler-free two-photon excitation of nitric oxide with frequency-stabilized cw dye laser radiation. *Optics Communications*, Elsevier, v. 39, n. 4, p. 239–242, 1981.
- 109 WALLENSTEIN, R.; ZACHARIAS, H. λ -type doubling and spin-rotation splitting of NO, measured in simultaneous one-and two-photon laser spectroscopy. *Optics Communications*, Elsevier, v. 25, n. 3, p. 363–367, 1978.

- 110 MILLER, R.; GLAB, W. L.; BUSHAW, B. Two-photon spectroscopy at ultrahigh resolution: Fine structure and hyperfine structure of the ($3\text{ s } \sigma$) $A^2\Sigma^+(v=1, N=3)$ Rydberg state of NO. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 91, n. 5, p. 3277–3279, 1989.
- 111 BERGEMAN, T.; ZARE, R. Fine structure, hyperfine structure, and Stark effect in the NO $A^2\Sigma^+$ state by optical radio-frequency double resonance. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 61, n. 11, p. 4500–4514, 1974.
- 112 WOODS, R. C.; DIXON, T. A. Comment on the quadrupole coupling constants in the $A^2\Sigma^+$ states of OD and NO. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 64, n. 12, p. 5319–5320, 1976.
- 113 MOULANE, Y. et al. Reactive collision of electrons with CO^+ in cometary coma. *Astronomy & Astrophysics*, EDP Sciences, v. 615, p. A53, 2018.
- 114 BILLOUX, T.; CRESSAULT, Y.; GLEIZES, A. Tables of radiative transition probabilities for the main diatomic molecular systems of OH, CH, CH^+ , CO and CO^+ occurring in CO– H_2 syngas-type plasma. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, Elsevier, v. 133, p. 434–444, 2014.
- 115 KRUPENIE, P. H. *The band spectrum of carbon monoxide*. [S.l.], 1966.
- 116 PLUVINEL, A. d. L. B.; BALDET, F. *Sur le spectre de la comète 1908 c (Morehouse)*. [S.l.]: Gauthier-Villars, 1908.
- 117 DESLANDRES, H. Observations spectrales de la comète Borrelly. *Comptes Rendus de l'Académie des sciences, Paris*, v. 137, p. 393–397, 1903.
- 118 JOHNSON, R. C. Further spectra associated with carbon. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, v. 108, n. 746, p. 343–355, jun 1925. ISSN 0950-1207. Disponível em: <<https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rspa.1925.0080>>.
- 119 BLACKBURN, C. M. An application of the quantum theory of band spectra to the first negative Deslandres group of carbon. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, National Academy of Sciences, v. 11, n. 1, p. 28–34, 1925.
- 120 COSTER, D.; BRONS, H.; BULTHUIS, H. Das bandenspektrum des CO^+ . *Zeitschrift für Physik*, Springer, v. 79, n. 11-12, p. 787–822, 1932.
- 121 SCHMID, R. Rotational Analysis of the First-Negative Bands of the CO^+ Molecule. *Physical Review*, APS, v. 42, n. 2, p. 182–188, 1932.
- 122 BISKAMP, H. Untersuchungen an der ersten negativen Gruppe von CO^+ . *Zeitschrift für Physik*, v. 86, n. 1-2, p. 33–41, jan 1933. ISSN 1434-6001. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/BF01340181>>.
- 123 SCHMID, R.; GERÖ, L. Zur Rotationsanalyse der $^2\Sigma \rightarrow ^2\Sigma$ und $^2\Pi \rightarrow ^2\Sigma$ Banden des CO^+ . *Zeitschrift für Physik*, Springer, v. 86, n. 5-6, p. 297–313, 1933.
- 124 WOODS, L. Note on Spin Doubling in the Doublet Sigma States of CO^+ . *Physical Review*, APS, v. 63, n. 11-12, p. 431–432, 1943.

- 125 RAO, K. N. The Band Spectrum of CO^+ . I. First Negative System ($\text{B}^2\Sigma-\text{X}^2\Sigma$). *The Astrophysical Journal*, v. 111, p. 50–59, 1950.
- 126 DAVIES, P.; ROTHWELL, W. Infrared laser spectrum of the fundamental band of CO^+ ($\text{X}^2\Sigma^+$). *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 83, n. 11, p. 5450–5452, 1985.
- 127 MISRA, P. et al. Analysis of the bands of the $\text{B}^2\Sigma^+-\text{X}^2\Sigma^+$ transition in $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$ and $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^+$. *Journal of Molecular Spectroscopy*, Elsevier, v. 125, n. 1, p. 54–65, 1987.
- 128 HARIDASS, C.; PRASAD, C.; REDDY, S. P. The comet-tail (A-X) system of CO^+ : Precise molecular constants of its $\text{X}^2\Sigma^+$, $\text{A}^2\Pi_i$, and $\text{B}^2\Sigma^+$ states. *The Astrophysical Journal*, v. 388, p. 669–677, 1992.
- 129 SASTRY, K. et al. Laboratory millimeter and submillimeter spectra of CO^+ . *The Astrophysical Journal*, v. 250, p. L91–L92, 1981.
- 130 BOGEY, M.; DEMUYNCK, C.; DESTOMBES, J. Equilibrium structure of CO^+ from its millimeter wave spectrum. Breakdown of the Born–Oppenheimer approximation. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 79, n. 10, p. 4704–4707, 1983.
- 131 JAKUBEK, Z. et al. Rotational analysis of the $\text{B}^2\Sigma^+-\text{A}^2\Pi_i$ system of the $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$ molecule. *Canadian Journal of Physics*, NRC Research Press, v. 65, n. 1, p. 94–100, 1987.
- 132 SZAJNA, W.; KEPKA, R.; ZACHWIEJA, M. The first negative ($\text{B}^2\Sigma^+ - \text{X}^2\Sigma^+$) system of CO^+ : excitation of higher vibrational levels. *Journal of Molecular Spectroscopy*, Elsevier, v. 223, n. 2, p. 125–131, 2004.
- 133 SZAJNA, W.; KEPKA, R.; ZACHWIEJA, M. Reinvestigation of the $\text{B}^2\Sigma^+ \rightarrow \text{X}^2\Sigma^+$ system in the CO^+ molecule. *The European Physical Journal D*, Publisher, v. 30, n. 52, p. 49–55, March 2004.
- 134 DUNHAM, J. The wentzel-brillouin-kramers method of solving the wave equation. *Physical Review*, APS, v. 41, n. 6, p. 713, 1932.
- 135 DUNHAM, J. The energy levels of a rotating vibrator. *Physical Review*, APS, v. 41, n. 6, p. 721, 1932.
- 136 BERNATH, P. *Handbook of Molecular Physics and Quantum Chemistry: Volume 3: Molecules in the Physicochemical Environment: Spectroscopy, Dynamics and Bulk Properties*. London: John Wiley and Sons, Ltd, 2002.

Apêndices

APÊNDICE A – Ajuste de Dunham

Utilizando o método WKB para determinar a solução da equação de Schrödinger radial, em 1932 Dunham (134, 135) mostrou que para uma função de potencial efetivo genérica tal como

$$U = hca_0\xi^2(1 + a_1\xi + a_2\xi^2 + \dots) + B_e(1 - 2\xi + 3\xi^2 + \dots), \quad (\text{A.1})$$

onde ξ é a separação nuclear com relação a posição de equilíbrio, as energias associadas aos autoestados podem ser descritas como uma série de potências em termos de $(v + 1/2)$ e $J(J + 1)$, podendo ser então escritas como

$$F_{vJ} = \sum_{i,j} Y_{ij} \left(v + \frac{1}{2}\right)^i [J(J + 1)]^j, \quad (\text{A.2})$$

sendo as constantes Y_{ij} dependentes das constantes a_k que descrevem o potencial.

O potencial de Dunham é a combinação de um potencial anarmônico, onde a_0 é uma constante associada à frequência de oscilação para pequenos deslocamentos com relação à posição de equilíbrio, e a energia de rotação de um rotor não-rígido, onde B_e é o momento de inércia da molécula para a separação de equilíbrio.

Os resultados encontrados por Dunham apresentam uma justificativa teórica para as expressões empíricas de ajuste de linhas espectroscópicas que constituem as bandas. O modelo consegue associar estas novas constantes teóricas às antigas, as quais são determinadas experimentalmente de modo que

$$Y_{00} \approx T_e, \quad Y_{10} \approx \omega_e, \quad Y_{20} \approx -\omega_e x_e, \quad Y_{30} \approx \omega_e y_e, \quad (\text{A.3})$$

$$Y_{01} \approx B_e, \quad Y_{02} \approx -\alpha_e, \quad Y_{21} \approx \gamma_e, \quad (\text{A.4})$$

$$Y_{02} \approx -D_e, \quad Y_{12} \approx -\beta_e, \quad Y_{40} \approx \omega_e z_e. \quad (\text{A.5})$$

Os valores dos termos vibracionais e rotacionais podem ser expandidos pelas expressões (136)

$$G(v) = Y_{10} \left(v + \frac{1}{2}\right) + Y_{20} \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + Y_{30} \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots \quad (\text{A.6})$$

e

$$F_v(J) = Y_{v1}[J(J + 1)] + Y_{v2}[J(J + 1)]^2 + Y_{v3}[J(J + 1)]^3 + \dots, \quad (\text{A.7})$$

onde

$$Y_{v1} = Y_{01} + Y_{11} \left(v + \frac{1}{2} \right) + Y_{21} \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \quad (\text{A.8})$$

e

$$Y_{v2} = Y_{02} + Y_{12} \left(v + \frac{1}{2} \right) + \dots, \quad (\text{A.9})$$

que juntas descrevem os diversos níveis de energia de uma molécula diatômica. As expressões (A.6) e (A.7) são encontradas como solução do oscilador anarmônico e do rotor não-rígido.

A partir das expressões de Dunham para os valores de termos, podemos determinar quais os parâmetros melhor se ajustariam a estes. Para determinar os parâmetros de Dunham é necessário primeiramente atribuir aos diferentes valores de termo os números quânticos do estado superior e inferior da transição correspondente. Uma atribuição ruim pode implicar em um ajuste com uma variância não desejada entre os valores e termos calculados e determinados experimentalmente. Após atribuídas as transições, é possível montar um sistema linear de equações onde para cada valor de termo, ou a cada nível de energia de um estado eletrônico, teremos uma equação que terá como variáveis os parâmetros de Dunham.

O sistema de equações a ser resolvido dependerá da escolha das expressões e parâmetros que descreverão os dados experimentais. Um número finito dos parâmetros de Dunham é escolhido, e este número definirá o sistema de equações. Métodos de minimização de desvios quadráticos são então aplicados às equações com o objetivo de determinar o melhor conjunto de parâmetros de Dunham.

Anexos

ANEXO A – Lista de Publicações

Neste apêndice encontram-se disponíveis todas as publicações realizadas pela autora durante o doutorado.

- Trabalhos publicados devido ao desenvolvimento da presente tese.
 - 1) VENTURA, Laiz R.; FELLOWS, C. E. The N₂ second positive (C³Π_u → B³Π_g) system reviewed: Improved data and analysis. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, v. 239, p. 106645, 2019.
 - 2) VENTURA, Laiz R.; FELLOWS, C. E. The ¹⁴N¹⁶O γ system reviewed through Fourier transform spectroscopy. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, v. 246, p. 106900, 2020.
 - 3) DA SILVA, Ramon S. et al. A novel investigation of the N₂ (C³Π_u → B³Π_g) and N₂ (C''⁵Π_u → A'⁵Σ_g⁺) band systems using accurate functional forms. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, v. 253, p. 107130, 2020.
 - 4) VENTURA, Laiz R. et al. Revisiting ¹²C¹⁶O⁺ first negative system: An experimental and theoretical study. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, v. 256, p. 107312, 2020.
 - 5) DA SILVA, Ramon S. et al. Theoretical study of the spin-orbit coupling in the X²Π state of NO. *Chemical Physics Letters*, v. 780, p. 138896, 2021.
- Trabalhos publicados não relacionados com a tese.
 - 1) VENTURA, Laiz R.; SCHMIDT, Alexandre GM; FELLOWS, C. E. New rotational analysis of the 010-010 and 000-010 bands in the A²Σ⁺ – X²Π electronic transition of the N₂O⁺ molecule. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, v. 249, p. 107031, 2020.
 - 2) RIDENTI, Marco Antonio et al. Statistical physics of two-temperature rotational energy distributions in stationary plasmas. *Physical Review E*, v. 103, n. 1, p. 013208, 2021.