

Universidade Federal de Juiz de Fora

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Física

**IMPLANTAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA DE  
IMPACTO DE ELETRONS DE LIMIARES**

**HELEN SILVA**

Dissertação apresentada ao Departamento  
de Física da Universidade Federal de Juiz  
de Fora como parte dos requisitos  
necessários à obtenção do título de mestre  
em Física.

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Maria Cristina Andreolli Lopes

Juiz de Fora - MG

Julho - 2006

# **IMPLANTAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA DE IMPACTO DE ELETRONS DE LIMIARES**

Helen Silva

BANCA EXAMINADORA

---

Prof<sup>ª</sup>: Maria Cristina Andreolli Lopes (Orientadora)  
Universidade Federal de Juiz de Fora

---

Prof: José Rachid Mohallem  
Universidade Federal de Minas Gerais

---

Prof<sup>ª</sup>: Maria José Valenzuela Bell  
Universidade Federal de Juiz de Fora

---

Prof: Carlos Raimundo Andrade Lima (Suplente)  
Universidade Federal de Juiz de Fora

---

Prof<sup>ª</sup>: Heloisa Maria Boechat Roberty (Suplente)  
Universidade Federal do Rio de Janeiro

A meus pais, Heleno e Maria Ester, pelo apoio e carinho.

Ao Sergio pelo seu amor.

# Agradecimentos

---

Primeiramente a Deus, que nos ajudou muito durante toda a jornada.

À minha orientadora *Maria Cristina Andreolli Lopes*, por acreditar em meu potencial e pelas palavras de apoio e incentivo.

Aos colegas do laboratório: *Adriana, Rita, Marcelo, Daniel, Ulysses, Fellipe, Tábata, Charles, Cíntia, Everton* pela amizade e colaboração.

Aos professores *Eduardo e Helder* pela grande ajuda durante os trabalhos.

Aos colegas do mestrado pelo coleguismo.

A coordenadora da pós-graduação *Maria José* pela grande ajuda.

Ao secretário da pós-graduação *Domingos* que sempre esteve pronto a ajudar.

A minha querida irmã *Heveline*, que sempre me encorajou, aconselhou e apoiou em todas as horas.

A toda *minha família*, que mesmo à distância, esteve presente em todos os momentos.

Ao meu querido *Sergio*, pelo carinho, amor, paciência e dedicação sempre.

Ao *Francisco*, funcionário da oficina mecânica do ICE, pelos serviços prestados para a construção do aparelho de medidas.

Aos *professores do Departamento de Física* pelos bons conselhos, instruções e esclarecimentos.

A Universidade Federal de Juiz de Fora e ao *Departamento de Física*.

Aos órgãos financiadores do projeto, *CNPq, FAPEMIG, CAPES e UFJF*.

*Um elétron estava sentado em uma prisão e  
perguntou ao seu companheiro de cela:*

*- Por que você está aqui?*

*- Porque eu tentei uma transição proibida...*

# Índice

---

Lista de Figuras.....	i
Lista de Tabelas.....	vi
Resumo.....	vii
Abstract.....	viii
<b>Capítulo 1</b>	
Introdução.....	1
<b>Capítulo 2</b>	
Bases Teóricas para Interpretar Resultados Espectroscópicos.....	5
2.1 Átomos.....	7
2.1.1 Modelo de Partículas Independentes e o Método Hartree-Fock.....	7
2.1.2 Orbitais Atômicos.....	16
2.1.2.1 Orbitais s ( $l = 0$ ).....	17
2.1.2.2 Orbitais p ( $l = 1$ ) .....	17
2.1.2.3 Orbitais d ( $l = 2$ ) .....	17
2.1.3 Acoplamento Russell-Saunders ou Acoplamento LS.....	18
2.1.4 Teoria de Perturbação Dependente do Tempo.....	20
2.1.5 Regras de Seleção Ópticas.....	25
2.2 Moléculas Diatômicas Homonucleares .....	31

2.2.1 Separação dos Movimentos Eletrônico e Nuclear – Aproximação Born-Openheimer .....	31
2.2.2 Curvas de Potencial.....	37
2.2.3 Espectroscopia Eletrônica.....	39
2.2.3.1 Orbitais Moleculares de Moléculas Diatômicas.....	39
2.2.4 Princípio Franck-Condon.....	46
2.2.5 Estados de Rydberg em moléculas.....	50

### **Capítulo 3**

Arranjo Experimental.....	54
3.1 Canhão de Elétrons Monocromatizado.....	58
3.2 Seletor de Energias Cilíndrico Dispersivo 127 ° do Canhão de Elétrons.....	63
3.3 Circuito Eletrônico de Controle do Canhão Monocromatizado.....	71
3.4 Analisador de Campo Penetrante.....	73
3.5 Aquisição de Dados.....	78
3.6 Sistema de Vácuo.....	79
3.7 Conexões de Gás.....	82

### **Capítulo 4**

Desempenho do Espectrômetro.....	84
4.1 Testes de Desempenho do Canhão de Elétrons Monocromatizado.....	84
4.2 Eficiência do Analisador com Lentes Eletrostáticas.....	88
4.3 Eficiência do Analisador sem as Lentes Eletrostáticas.....	93

## **Capítulo 5**

Conclusões e Perspectivas.....96

### **Anexos**

1 Regras de Hund.....98

2 Classificação dos Estados Eletrônicos e Acoplamento LS para Moléculas.....100

2.1 Regras de Seleção Eletrônicas.....102

2.2 Interpretação do Espectro Eletrônico.....105

3 Princípio da Exclusão de Pauli.....107

Referências.....111

# Lista de Figuras

---

<b>Figura 2.1:</b> Representação geométrica dos orbitais atômicos: a) $l=0$ , b) $l=1$ e c) $l=2$ .....	18
<b>Figura 2.2:</b> Energia eletrônica incluindo a repulsão internuclear em função da distância internuclear $R$ para uma molécula diatômica no estado eletrônico ligado.....	35
<b>Figura 2.3:</b> Curvas de energia potencial para o estado fundamental e alguns estados excitados do $C_2$ .....	38
<b>Figura 2.4:</b> Sobreposição de dois orbitais atômicos $1s$ formando dois orbitais moleculares.....	43
<b>Figura 2.5:</b> Sobreposição de dois orbitais atômicos $2p_x$ formando dois orbitais moleculares.....	44
<b>Figura 2.6:</b> Sobreposição de dois orbitais atômicos $2p_y$ formando dois orbitais moleculares.....	45
<b>Figura 2.7:</b> Diagrama de níveis de energia para moléculas diatômicas homonucleares formada a partir dos orbitais atômicos $1s$ , $2s$ e $2p$ .....	45
<b>Figura 2.8:</b> Princípio Franck-Condon para $r'_e > r''_e$ . Curva potencial para o estado fundamental.....	47
<b>Figura 2.9:</b> Princípio Franck-Condon aplicado ao caso que $r'_e > r''_e$ e as transições mais prováveis são de 0 a 4 [29].....	49
<b>Figura 3.1:</b> Espectrômetro de Impacto de Elétrons de Limiares construído no LEAM/UFJF.....	56

<b>Figura 3.2:</b> Diagrama esquemático do Espectrômetro de Impacto de Elétrons de Limiares. 1 – canhão e monocromador de elétrons; 2 – analisador de campo penetrante para elétrons limiares; 3 – feixe de gás produzido por efusão; 4 – gaiola do alvo (região de interação); 5 – coletor de Faraday, 6 – detector de íons metaestáveis.....	57
<b>Figura 3.3:</b> Vista dos elementos 1-6 descritos na figura anterior, instalados no interior da câmara de alto vácuo.....	58
<b>Figura 3.4:</b> Diagrama esquemático dos principais elementos que compõem o canhão de elétrons monocromatizado.....	59
<b>Figura 3.5:</b> Simulação computacional mostrando o desempenho do canhão de baixa energia atuando sobre um feixe emitido do catodo, sob diferentes ângulos.....	61
<b>Figura 3.6:</b> Simulação computacional mostrando o desempenho do canhão sobre elétrons emitidos em diferentes regiões dos catodo.....	62
<b>Figura 3.7:</b> Vista lateral canhão de elétrons composto por lentes eletrostáticas e um seletor cilíndrico dispersivo de $127^{\circ}$ .....	63
<b>Figura 3.8:</b> Desenho esquemático do Analisador Cilíndrico Dispersivo $127^{\circ}$ . $R_2$ é o raio do cilindro externo, $R_1$ , o raio do cilindro interno e $R_0$ , o raio médio.....	64
<b>Figura 3.9:</b> Simulação computacional do Analisador de Energia de Elétrons feita no <i>Software SIMION 6.0</i> . (a) energia cinética = 2 eV, variação angular de $-10^{\circ}$ a $5^{\circ}$ ; (b) energia cinética = 3 eV, variação angular de $-10^{\circ}$ a $5^{\circ}$ .....	69
<b>Figura 3.10:</b> Simulação computacional do Analisador de Energia de Elétrons feita no <i>Software SIMION 6.0</i> . (a) variação da energia cinética de 1 a 2,8 eV; (b) variação da energia cinética de 1 a 2,8 eV , variação angular $-9^{\circ}$ a $0^{\circ}$ .....	70

<b>Figura 3.11:</b> Feixe de elétrons atingindo a região de colisão bem focalizado e colimado para (a) uma variação angular e (b) variação da posição inicial no eixo Y.....	71
<b>Figura 3.12:</b> Circuito Eletrônico de Controle do Canhão de Elétrons Monocromatizado.....	72
<b>Figura 3.13:</b> Vista do painel do circuito de controle de alimentação do canhão.....	73
<b>Figura 3.14:</b> Esquema de extração dos elétrons em um sistema de lentes de campo penetrante.....	74
<b>Figura 3.15:</b> Simulação computacional do Campo Extrator feita no <i>Software SIMION 6.0</i> . (a) variação angular = 20°; energia cinética dos elétrons = 5 eV; (b) energia cinética dos elétrons = 1 eV; (c) energia cinética dos elétrons = 0,5 eV; (d) energia cinética dos elétrons = 0,3 eV.....	75
<b>Figura 3.16:</b> Ampliação da Figura 3.13 para uma melhor visualização do feixe espalhado na região de interação.....	75
<b>Figura 3.17:</b> Diagrama esquemático e foto do analisador de campo penetrante só com o eletrodo extrator e o seletor de energia 127°, sem as lentes eletrostáticas.....	76
<b>Figura 3.18:</b> Foto e diagrama esquemático do analisador de campo penetrante com as lentes eletrostáticas e o seletor 127°.....	77
<b>Figura 3.19:</b> Esquema do sistema de aquisição de dados.....	79
<b>Figura 3.20:</b> Esquema do arranjo experimental e sistema de bombeamento: 1 – Bomba mecânica; 2 – Bomba difusora; 3 – Termopar da bomba difusora; 4 – Válvula 1; 5 – Válvula 2; 6 – válvula Bayard Alpert; 7 – Abertura para quebra de vácuo; 8 – Válvula gaveta; 9 – Câmara de alto vácuo; 10 – Agulha injetora de gás; 11 – Termopar da câmara.....	81

<b>Figura 3.21:</b> Esquema do sistema de bombeamento para obtenção do vácuo.....	82
<b>Figura 3.22:</b> Esquema das conexões da linha de gás acoplada à câmara de alto vácuo e respectivas válvulas.....	83
<b>Figura 4.1:</b> Eficiência do canhão mostrando valores de corrente pela energia registrados sob condições de mesma sintonia varrendo-se continuamente o potencia terra de referência, através de um circuito rampa de 0 a 10V.....	87
<b>Figura 4.2:</b> Espectro de Fotoelétrons de Limiares do Argônio cobrindo os estados iônicos $^2P_{3/2,1/2}$ , com poder de resolução ( $E/\Delta E$ ) de 716, correspondendo de 17 meV a 12 eV.....	89
<b>Figura 4.3:</b> Superposição de dois Espectros de Fotoelétrons de Limiares do Argônio registrados em duas ocasiões diferentes, ilustrando a excelente estabilidade do aparelho.....	90
<b>Figura 4.4:</b> Espectro de Fotoelétrons de Limiares do $O_2$ na faixa de energia de 12,0 a 22,0 eV. Picos adicionais foram registrados devido à contaminação da câmara de amostras com $N_2$ e $H_2O$ .....	92
<b>Figura 4.5:</b> Espectro de Fotoelétrons Limiares do $N_2$ sobre a faixa de energia de 15,2 a 18,0 eV. O pequeno pico registrado logo acima deste estado deve-se a elétrons não limiares que não foram filtrados pelo analisador.....	92
<b>Figura 4.6:</b> Espectro do Espalhamento de Elétrons em Limiares do Nitrogênio na região de energia de 6 a 11 eV. O início da banda larga observada coincide com a energia de limiar de excitação do $N_2$ . O sinal tem uma rápida queda em torno de 10,64 eV, quando a rampa que faz a varredura de energia do feixe incidente volta ao início da varredura de voltagens.....	94

**Figura 4.7:** Espectro de Impacto de Elétrons de Limiares do Argônio, cobrindo a região de energia de 10,6 a 14,3 eV.....95

## Lista de Tabelas

---

**Tabela 4.1-** Intensidades de corrente do feixe eletrônico produzido pelo canhão juntamente com o estágio de monocromatização, operando continuamente na região de energia de 5 a 20 eV, sob condições de mesma sintonia.....86

**Tabela 4.2-** Resolução do seletor de energia  $\Delta E$  utilizado no canhão monocromatizado e no analisador de campo penetrante em função da energia de passagem.  $V_{ext}$  e  $V_{int}$  são as voltagens aplicadas nas casacas externa e interna do seletor.....88

## Resumo

---

Estudos de moléculas utilizando impacto de elétrons com energias muito próximas a limiares de excitação permitem explorar uma grande variedade de estados, como, por exemplo, estados de Rydberg fracamente ligados com alto momento angular. Pode-se também determinar o tempo de vida dos estados autoionizantes, através da medida do deslocamento aparente na energia causada por interações pós-colisão entre os elétrons ejetados e os elétrons espalhados inelasticamente. Apesar de todas suas características importantes, esta técnica ainda não é aplicada no Brasil. Com a perspectiva da implantação da Espectroscopia de Impacto de Elétrons de Limiares no Laboratório de Espectroscopia Atômica e Molecular/DF/UFJF, construímos e implantamos um canhão de elétrons monocromatizado cobrindo continuamente a região de energia de 5 a 200 eV, um analisador de campo penetrante e demais elementos aplicados nesta espectroscopia. Os testes de desempenho dos elementos desenvolvidos foram realizados utilizando os gases argônio, N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>.

## Abstract

---

Molecular studies using near threshold excitation electron impact allow to investigating several states such as weakly-bound Rydberg states of high angular momentum. Threshold electron studies also are useful to determine lifetimes of autoionising states by measuring the apparent shifts in the energy caused by post-collision interaction (PCI) between the eject and inelastically scattered electrons. In spite of these important characteristics, that technique was not applied in Brazil yet. In this work we have developed a Threshold Electron Impact Spectrometer in order to perform these studies in the Laboratório de Espectroscopia Atômica e Molecular DF/UFJF. This spectrometer consists essentially of a monochromatized electron gun covering the energy range from 5 to 200 eV, a penetrating field analyzer and further elements applied in this technique. Tests to evaluate the performance of these elements were done using the Argon, N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> gases.

# Capítulo 1

## Introdução

---

Investigações experimentais na área de física atômica e molecular são numerosas, principalmente em se tratando de colisões entre átomos/moléculas e projéteis (fótons/elétrons) como alvos. A espectroscopia por impacto de elétrons de baixa energia tem sido largamente utilizada para a detecção de transições opticamente proibidas e, principalmente para moléculas, esta técnica tem dado valiosas informações sobre os estados excitados vibracionais e rotacionais [1]. Entretanto, o conjunto de dados produzidos com impacto de elétrons em alvos gasosos, em termos de qualidade e importância, ainda não se compara ao que se tem obtido, por exemplo, com espalhamento de fótons. [2 - 4]. Existe a necessidade e escassez de dados tanto experimentais, como teóricos acerca da física de colisões de elétrons com átomos e moléculas. Estes têm sido limitados a alvos com poucos elétrons e moléculas com geometria simples, devido às dificuldades de se introduzir nos cálculos a camada de valência aberta e efeitos de correlação [5, 6].

Além da motivação natural ao nível de ciência básica para compreender e modelar processos de espalhamento e estrutura eletrônica, o estudo do impacto de elétrons com alvos atômicos e moleculares pode levar a avanços significativos em outros ramos da física como, por exemplo, na astrofísica, para compreensão de fenômenos em atmosferas estelares [7], física de atmosfera [8], bioquímica de radiação [9], descargas gasosas [10], na modelagem de plasma a baixa temperatura [11], etc.

O tópico principal abordado nesta dissertação é a interação de elétrons na região de energia próxima ao limiar de excitação do alvo, aplicando a Espectroscopia por Impacto de Elétrons de Limiares (EIEL), que é uma modificação especial da Espectroscopia por Perda de Energia de Elétrons [12]. Na EIEL, átomos e moléculas são excitados no processo de colisão, com elétrons que possuem energias ligeiramente maiores que a energia do estado excitado do alvo, tal que somente os elétrons espalhados com energia muito próxima de zero são detectados. Quando um alvo é excitado no seu limiar, as regras de seleção são consideravelmente mais relaxadas pelo fato da energia do elétron espalhado ser muito baixa e pela contribuição de efeitos de troca, entre outros (como a distorção da nuvem eletrônica), tornando-se possível observar transições opticamente proibidas [14]. Além disso, podem-se observar mecanismos de ressonância como, por exemplo, a formação de ressonância negativa seguida do seu decaimento em estados excitados do alvo gasoso, os quais produzem picos intensos nos espectros de limiares. [13, 15]. É conhecido, por exemplo, que a existência de estados virtuais também pode influenciar processos de excitação limiar [15]. Uma outra característica interessante nos estudos de espalhamento de elétrons em limiares é que, por meio dele, o tempo de vida dos estados autoionizantes pode ser determinado, medindo-se o deslocamento aparente na energia causada por interações pós-colisão (PCI) entre os elétrons ejetados e os elétrons espalhados inelasticamente

[14]. Para que haja um estudo detalhado desses vários mecanismos é necessário que a energia do elétron incidente tenha boa definição e que a detecção dos elétrons espalhados com energia muito próxima a zero seja eficiente, em outras palavras, precisa-se de alta resolução do feixe de elétrons incidente e alta eficiência e resolução do sistema de detecção. A técnica de limiar combinada com alta resolução de energia do feixe incidente permite a detecção de processos com baixa seção de choque, envolvendo a camada de valência e camadas internas [12, 13].

Os dados existentes na literatura obtidos pela EIEL ainda são bastante escassos, ou mesmo inexistentes para diferentes tipos de moléculas e átomos com alto número atômico. Jureta et al [16], utilizando um espectrômetro de campo penetrante, estudou o espectro limiar da H<sub>2</sub>O, na região de 5,2 – 14,3 eV, sendo capaz de identificar camadas de valência, estados de Rydberg e ressonâncias. Outra molécula estudada por Jureta *et al.* foi o O<sub>2</sub>, na região de energia de 2,0 – 15,2 eV [17]. Esta mesma técnica foi também utilizada por Hammond *et al.* no estudo do N<sub>2</sub> na região de energia de 6 – 19,2 eV [13] e por Cubric *et al.* no estudo da molécula de N<sub>2</sub>O [18]. Estruturas de ressonâncias foram observadas por Brunt *et al.* através do espalhamento elástico do He, Ar e Ne próximo à energia de 1 eV [19]. Zaviopulo *et al.* [20] utilizando um espectrômetro de massa de monopolo na região de energia de impacto de limiares, determinaram as seções de choque de ionização direta e dissociativa das moléculas N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>. Alguns cálculos teóricos também foram feitos para a molécula de N<sub>2</sub> [21] e Kr [22] na região de energia de limiar.

A Espectroscopia de Limiar ainda é inédita no Brasil, fazendo com que sejamos os pioneiros no país a implantar esta técnica a qual apresenta inúmeras dificuldades experimentais. A eficiente aplicação da Técnica de Campo Penetrante para impacto de

elétrons [23] não é uma tarefa trivial, dado a baixa energia dos elétrons incidentes e dos elétrons espalhados.

A proposta desta dissertação consistiu na construção de um Espectrômetro de Impacto de Elétrons de Limiares que possui os seguintes componentes: um canhão de elétrons monocromatizado e sua eletrônica de controle cobrindo continuamente a região de energia de 10 a 30 eV, um analisador de campo penetrante juntamente com seu circuito eletrônico de operação, uma gaiola de blindagem da região de colisão, agulha de injeção do feixe molecular, coletor de Faraday que consistem dos elementos da região de colisão da técnica de campo penetrante.

Tendo em vista a proposta de implantação da EIEL, houve a necessidade de se realizar estudos teóricos paralelos envolvendo os processos físicos observados nesta espectroscopia, discriminando os diversos canais de excitação do alvo, a Aproximação Born-Oppenheimer, regras de seleção para transições de dipolo elétrico e opticamente proibidas, o princípio Franck-Condon, acoplamento Russel-Saunders e finalmente, a teoria dos orbitais moleculares. Uma síntese destes estudos é apresentada no Capítulo 2. No Capítulo 3 será feita uma descrição detalhada do Espectrômetro de Impacto de Elétrons de Limiares construído em nosso laboratório, que inclui a Técnica de Campo Penetrante [23] utilizada no experimento. O Capítulo 4 consiste em uma discussão de como foi feita a implantação, otimização e funcionamento do Espectrômetro de Impacto de Elétrons de Limiares, condições de operação do canhão de elétrons monocromatizado, além de apresentar alguns resultados obtidos a com o aparelho implantado. As conclusões do trabalho, juntamente com as perspectivas futuras serão apresentadas no Capítulo 5.

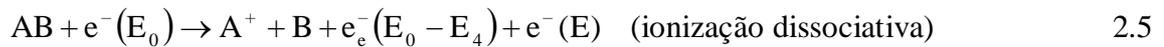
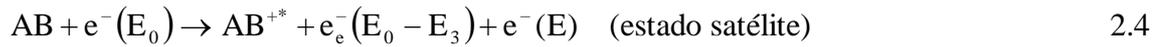
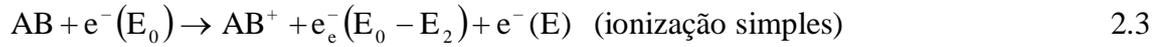
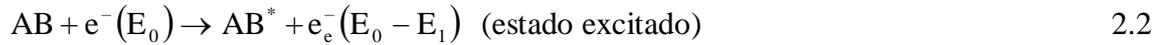
## Capítulo 2

### Bases Teóricas para Interpretar Resultados Espectroscópicos

---

A interpretação das estruturas observadas em espectros de limiares e suas similaridades em relação ao espectro óptico é feita baseada em princípios da estrutura e da dinâmica molecular. Neste sentido, serão aqui apresentados alguns conceitos fundamentais e definições da estrutura de átomos e moléculas.

Durante um experimento de colisões entre elétrons e alvos gasosos, as partículas incidentes podem ser espalhadas em diferentes direções, podendo o choque ser elástico ou inelástico, produzindo vários canais de reações. No choque elástico, a partícula incidente não perde energia para o alvo, ocorrendo somente troca de momento. Já no inelástico, há também troca energia e o alvo pode ser levado a estados diferentes, tais como estados excitados, estados ionizados, estados satélites, além de dissociação molecular, de acordo com as equações abaixo:



Aqui,  $AB$  é a molécula ou átomo,  $e_e^-$  os elétrons espalhados,  $e^-$  os elétrons emitidos com energia  $E$  e  $(E_0 - E_n)$ , a energia residual do elétron espalhado.

A espectroscopia por impacto de elétrons, tem se mostrado uma excelente ferramenta no entendimento destes processos fundamentais. Particularmente, com a EIEL é possível estudar novos processos, onde a correlação eletrônica desempenha um papel importante. Além dos estados excitados e iônicos observados na Espectroscopia de Fotoelétrons convencional, podem também ser observados processos proibidos por regras de seleção ópticas, como por exemplo, estados que são alcançados por transições com  $\Delta S > 1$ , entre outros. É na região de limiar que muitas características de estruturas moleculares e atômicas são realçadas, e suas influências na dependência de energia no processo ficam óbvias. As estruturas observadas podem ser classificadas como: (a) estruturas limiaries devido ao decaimento isoenergético de ressonâncias, (b) excitação contínua ou séries vibracionais longas associadas aos estados excitados de valência e (c) estruturas que correspondem à excitação dos estados de Rydberg [18]. Para moléculas, as duas últimas podem ser bem distinguidas devido à geometria do íon não ser muito diferente da do estado fundamental.

No tratamento teórico de estrutura molecular é invariavelmente aplicada a separação dos movimentos eletrônicos e nucleares, através da aproximação Born-Oppenheimer (BO) que será discutida no tópico 2.2.

## 2.1 Átomos

### 2.1.1 Modelo de Partículas Independentes e o Método Hartree-Fock

Dentre os modelos utilizados para representar a estrutura eletrônica de sistemas microscópicos, um dos mais valiosos é o modelo proposto por **D. Hartree** e **V. Fock**, conhecido como método Hartree-Fock.

Na tentativa de solucionar o problema da separação das interações intereletrônicas, a aproximação de Hartree-Fock tornou-se o método padrão adotado para começar qualquer estudo de representação de estados eletrônicos de átomos, moléculas, etc. Uma das metodologias mais importantes associadas ao método de Hartree-Fock foi formalizada por **Roothaan** através do método que ficou popularizado como o método da Combinação Linear dos Orbitais Atômicos (LCAO - *Linear Combination of Atomic Orbitals*).

Resumidamente, por analogia, pode-se imaginar que um vetor qualquer em um espaço euclidiano de  $k$  dimensões pode ser representado como uma combinação linear de vetores ortonormais que formem uma base do espaço. Os orbitais atômicos e moleculares apresentam características vetoriais, mas são funções matemáticas e, portanto, o espaço vetorial a que se refere, não deve ser considerado como o espaço euclidiano. A idéia de uma base em um espaço euclidiano deve ser substituída por uma

base construída por funções linearmente independentes e ortonormais. Desta forma, os orbitais atômicos e moleculares devem ser obtidos como combinação linear das funções dessa base.

A partir da separação dos movimentos nucleares dos eletrônicos, pode se considerar a solução da equação de Schrödinger somente para a componente eletrônica.

Se a equação de Schrödinger pode ser resolvida exatamente para sistemas monoelétrônicos, o problema da solução exata para sistemas multieletrônicos está associado ao termo de repulsão intereletrônica. Na verdade, se o termo de repulsão eletrônica pudesse ser subdividido em termos de componentes monoelétrônicas, a solução da equação de Schrödinger para um sistema contendo  $2n$  elétrons seria dada por uma série de equações semelhantes à equação 2.6, sendo uma equação para cada elétron. Ter-se-ia um conjunto de  $2n$  equações do tipo:

$$\left( \hat{T}_i + \sum_{A=1}^n \hat{V}_{Ai}(ne) + \hat{V}_i(ee) \right) \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad 2.6$$

sendo  $\hat{T}_i$  o operador de energia cinética do  $i$ -ésimo elétron,  $\hat{V}_{Ai}(ne)$  o termo de atração de todos os  $n$  núcleos pelo  $i$ -ésimo elétron e  $\hat{V}_i(ee)$  corresponde a um operador de repulsão eletrônica efetivo também do  $i$ -ésimo elétron. As funções  $\phi_i$ , chamadas de **funções orbitais**, correspondem a funções monoelétrônicas representando o  $i$ -ésimo elétron com energia  $\varepsilon_i$ .

Aparentemente a energia eletrônica total deste sistema de  $2n$  elétrons seria dada pela soma de todas as  $\varepsilon_i$ , ou seja:

$$E_{el} = \sum_{i=1}^{2n} \varepsilon_i \quad 2.7$$

e a função de onda total,  $\psi(1,2,\dots,n)$ , é o produto de todas as funções monoelétrônicas:

$$\psi(1,2,\dots,2n) = \phi_1(1)\phi_2(2)\dots\phi_{2n-1}(2n-1)\phi_{2n}(2n) \quad 2.8$$

A função de onda escrita na forma da equação 2.8 é conhecida pelo nome de **produto de Hartree** e sugere que a função que descreve um elétron qualquer é completamente independente de todos os outros elétrons. A função de onda representada pela equação 2.8 corresponderia ao que se chama de **modelo de partículas independentes**.

Cada orbital depende unicamente das coordenadas do respectivo elétron, ou seja, se coordenadas cartesianas estiverem sendo utilizadas para descrever o sistema, as funções orbitais correspondem a:

$$\begin{aligned} \phi_1(1) &= \phi_1(x_1, y_1, z_1) \\ \phi_2(2) &= \phi_2(x_2, y_2, z_2) \\ &\vdots \\ \phi_{2n}(2n) &= \phi_{2n}(x_{2n}, y_{2n}, z_{2n}) \end{aligned} \quad 2.9$$

**Douglas R. Hartree** sugeriu que a equação de Schrödinger poderia ser resolvida adequada e aproximadamente da maneira acima. Para isso, desenvolveu uma expressão para o termo de repulsão eletrônica efetivo. Segundo Hartree, se em um sistema contendo dois elétrons colocar-se o elétron 1 em uma determinada posição do espaço, a energia potencial de repulsão desse elétron em relação ao campo médio produzido pelo elétron 2 em todo o espaço será :

$$\hat{V}_1(ee) = \int \frac{\phi_2^* \phi_2}{r_{12}} d\tau_2 \quad 2.10$$

Assim, se for considerado que o sistema possui um número qualquer de elétrons, a energia de repulsão do  $i$ -ésimo elétron em relação a todos os outros será:

$$\hat{V}_i(ee) = \sum_{j \neq i} \int \frac{\phi_j^* \phi_j}{r_{ij}} d\tau_j \quad 2.11$$

Com esta definição pode-se utilizar a equação 2.6 para obter informações sobre a energia, bem como sobre a distribuição eletrônica em um sistema qualquer. A equação de Schrödinger para a componente eletrônica que correspondia a uma equação diferencial, agora passa a ser representada por equações integro-diferenciais e dependem do conhecimento de funções orbitais tentativas para poderem ser resolvidas. O operador de energia cinética é um operador diferencial (vide tópico 2.2.1) e o operador de repulsão entre elétrons corresponde a um operador integral. Neste último caso, o operador necessita de funções orbitais para ser definido. Desta forma, para resolver as equações de Hartree pode-se partir de um conjunto de funções orbitais aproximadas e utilizar o resultado da solução da equação 2.6 como funções tentativas para obterem-se novas soluções para esta equação e assim sucessivamente. Com este procedimento, as equações de Hartree são autoconsistentes, ou seja, elas geram soluções que são utilizadas para refinar os próprios resultados.

Deve-se observar ainda que o somatório apresentado na equação 2.11 ocorre sobre todos os elétrons diferentes de  $i$ , de modo que quando estiver sendo considerada a repulsão intereletrônica sobre um elétron  $j$ , este levará em consideração a interação entre todos os outros elétrons, incluindo o elétron  $i$ . Desta forma, quando a energia eletrônica total do sistema for computada através das energias  $\varepsilon_i$ , a repulsão intereletrônica estará sendo contada em dobro. Portanto, para determinar-se corretamente a energia eletrônica total através do método de Hartree deve-se utilizar a seguinte equação:

$$E_{el} = \sum_{i=1}^{2n} \varepsilon_i - \sum_{i=1}^{2n} V_i(ee) \quad 2.12$$

O método de Hartree-Fock produz resultados de boa qualidade ao ser aplicado em cálculos de propriedades atômicas e moleculares. Para cálculos atômicos as equações de Hartree-Fock podem ser resolvidas numericamente, mas, para moléculas, este mesmo procedimento se demonstra inadequado. Uma solução que se tornou amplamente difundida e aplicada para cálculos de propriedades eletrônicas de qualquer sistema imaginável, foi o método proposto por Roothaan.

Roothaan sugeriu que funções utilizadas para representar orbitais moleculares poderiam ser obtidas em termos de funções que representassem orbitais atômicos. Se considerarmos os orbitais atômicos de sistemas multieletrônicos como funções aproximadas, a mesma idéia poderia ser utilizada para construí-los através de funções que permitissem cálculos precisos de propriedades atômicas e moleculares. Este método ficou conhecido como o método LCAO. A sugestão de Roothaan não foi a criação das combinações lineares dos orbitais atômicos, mas a sua utilização através das equações de Hartree-Fock. Genericamente, pode-se dizer que orbitais atômicos ou moleculares podem ser obtidos de forma autoconsistentes como combinações lineares de determinadas funções matemáticas ou funções de base.

Sabendo-se que este é um tratamento complexo, para a utilização da LCAO, será feita uma abordagem superficial através de um sistema em que os elétrons encontram-se todos emparelhados e em cada orbital atômico ou molecular serão encontrados apenas dois elétrons.

Considerando que um orbital atômico ou molecular  $\phi_i$  pode ser escrito através da expansão:

$$\phi_i = \sum_{k=1}^m c_{ik} \chi_k \quad 2.13$$

onde  $c_{ik}$  corresponde a coeficientes de combinação linear que representarão os orbitais  $\phi_i$  como misturas de  $m$  funções de base  $\chi_k$  previamente escolhidas. Cada orbital atômico ou molecular terá seu próprio conjunto de coeficientes que apresentará propriedades características daquele orbital.

Para simplificar a notação, a equação 2.6 será reescrita como:

$$\hat{F}\phi_i = \varepsilon_i\phi_i \quad 2.14$$

onde  $\hat{F}$  é o operador de energia de Fock dado por:

$$\hat{F} = \hat{T}_i + \sum_{A=1}^n \hat{V}_{Ai}(ne) + \hat{V}_i(ee) \quad 2.15$$

A equação 2.14 nos diz que cada orbital atômico ou molecular será representado por uma equação de autovalores. Substituindo-se a equação 2.13 na 2.14 tem-se:

$$\hat{F} \sum_k c_{ik} \chi_k = \varepsilon_i \sum_k c_{ik} \chi_k \quad 2.16$$

Nesta equação são conhecidas as funções  $\chi_k$  e o operador inicial de Fock. Sua solução implica em determinar os valores dos coeficientes da combinação linear de todos os orbitais ocupados e as respectivas energias. Considerando-se que se tem um conjunto de  $m$  funções do tipo  $\chi$ , inicia-se o processo de solução multiplicando-se a equação acima por cada uma das funções  $\chi_k$  e integra-se sobre todo o espaço de variáveis. Este procedimento dá origem a um conjunto de  $m$  equações do tipo:

$$\int \chi_l \hat{F} \sum_k c_{ik} \chi_k d\tau = \int \chi_l \varepsilon_i \sum_k c_{ik} \chi_k d\tau \quad 2.17$$

Esta equação pode ser rearranjada para:

$$\sum_k c_{ik} \left( \int \chi_l \hat{F} \chi_k d\tau \right) = \varepsilon_i \sum_k c_{ik} \left( \int \chi_l \chi_k d\tau \right) \quad 2.18$$

ou empregando-se uma notação simplificada para as integrais entre parentes, como:

$$\sum_k c_{ik} F_{lk} = \varepsilon_i \sum_k c_{ik} S_{lk} \quad 2.19$$

$$\text{onde: } F_{lk} = \int \chi_l \hat{F} \chi_k d\tau \quad 2.20$$

$$\text{e } S_{lk} = \int \chi_l \chi_k d\tau \quad 2.21$$

A integral  $F_{lk}$  corresponde a integral de energia empregando as funções  $\chi_k$  e  $\chi_l$  e a integral  $S_{lk}$  corresponde a uma integral denominada de **integral de recobrimento** e corresponde a uma medida da sobreposição das funções  $\chi_k$  e  $\chi_l$ .

Na literatura normalmente a equação 2.19 é rearranjada para:

$$\sum c_{ik} (F_{lk} - \varepsilon_i S_{lk}) = 0 \quad 2.22$$

Uma solução trivial, mas não desejada para esta equação, seria considerar que todos os coeficientes de combinação linear fossem iguais a zero. Isto satisfaria a equação 2.22, mas não proporcionaria nenhum resultado fisicamente interessante. Uma solução não trivial pode ser obtida através do uso de determinantes.

Considerando-se apenas o orbital  $k$  podem-se agrupar as  $m$  equações envolvendo este orbital da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} c_{1k} (F_{11} - \varepsilon_k S_{11}) + c_{2k} (F_{12} - \varepsilon_k S_{12}) + \dots + c_{mk} (F_{1m} - \varepsilon_k S_{1m}) &= 0 \\ c_{2k} (F_{21} - \varepsilon_k S_{21}) + c_{2k} (F_{22} - \varepsilon_k S_{22}) + \dots + c_{mk} (F_{2m} - \varepsilon_k S_{2m}) &= 0 \\ \vdots & \\ c_{mk} (F_{m1} - \varepsilon_k S_{m1}) + c_{2k} (F_{m2} - \varepsilon_k S_{m2}) + \dots + c_{mk} (F_{mm} - \varepsilon_k S_{mm}) &= 0 \end{aligned} \quad 2.23$$

Esta equação pode ser representada na forma matricial como:

$$\begin{pmatrix} F_{11} - \varepsilon_k S_{11} & F_{12} - \varepsilon_k S_{12} & \dots & F_{1m} - \varepsilon_k S_{1m} \\ F_{21} - \varepsilon_k S_{21} & F_{22} - \varepsilon_k S_{22} & \dots & F_{2m} - \varepsilon_k S_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ F_{m1} - \varepsilon_k S_{m1} & F_{m2} - \varepsilon_k S_{m2} & \dots & F_{mm} - \varepsilon_k S_{mm} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{1k} \\ c_{2k} \\ \vdots \\ c_{mk} \end{pmatrix} = 0 \quad 2.24$$

A solução para equação 2.24 pode ser obtida se o determinante da matriz a esquerda for igual a zero:

$$\det \begin{vmatrix} F_{11} - \varepsilon_k S_{11} & F_{12} - \varepsilon_k S_{12} & \dots & F_{1m} - \varepsilon_k S_{1m} \\ F_{21} - \varepsilon_k S_{21} & F_{22} - \varepsilon_k S_{22} & \dots & F_{2m} - \varepsilon_k S_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ F_{m1} - \varepsilon_k S_{m1} & F_{m2} - \varepsilon_k S_{m2} & \dots & F_{mm} - \varepsilon_k S_{mm} \end{vmatrix} = 0 \quad 2.25$$

Desta forma, determinam-se os valores de  $\varepsilon_k$  e substituindo-se estes valores na equação 2.24 obtêm-se os coeficientes de combinação linear do respectivo orbital molecular. Uma vez que o operador de Fock e conseqüentemente os elementos  $F_{kl}$  da equação 2.25 dependem da função de onda, ou seja, dos coeficientes de combinação linear dos orbitais, utiliza-se estes coeficientes para reescreverem-se os elementos  $F_{kl}$ , determinando-se novamente os valores das energias e coeficientes dos orbitais. Este processo é repetido até que os mesmos apresentem convergência até um valor definido.

A equação 2.24 pode também ser escrita de uma maneira computacionalmente mais conveniente, como:

$$\mathbf{FC}_i = \varepsilon_i \mathbf{SC}_i \quad 2.26$$

ou, se todas as equações referentes a todos os orbitais moleculares forem agrupadas em uma única equação, tem-se:

$$\mathbf{FC} = \varepsilon \mathbf{SC} \quad 2.27$$

Esta equação apresenta características que permitem a aplicação de técnicas numéricas eficientes para determinar os coeficientes de combinação linear e as energias

dos orbitais moleculares. Popularmente esta representação matricial é também denominada de **equação secular**.

Através da solução da equação 2.27, obtém-se  $m$  diferentes orbitais moleculares. Organizam-se estes orbitais em ordem crescente de energia e escolhem-se os  $n$  orbitais de menor energia. Através da especificação dos orbitais ocupados pode-se determinar a energia eletrônica total do sistema e determinar o valor de qualquer outra propriedade de interesse.

Os orbitais desocupados ou virtuais e as respectivas energias obtidas através da solução da equação 2.24 não são caracterizados corretamente. A definição do operador de Fock leva em consideração a distribuição eletrônica e conseqüentemente todos os orbitais ocupados, mais precisamente, a interação de cada um dos elétrons em um determinado orbital em relação ao campo médio de todos os outros orbitais ocupados. Desta forma, os orbitais virtuais são obtidos experimentando a interação de um elétron nesse orbital com todos os orbitais ocupados. Conseqüentemente, os orbitais virtuais apresentam uma característica mais próxima dos orbitais do íon negativo em um estado excitado, do que do sistema neutro.

Ao resolver-se a equação 2.24 estão sendo escolhidos os coeficientes de combinação linear das funções de base que minimizam a energia eletrônica total do sistema. Estes não são os únicos parâmetros que podem ser ajustados para que a energia eletrônica seja mínima. Existem outros parâmetros que estão incorporados no tipo de função de base que está sendo utilizado. Qualquer destes ajustes que levam a energia eletrônica a um mínimo, correspondem as aplicações do **método variacional**.

### 2.1.2 Orbitais Atômicos

É possível obter uma solução exata da equação de Schrödinger, obtendo as funções de onda que correspondem a uma determinada base de estados estacionários para o elétron do átomo de hidrogênio. Estas funções são chamadas de **orbitais atômicos** e são representadas por:

$$\varphi_{n,l,m}(\vec{r}) = R_{n,l}(r)Y_l^m(\theta, \varphi), \quad 2.28$$

onde  $R_{n,l}(r)$  é a equação radial que representa a distância do elétron ao núcleo e  $Y_l^m(\theta, \varphi)$  representa a geometria esférica do orbital.

Os números quânticos  $n$ ,  $l$ ,  $m$ ,  $s$  se referem, respectivamente, à energia  $E_n = -E_t/n^2$ , ao módulo quadrado do momento angular  $|L| = \hbar\sqrt{l(l+1)}$ , à componente  $z$  do momento angular  $L_z = m\hbar$  e ao spin. Esses números podem ser:

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

$l = 0, 1, 2, 3, \dots$  que representam os orbitais s, p, d, f, .... respectivamente.

$$m = -l, \dots, +l$$

$$s = +\frac{1}{2} \text{ ou } -\frac{1}{2}$$

Entretanto, os orbitais atômicos não representam a posição exata do elétron no espaço, que não pode ser determinada devido a sua natureza ondulatória; apenas delimitam uma região do espaço na qual a probabilidade de encontrar o elétron é elevada.

Para a representação do orbital emprega-se a função quadrada,  $|Y_l^m(\theta, \varphi)|^2$ , que é proporcional à densidade de carga e, portanto, a densidade de probabilidade, isto é, o volume ou a região do espaço na qual o elétron passa a maior parte do tempo.

### 2.1.2.1 Orbitais s (l = 0)

Quando  $l = m = 0$ ,  $\varphi_{n,0,0}(\vec{r})$  é real. O orbital s tem simetria esférica ao redor do núcleo. Na figura 2.1 - a, é mostrada a representação da nuvem eletrônica de um orbital s, onde tem-se o volume esférico no qual o elétron passa a maior parte do tempo.

### 2.1.2.2 Orbitais p (l = 1)

Existem três representações possíveis para estes orbitais, que possuem as seguintes funções de onda, respectivamente:

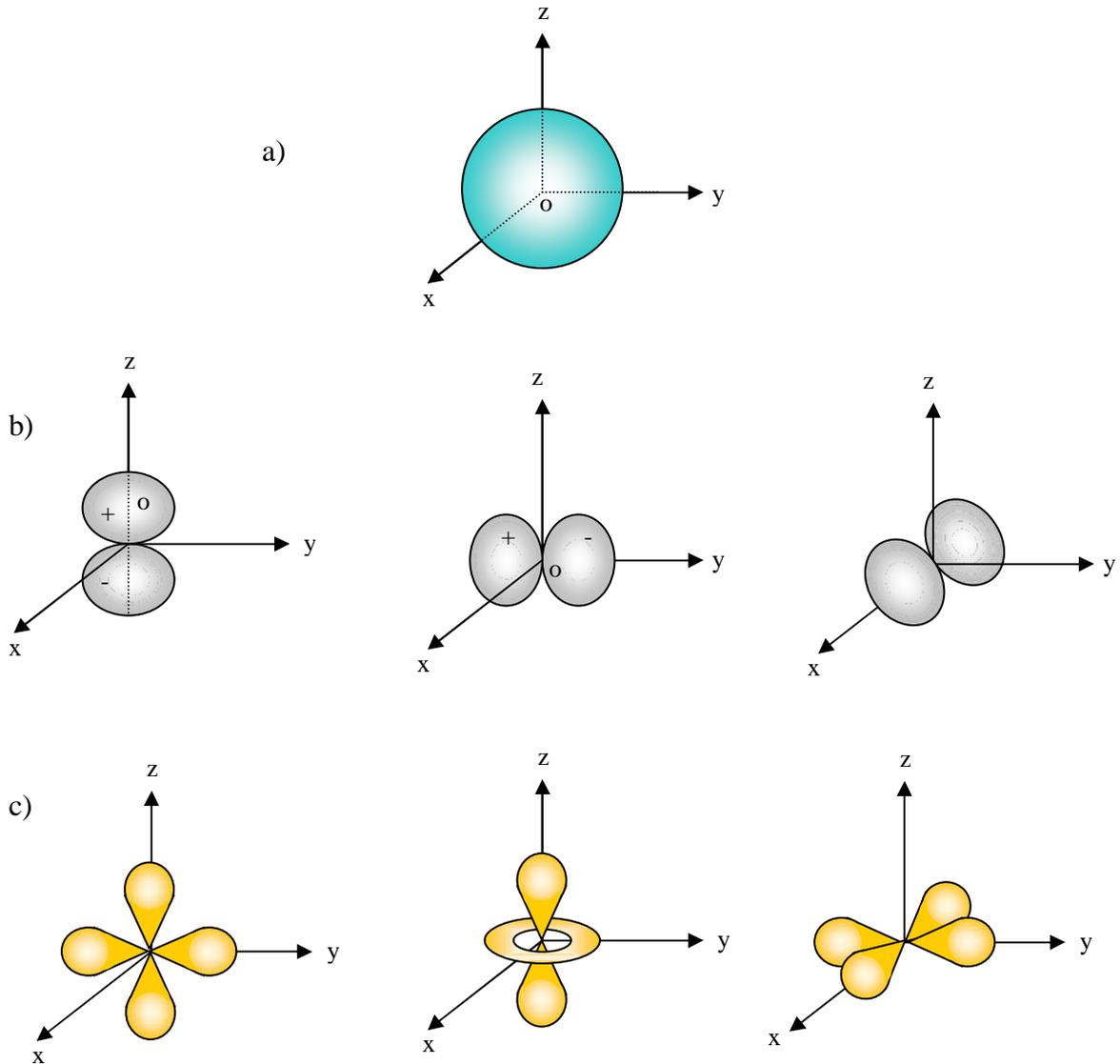
$$\begin{aligned}\varphi_{n,1,1}(\vec{r}) &= -\sqrt{\frac{3}{8\pi}}R_{n,1}(r)\text{sen}\theta e^{i\varphi} \\ \varphi_{n,1,0}(\vec{r}) &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}}R_{n,1}(r)\text{cos}\theta \\ \varphi_{n,1,-1}(\vec{r}) &= -\sqrt{\frac{3}{8\pi}}R_{n,1}(r)\text{sen}\theta e^{-i\varphi}\end{aligned}\tag{2.29}$$

A combinação linear destes orbitais dá origem aos orbitais  $p_x$ ,  $p_y$  e  $p_z$ , cujas geometrias são na forma de duas esferas achatadas até o núcleo atômico e orientadas segundo os eixos de coordenadas. Na figura 2.1 - b, tem-se a representação dos orbitais p.

### 2.1.2.3 Orbitais d (l = 2)

Os orbitais **d** tem uma forma mais diversificada: quatro deles têm forma de 4 lóbulos de sinais alternados (dois planos nodais, em diferentes orientações espaciais), e

o último é um duplo lóbulo rodeado por um anel (um duplo cone nodal) (vide figura 2.1 – c).



**Figura 2.1:** Representação geométrica dos orbitais atômicos: a)  $l = 0$ , b)  $l = 1$  e c)  $l = 2$ .

### 2.1.3 Acoplamento Russell-Saunders ou Acoplamento LS

Considerando átomos multieletrônicos com número atômico  $Z$  pequeno o suficiente, tal que a energia de correlação eletrônica é maior que aquela associada ao acoplamento spin-órbita, uma dada configuração eletrônica dá origem a diferentes estados eletrônicos pelo acoplamento Russell-Saunders, gerando estruturas adicionais no espectro atômico ou molecular. Por exemplo, no espectro do Argônio apresentado no

capítulo 4, observam-se dois picos atribuídos ao mesmo termo atômico  $^2P$ , gerados pelo acoplamento Russell-Saunders.

Este acoplamento entre o momento orbital resultante e o momento de spin resultante é a própria interação spin-órbita. Esta interação é causada pela carga  $Ze^-$  sobre o núcleo e é proporcional a  $Z^4$ . O acoplamento entre  $\vec{L}$  e  $\vec{S}$  dá o vetor momento angular total  $\vec{J}$ , cuja magnitude é dada por:

$$[J(J+1)]^{1/2} \hbar = |\hat{J}|, \quad 2.30$$

onde  $J$  se restringe aos valores:

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|. \quad 2.31$$

Se  $L > S$ , então  $J$  pode ter  $2S + 1$  valores, mas se  $L < S$ , pode ter  $2L + 1$  valores.

A divisão do termo pela interação spin-órbita é proporcional a  $J$ :

$$E_J - E_{J-1} = AJ, \quad 2.32$$

onde  $E_J$  é a energia correspondente a  $J$ . Se  $A$  é positivo, a componente com o menor termo de  $J$  tem a energia mais baixa no espectro e o multipletto é dito normal, porém, se  $A$  é negativo, o multipletto é invertido, aparecendo em energias maiores.

Existem mais duas regras as quais definem se um multipletto que surge de elétrons equivalentes é normal ou invertido, que complementam a terceira regra de Hund (vide anexo 1):

1. Multiplettos normais surgem de elétrons equivalentes quando o orbital parcialmente cheio está ocupado com uma quantidade de elétrons que é menor que a metade.

2. Multipletos invertidos surgem de elétrons equivalentes quando o orbital parcialmente cheio está ocupado com uma quantidade de elétrons que é maior que a metade.

### 2.1.4 Teoria de Perturbação Dependente do Tempo

Considerando o sistema com Hamiltoniano  $H_0$ , não degenerado e que não seja explicitamente dependente do tempo, cujos autovalores e autovetores serão denotados por  $E_n$  e  $|\varphi_n\rangle$ :

$$H_0|\varphi_n\rangle = E_n|\varphi_n\rangle . \quad 2.33$$

Se aplicarmos uma perturbação ao sistema num instante  $t = 0$ , o Hamiltoniano torna-se:

$$H(t) = H_0 + \lambda \hat{W}(t), \text{ onde } \lambda \ll 1. \quad 2.34$$

Entre os instantes  $0$  e  $t$ , o sistema evolui de acordo com a equação de Schrödinger:

$$i\hbar \frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle = [H_0 + \lambda \hat{W}(t)]|\psi(t)\rangle , \quad 2.35$$

cuja solução única em  $t = 0$  é dada por:

$$|\psi(t=0)\rangle = |\varphi_i\rangle . \quad 2.36$$

A probabilidade de encontrar o sistema em um outro estado  $|\varphi_f\rangle$  de  $H_0$  no instante  $t$ , pode ser escrita como:

$$P_{if}(t) = \left| \langle \varphi_f | \psi(t) \rangle \right|^2 . \quad 2.37$$

Como a base das funções não-perturbadas  $\{|\varphi_n\rangle\}$  é completa, podemos expandir a representação  $|\psi(t)\rangle$ .

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) |\varphi_n\rangle, \quad 2.38$$

$$\text{onde } c_n(t) = \langle \varphi_n | \psi(t) \rangle. \quad 2.39$$

Os elementos de matriz da perturbação e do Hamiltoniano escritos na mesma base podem ser escritos por:

$$\hat{W}_{nk}(t) = \langle \varphi_n | \hat{W}(t) | \varphi_k \rangle \text{ e} \quad 2.40$$

$$E_n \delta_{nk} = \langle \varphi_n | H_0 | \varphi_k \rangle. \quad 2.41$$

Então, a equação de Schrödinger torna-se:

$$i\hbar \frac{d}{dt} c_n(t) = E_n c_n(t) + \sum_k \lambda \hat{W}_{nk}(t) c_k(t). \quad 2.42$$

À representação 2.42, está associado um conjunto de equações diferenciais lineares acopladas de primeira ordem em  $t$ , das quais se pode determinar  $c_n(t)$  de  $|\psi(t)\rangle$  através de transformações que as tornarão mais simples, como por exemplo:

$$c_n(t) = b_n(t) e^{-iE_n t / \hbar}. \quad 2.43$$

Substituindo nas equações 2.42, temos:

$$i\hbar e^{-iE_n t / \hbar} \frac{d}{dt} b_n(t) + E_n b_n(t) e^{-iE_n t / \hbar} = E_n b_n(t) e^{-iE_n t / \hbar} + \sum_k \lambda \hat{W}_{nk} b_k(t) e^{-iE_k t / \hbar}. \quad 2.44$$

Multiplicando ambos os lados da relação 2.44 por  $e^{+iE_n t/\hbar}$ , e introduzindo a frequência angular de Bohr  $\omega_{nk} = \frac{E_n - E_k}{\hbar}$ , tem-se um sistema de equações equivalentes à equação de Schrödinger, que pode ser escrita por:

$$i\hbar \frac{d}{dt} b_n(t) = \lambda \sum_k e^{i\omega_{nk} t} \hat{W}_{nk}(t) b_k(t) . \quad 2.45$$

Para se obter a solução de primeira ordem da equação 2.45 em termos de  $\lambda$ , deve-se expandir  $b_n(t)$ , tal que:

$$b_n(t) = b_n^{(0)}(t) + \lambda b_n^{(1)}(t) + \lambda^2 b_n^{(2)}(t) + \dots \quad 2.46$$

Os coeficientes da expansão 2.46 devem satisfazer as relações de recorrência:

$$b_n^{(0)}(t=0) = \delta_{ni} \quad e \quad 2.47$$

$$b_n^{(r)}(t=0) = 0 \quad se \quad r \geq 1 . \quad 2.48$$

Com isso, podem-se escrever respectivamente, o termo de ordem zero, de primeira ordem e para uma ordem  $r$  qualquer:

$$i\hbar \frac{d}{dt} b_n^{(0)}(t) = 0 , \quad 2.49$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} b_n^{(1)}(t) = \sum_k e^{i\omega_{nk} t} \hat{W}_{nk}(t) \delta_{ki} = e^{i\omega_{ni} t} \hat{W}_{ni}(t) , \quad 2.50$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} b_n^{(r)}(t) = \sum_k e^{i\omega_{nk} t} \hat{W}_{nk}(t) b_k^{(r-1)}(t) . \quad 2.51$$

Então, com a solução de ordem zero e relações de recorrência (equações 2.47 e 2.48), podem-se obter os outros termos da solução. Considerando as condições iniciais, o termo de primeira ordem pode ser escrito como:

$$b_n^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{ni}t'} \hat{W}_{ni}(t') dt' . \quad 2.52$$

Desta forma, considerando a equação 2.37 da probabilidade  $\wp_{if}(t)$  e a definição dada na equação 2.39, como foi mostrado no início deste capítulo, podemos escrever a probabilidade de transição como:

$$\wp_{if}(t) = |b_f(t)|^2 , \quad 2.53$$

desde que  $|b_f(t)|^2$  e  $|c_f(t)|^2$  tenham o mesmo módulo.

Considerando somente as transições induzidas por  $\lambda \hat{W}(t)$  entre dois estados estacionários distintos de  $H_0$  e tomando  $b_f^{(0)}(t) = 0$ , conseqüentemente:

$$\wp_{if}(t) = \lambda^2 |b_f^{(1)}(t)|^2 . \quad 2.54$$

Usando a equação 2.52 e trocando  $\lambda \hat{W}(t)$  por  $W(t)$ , obtém-se a probabilidade de transição entre o estado inicial e final:

$$\wp_{if}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t e^{i\omega_{fi}t'} W_{fi}(t') dt' \right|^2 . \quad 2.55$$

Assumindo, assim, que a perturbação do alvo  $W(t)$  tenha duas formas simples, semelhantes a uma onda eletromagnética, tem-se que:

$$\hat{W}(t) = \hat{W} \text{ sen } \omega t \text{ e} \quad 2.56$$

$$\hat{W}(t) = \hat{W} \text{ cos } \omega t , \quad 2.57$$

onde  $\hat{W}$  é independente do tempo e  $\omega$  é a frequência angular constante.

Em termos gerais,  $\wp_{if}(t)$  representa a probabilidade, induzida pela radiação monocromática incidente de uma transição do estado inicial para o final.

Das equações 2.56 e 2.57, os elementos de matriz são representados por:

$$\hat{W}_{fi}(t) = \hat{W}_{fi} \operatorname{sen} \omega t = \hat{W}_{fi} \frac{(e^{i\omega t} - e^{-i\omega t})}{2i}, \quad 2.58$$

$$\hat{W}_{fi}(t) = \hat{W}_{fi} \cos \omega t = \hat{W}_{fi} \frac{(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})}{2}. \quad 2.59$$

A determinação de  $b_n^{(l)}(t)$  é feita então substituindo as equações 2.58 e 2.59 na equação 2.52:

$$b_n^{(l)}(t) = -\frac{\hat{W}_{ni}}{2\hbar} \int_0^t [e^{i(\omega_{ni}+\omega)t'} - e^{i(\omega_{ni}-\omega)t'}] dt', \quad 2.60$$

$$b_n^{(l)}(t) = \frac{\hat{W}_{ni}}{2i\hbar} \int_0^t [e^{i(\omega_{ni}+\omega)t'} + e^{i(\omega_{ni}-\omega)t'}] dt'. \quad 2.61$$

Das equações 2.60 e 2.61, tem-se que:

$$b_n^{(l)}(t) = \frac{\hat{W}_{ni}}{2i\hbar} \left[ \frac{1 - e^{i(\omega_{ni}+\omega)t}}{\omega_{ni} + \omega} - \frac{1 - e^{i(\omega_{ni}-\omega)t}}{\omega_{ni} - \omega} \right], \quad 2.62$$

$$b_n^{(l)}(t) = -\frac{\hat{W}_{ni}}{2\hbar} \left[ \frac{1 - e^{i(\omega_{ni}+\omega)t}}{\omega_{ni} + \omega} + \frac{1 - e^{i(\omega_{ni}-\omega)t}}{\omega_{ni} - \omega} \right]. \quad 2.63$$

Então, pode-se escrever a equação 2.54 da probabilidade de transição como:

$$\wp_{if}(t) = \lambda^2 |b_f^{(l)}(t)|^2, \quad 2.64$$

tal que  $\lambda \gg I$ . Logo:

$$\wp_{if}(t; \omega) = \frac{|W_{fi}|^2}{4\hbar^2} \left| \frac{1 - e^{i(\omega_{fi} + \omega)t}}{\omega_{fi} + \omega} - \frac{1 - e^{i(\omega_{fi} - \omega)t}}{\omega_{fi} - \omega} \right|^2, \quad 2.65$$

$$\wp_{if}(t; \omega) = \frac{|W_{fi}|^2}{4\hbar^2} \left| \frac{1 - e^{i(\omega_{fi} + \omega)t}}{\omega_{fi} + \omega} + \frac{1 - e^{i(\omega_{fi} - \omega)t}}{\omega_{fi} - \omega} \right|^2. \quad 2.66$$

A perturbação torna-se independente do tempo se  $\omega = 0$ , então, a probabilidade  $\wp_{if}(t; \omega)$  para as equações acima torna-se:

$$\wp_{if}(t; \omega) = 0, \quad 2.67$$

$$\wp_{if}(t; \omega) = \frac{|W_{fi}|^2}{\hbar^2} \left( \frac{\text{sen} \frac{\omega_{fi} t}{2}}{\frac{\omega_{fi}}{2}} \right)^2 = \frac{|W_{fi}|^2}{\hbar^2} F(t, \omega_{fi}), \quad 2.68$$

$$F(t, \omega_{fi}) = \left( \frac{\text{sen} \frac{\omega_{fi} t}{2}}{\frac{\omega_{fi}}{2}} \right)^2. \quad 2.69$$

### 2.1.5 Regras de Seleção Ópticas

Considerando uma perturbação gerada por uma onda eletromagnética plana com vetor de onda  $\vec{k}$  na direção do eixo  $y$ , cuja frequência angular é  $\omega = ck$ , é possível fazer com que o potencial escalar seja zero e seja o vetor potencial dado por:

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = A_0 \hat{k} e^{i(ky - \omega t)} + A_0^* \hat{k} e^{-i(ky - \omega t)}, \quad 2.70$$

onde  $A_0$ , uma constante complexa. Então, para esta onda, tem-se que:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = -\frac{\partial}{\partial t} \vec{A}(\vec{r}, t) = i\omega A_0 \hat{k} e^{i(ky - \omega t)} - i\omega A_0^* \hat{k} e^{-i(ky - \omega t)}, \quad 2.71$$

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{r}, t) = ik A_0 \hat{i} e^{i(ky - \omega t)} - ik A_0^* \hat{i} e^{-i(ky - \omega t)}. \quad 2.72$$

Para  $A_0$  puramente imaginário,  $i\omega A_0 = \frac{\varepsilon}{2}$  e  $ik A_0 = \frac{\beta}{2}$ , tem-se a seguinte relação:

$$\frac{\varepsilon}{\beta} = \frac{\omega}{k} = c. \quad 2.73$$

$$\text{Daí:} \quad \vec{E}(\vec{r}, t) = \varepsilon \hat{k} \cos(ky - \omega t), \quad 2.74$$

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \beta \hat{i} \cos(ky - \omega t). \quad 2.75$$

A onda eletromagnética interage com um elétron do átomo ou molécula que tem massa  $m$  e carga  $q$ , situado a uma distância  $r$  da origem das posições, vinculado a este ponto por um potencial central  $V(R)$ . O Hamiltoniano deste elétron pode ser escrito por:

$$H = \frac{1}{2m} [\vec{P} - q\vec{A}(\vec{R}, t)]^2 + V(R) - \frac{q}{m} \vec{S} \cdot \vec{B}(\vec{R}, t), \quad 2.76$$

onde  $\vec{A}(\vec{R}, t)$  e  $\vec{B}(\vec{R}, t)$  são operadores. O último termo representa a interação do momento magnético de spin do elétron com o campo magnético oscilante da onda plana. O primeiro termo associa-se ao movimento do elétron sob a influência do campo elétrico da onda e o potencial  $V(R)$  é a interação elétron-núcleo.

O Hamiltoniano pode ser escrito então como:

$$H = H_0 + W(t), \quad 2.77$$

sendo que  $H_0 = \frac{\vec{P}^2}{2m} + V(r)$  e  $W(t)$  é a perturbação dada por:

$$W(t) = -\frac{q}{m} \vec{P} \cdot \vec{A}(\vec{R}, t) - \frac{q}{m} \vec{S} \cdot \vec{B}(\vec{R}, t) + \frac{q^2}{2m} [\vec{A}(\vec{R}, t)]^2. \quad 2.78$$

Os dois primeiros termos dependem de  $A_0$  e o último depende de  $A_0^2$ , de acordo com a equação  $\vec{A}(\vec{R}, t)$ . Se a fonte de luz utilizada tiver uma intensidade suficientemente baixa, o efeito do termo  $A_0^2$  pode ser negligenciado se comparado com o termo  $A_0$  e a perturbação pode ser escrita como:

$$W(t) \approx W_I(t) + W_{II}(t), \quad 2.79$$

onde  $W_I(t)$  e  $W_{II}(t)$  podem ser representados por:

$$W_I(t) = -\frac{q}{m} \vec{P} \cdot \vec{A}(\vec{R}, t), \quad 2.80$$

$$W_{II}(t) = -\frac{q}{m} \vec{S} \cdot \vec{B}(\vec{R}, t). \quad 2.81$$

De  $W_I(t)$  e  $W_{II}(t)$ , tem-se:

$$\frac{W_{II}(t)}{W_I(t)} \approx \frac{\hbar k}{p}. \quad 2.82$$

Pelas relações de incertezas,  $\frac{\hbar}{p}$  é da ordem das dimensões atômicas, isto é, da

ordem do raio de Bohr  $a_0 \approx 0,529177 \text{ \AA}$  e  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ , então:

$$\frac{W_{II}(t)}{W_I(t)} \approx \frac{a_0 2\pi}{\lambda}. \quad 2.83$$

Como  $\lambda$  é muito maior que  $a_0$ , então,  $\frac{a_0}{\lambda} \ll 1$ .

Reescrevendo  $W_I(t)$  de maneira semelhante a  $\vec{A}(\vec{R}, t)$ , dado que:

$$\vec{A}(\vec{R}, t) = A_0 \hat{k} e^{i(ky - \omega t)} + A_0^* \hat{k} e^{-i(ky - \omega t)} \quad \mathbf{e} \quad 2.84$$

$$W_I(t) = -\frac{q}{m} \vec{P} \cdot \vec{A}(\vec{R}, t), \text{ então,} \quad 2.85$$

$$W_I(t) = -\frac{q}{m} P_z [A_0 e^{iky} e^{-i\omega t} + A_0^* e^{-iky} e^{i\omega t}]. \quad 2.86$$

Usando a expansão  $e^{\pm iky} = 1 \pm iky - \frac{1}{2}k^2 y^2 + \dots$  e levando em conta que  $ky \approx \frac{a_0}{\lambda} \ll 1$ , e, considerando somente o primeiro termo desta expansão da exponencial, tem-se uma boa aproximação para  $W_I(t)$ , que neste caso será escrita por

$$W_I(t) = W_{DE}(t), \text{ dada por:} \quad 2.87$$

$$W_{DE}(t) = \frac{q\mathcal{E}}{m\omega} P_z \text{ sen } \omega t. \quad 2.88$$

Esta última representação, chamada de Hamiltoniano de dipolo elétrico, toma como base que:

$$\frac{W_{II}}{W_I} \approx \frac{a_0}{\lambda} \ll 1 \text{ e } ky \approx \frac{a_0}{\lambda} \ll 1. \quad 2.89$$

Além disso, a representação 2.88 consiste em negligenciar  $W_{II}(t)$  e identificar  $W_I(t)$  como  $W_{DE}(t)$ , logo:

$$W(t) \approx W_{DE}(t), \quad 2.90$$

$$W(t) \approx \frac{q\mathcal{E}}{m\omega} P_z \text{ sen } \omega t. \quad 2.91$$

Da equação acima, podem-se obter os elementos de matriz do Hamiltoniano de dipolo elétrico entre o estado inicial  $|\varphi_i\rangle$  e final  $|\varphi_f\rangle$  escritos por:

$$\langle \varphi_f | W_{DE}(t) | \varphi_i \rangle = \frac{q\mathcal{E}}{m\omega} \text{ sen } \omega t \langle \varphi_f | P_z | \varphi_i \rangle \quad 2.92$$

Da equação  $H_0 = \frac{\vec{P}^2}{2m} + V(r)$ , podemos escrever:

$$[Z, H_0] = i\hbar \frac{P_z}{m} \quad 2.93$$

Desta equação tem-se que:

$$\langle \varphi_f | [Z, H_0] | \varphi_i \rangle = \langle \varphi_f | Z H_0 - H_0 Z | \varphi_i \rangle = -(E_f - E_i) \langle \varphi_f | Z | \varphi_i \rangle = \frac{i\hbar}{m} \langle \varphi_f | P_z | \varphi_i \rangle \quad 2.94$$

Introduzindo a frequência angular de Bohr  $\omega_{fi} = (E_f - E_i)/\hbar$ , então:

$$\langle \varphi_f | P_z | \varphi_i \rangle = i m \omega_{fi} \langle \varphi_f | Z | \varphi_i \rangle \quad 2.95$$

E conseqüentemente, o elemento de matriz para  $W_{DE}(t)$  será:

$$\langle \varphi_f | W_{DE}(t) | \varphi_i \rangle = i \omega_{fi} \frac{q\mathcal{E}}{\omega} \text{sen} \omega t \langle \varphi_f | Z | \varphi_i \rangle \quad 2.96$$

Se o elemento de matriz  $\langle \varphi_f | Z | \varphi_i \rangle$  de  $W_{DE}(t)$  entre os estados inicial  $|\varphi_i\rangle$  e final  $|\varphi_f\rangle$  é diferente de zero, a transição  $|\varphi_i\rangle \rightarrow |\varphi_f\rangle$  é dita ser uma **transição permitida por dipolo elétrico**. Assim, para estudar as transições induzidas entre  $|\varphi_i\rangle$  e  $|\varphi_f\rangle$  pela onda incidente, pode-se trocar  $W(t)$  por  $W_{DE}(t)$ . Se, por outro lado, o elemento de matriz de  $W_{DE}(t)$  entre  $|\varphi_i\rangle$  e  $|\varphi_f\rangle$  é zero, deve-se procurar a expansão de  $W(t)$  mais adiante, e a transição correspondente ou é uma transição de dipolo magnético ou uma transição de quadrupolo elétrico, etc ... Desde que  $W_{DE}(t)$  é muito maior que os termos subseqüentes da expansão em séries de potências de  $W(t)$  em termos de  $a_0/\lambda$ , as transições de dipolo elétrico serão mais intensas. De fato, a maioria das linhas emitidas por átomos e moléculas corresponde a transições de dipolo elétrico.

Sejam as funções de onda associadas aos estados inicial  $|\varphi_i\rangle$  e final  $|\varphi_f\rangle$ :

$$\begin{cases} \varphi_{n_i, l_i, m_i}(r) = R_{n_i, l_i}(r) Y_{l_i}^{m_i}(\theta, \varphi) \\ \varphi_{n_f, l_f, m_f}(r) = R_{n_f, l_f}(r) Y_{l_f}^{m_f}(\theta, \varphi) \end{cases} \quad 2.97$$

Então o elemento da matriz  $Z$  entre os estados inicial  $|\varphi_i\rangle$  e final  $|\varphi_f\rangle$ ,

$z = r \cos \theta = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} r Y_1^0(\theta)$ , seja proporcional à integral angular dada por:

$$\int d\Omega Y_{l_f}^{m_f*}(\theta, \varphi) Y_1^0(\theta) Y_{l_i}^{m_i}(\theta, \varphi). \quad 2.98$$

Esta integral é diferente de zero somente se:

$$l_f = l_i \pm 1 \text{ e } m_f = m_i. \quad 2.99$$

Escolhendo uma polarização de campo elétrico paralela a  $Ox$  ou  $Oy$ , tem-se;

$$m_f = m_i \pm 1. \quad 2.100$$

De 2.82 e 2.83, obtém-se as **regras de seleção da transição de dipolo elétrico**:

$$\Delta l = l_f - l_i = \pm 1 \quad 2.101$$

$$\Delta m = m_f - m_i = -1, 0, +1$$

A matriz  $Z$  é um operador ímpar. Ele pode conectar somente dois estados de diferentes paridades. Se a paridade de  $|\varphi_i\rangle$  e  $|\varphi_f\rangle$  são aquelas de  $l_i$  e  $l_f$ ,  $\Delta l = l_f - l_i$  deve ser ímpar, o que é compatível com a primeira relação das regras de seleção da transição de dipolo elétrico na equação 2.101.

Se existe um acoplamento spin órbita entre  $\mathbf{L}$  e  $\mathbf{S}$ , os estados estacionários do elétron são rotulados por números quânticos  $l, s, J, m_J$ . As regras de seleção da transição de dipolo elétrico podem ser obtidas através dos elementos de matriz não-zero de  $\mathbf{R}$  na

base  $\{|l, s, J, m_j\rangle\}$ . Usando as expansões dos vetores desta base sobre os *kets*  $|l, m\rangle|s, m_s\rangle$ , encontram-se as seguintes regras de seleções:

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta J = 0, \pm 1 \\ \Delta l = \pm 1 \\ \Delta m_j = 0, \pm 1 \end{array} \right. \quad 2.102$$

A transição  $\Delta J=0$  não é proibida, a menos que  $J_i = J_f = 0$ , uma vez que  $J$  não tem paridade relacionada com este nível.

Além das regras de seleção apresentadas, o princípio Frack-Condon também impõe restrições aos processos de excitações acessíveis nas espectroscopias ópticas convencionais.

## 2.2 Moléculas Diatômicas Homonucleares

### 2.2.1 Separação dos Movimentos Eletrônico e Nuclear – Aproximação Born-Openheimer

O ponto de partida de toda a descrição quântica de um sistema qualquer está na utilização da equação de Schrödinger. Na sua forma independente do tempo, esta equação é escrita como:

$$H\psi = E\psi \quad 2.103$$

Aplicando-se esta forma a um átomo ou molécula ela deixa de ser uma forma simples, pois esta representação é uma abreviação de diversos termos. O termo  $\hat{H}$

corresponde a um operador Hamiltoniano diferencial que permite obter informações sobre a energia do sistema.

Para um sistema molecular arbitrário constituído por vários núcleos e vários elétrons, a descrição completa não relativística do Hamiltoniano é dada por:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}. \quad 2.104$$

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn}. \quad 2.105$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_\alpha \frac{1}{m_\alpha} \nabla_\alpha^2 - \sum_\alpha \sum_i \frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_\alpha \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{r_{\alpha\beta}}, \quad 2.106$$

onde  $\alpha$  e  $\beta$  se referem às coordenadas dos núcleos e  $i$  e  $j$  às coordenadas dos elétrons. O primeiro termo

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 \quad 2.107$$

é o operador para a energia cinética dos elétrons, onde  $m_e$  é a massa do elétron. O segundo termo

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_\alpha \frac{1}{m_\alpha} \nabla_\alpha^2 \quad 2.108$$

é o operador para a energia cinética dos núcleos e  $m_\alpha$  é a massa do núcleo. O terceiro termo

$$\hat{V}_{en} = -\sum_\alpha \sum_i \frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}} \quad 2.109$$

é a energia potencial de atração entre os elétrons e os núcleos, onde  $r_{i\alpha}$  é a distância entre o elétron  $i$  e o núcleo  $\alpha$ .  $Z_\alpha$  é o número atômico do núcleo  $\alpha$ . O quarto termo

$$\hat{V}_{ee} = \sum_i \sum_{i>j} \frac{e'^2}{r_{ij}} \quad 2.110$$

é a energia potencial de repulsão entre os elétrons, sendo  $r_{ij}$  a distância entre os elétrons  $i$  e  $j$ . O último termo

$$\hat{V}_{nn} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e'^2}{r_{\alpha\beta}} \quad 2.111$$

é a energia potencial de repulsão entre os núcleos, que independe das coordenadas eletrônicas, onde  $r_{\alpha\beta}$  é a distância entre o núcleo  $\alpha$  e o núcleo  $\beta$  com números atômicos  $Z_{\alpha}$  e  $Z_{\beta}$ . O termo  $e'$  é a carga do próton, pois as equações podem ser colocadas posteriormente em unidades atômicas, onde  $a_0 = \hbar^2/m_e e'^2 \approx 0,529177 \text{ \AA}$  é o raio de Bohr.

Uma primeira simplificação consiste em assumir que a equação de Schrödinger pode ser separada em uma parte eletrônica e outra nuclear. Esta simplificação, conhecida como **Aproximação de Born-Oppenheimer (ABO)**, leva a fatorização da função de onda como:

$$\psi(q_i, q_{\alpha}) = \psi_e(q_i, q_{\alpha}) \psi_n(q_{\alpha}), \quad 2.112$$

onde  $\psi_e$  corresponde a uma função de onda associada à solução da parte eletrônica da equação de Schrödinger para um conjunto fixo de coordenadas nucleares e  $\psi_n$  correspondendo a uma função de onda associada aos movimentos nucleares. Desta forma, a equação de Schrödinger pode ser escrita como:

$$\hat{H} \psi_e \psi_n = E \psi_e \psi_n \quad 2.113$$

$$\text{ou } (\hat{T}_n + \hat{V}_{nn} + E_{el}) \psi_e \psi_n = E \psi_e \psi_n \quad 2.114$$

$$\text{sendo que } (\hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee})\psi_e\psi_n = E_{el}\psi_e\psi_n \quad 2.115$$

Mesmo com esta simplificação, a equação de Schrödinger só pode ser resolvida exatamente para sistemas monoelétrônicos. Para aplicá-la a sistemas multieletrônicos deve-se avaliar quais são as dificuldades para resolvê-la e procurar alternativas que permitam ao menos uma solução aproximada da mesma. Porém, a ABO é uma ferramenta altamente eficiente e simples, a qual se fundamenta no fato dos núcleos serem mais pesados e lentos se comparados com os elétrons, que se movem bem mais rápidos e se ajustam de imediato a qualquer movimento nuclear, de modo que eles seguem os núcleos. Então, considerando, momentaneamente, os núcleos fixos, têm que a energia cinética relacionada a eles  $T_n$  será nula e  $V_{nn}$ , que é independente das coordenadas eletrônicas será constante para uma dada configuração nuclear, de modo que a equação de Schrödinger para o movimento dos elétrons é:

$$(\hat{H}_e + \hat{V}_{nn})\psi_e = U \psi_e, \quad 2.116$$

onde o Hamiltoniano puramente eletrônico,

$$\hat{H}_e = T_e + V_{en} + V_{ee}, \quad 2.117$$

pode ser escrito da seguinte maneira:

$$\hat{H}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}}. \quad 2.118$$

O Hamiltoniano eletrônico incluindo a repulsão nuclear se torna:

$$\hat{H}_e + \hat{V}_{nn}, \quad 2.119$$

onde  $\hat{V}_{nn}$  é dado pela equação 2.111. Para diferentes configurações dos núcleos, a função de onda eletrônica e as energias dependem parametricamente das coordenadas nucleares:

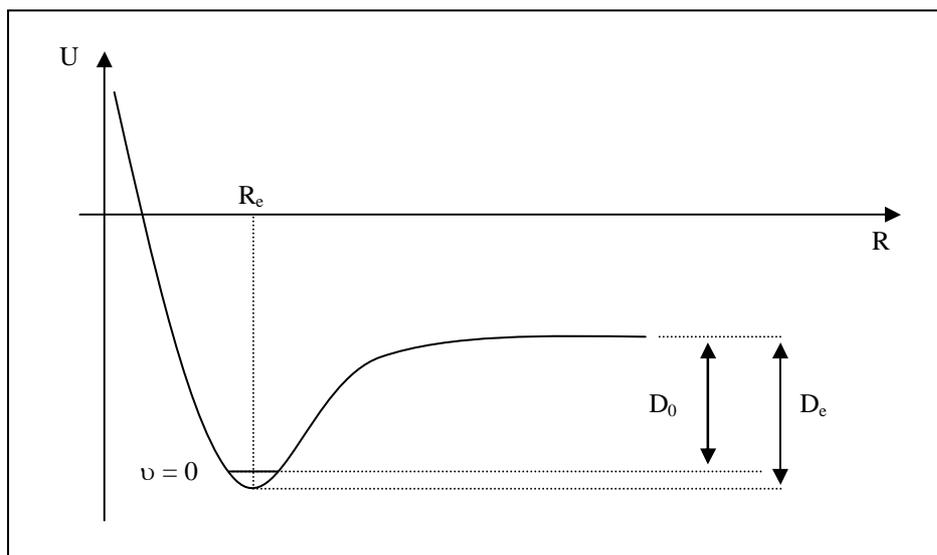
$$\psi_e = \psi_{e,n'}(q_i; q_\alpha) . \quad 2.120$$

$U$  é a energia eletrônica que também inclui a repulsão nuclear, sendo  $U = U_{n'}(q_\alpha)$ , onde  $n'$  simboliza o número quântico eletrônico. Se  $\hat{V}_{nn}$  for omitido da equação 2.116, temos:

$$\hat{H}_e \psi_e = E_{el} \psi_e , \quad 2.121$$

onde  $E_{el}$  é a energia puramente eletrônica e  $U = E_e + V_{nn}$ , inclui a repulsão internuclear. Então, pode-se omitir a repulsão internuclear da equação de Schrödinger eletrônica e simplesmente adicioná-la a  $E_{el}$  depois de resolver a equação 2.121 [25, 26].

A equação eletrônica pode ser trabalhada através de métodos aproximados. Se fizer um gráfico da energia eletrônica que inclui repulsão nuclear para um estado ligado de uma molécula diatômica em função da repulsão de internuclear tem-se uma curva semelhante à da Figura 2.2 abaixo:



**Figura 2.2:** Energia eletrônica incluindo a repulsão internuclear em função da distância internuclear  $R$  para uma molécula diatômica no estado eletrônico ligado.

A separação internuclear no mínimo da curva é chamada de **distância de equilíbrio internuclear**  $R_e$ . A diferença entre o valor limite de  $U$  na separação internuclear infinita e seu valor em  $R_e$  é chamada de **energia de dissociação**  $D_e$ :

$$D_e \equiv U(\infty) - U(R_e) \quad 2.122$$

$$\text{Onde } D_e \cong \frac{\omega_e^2}{4\omega_e\chi_e} \text{ e } D_0 \approx D_e - \frac{1}{2}h\nu. \quad 2.123$$

Assumindo que a equação de Schrödinger eletrônica foi resolvida, considera-se agora, o movimento nuclear. De acordo com as aproximações efetuadas, os elétrons se movem muito mais rápidos que o núcleo, então, quando o núcleo se move, a energia eletrônica varia lentamente em função de parâmetros definidos pela configuração nuclear e  $U(q_\alpha)$  torna-se a energia potencial para o movimento do núcleo. A equação de Schrödinger para o movimento do núcleo é dada por:

$$\hat{H}_n \psi_n = E \psi_n \quad 2.124$$

Onde o Hamiltoniano nuclear é:

$$\hat{H}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + U(q_{\alpha}) \quad 2.125$$

O autovalor da energia  $E$  é a energia total da molécula que é um número e não depende das coordenadas nucleares ou eletrônicas.

A aproximação que separa o movimento eletrônico do nuclear é a ABO que mesmo assim, introduz pequenos erros para estados eletrônicos fundamentais de moléculas diatômicas. Correções para estados eletrônicos excitados são maiores do que para estados fundamentais, mas ainda são menores que os erros comparados pelas

aproximações usadas para resolver a equação de Schrödinger eletrônica para uma molécula de muitos elétrons.

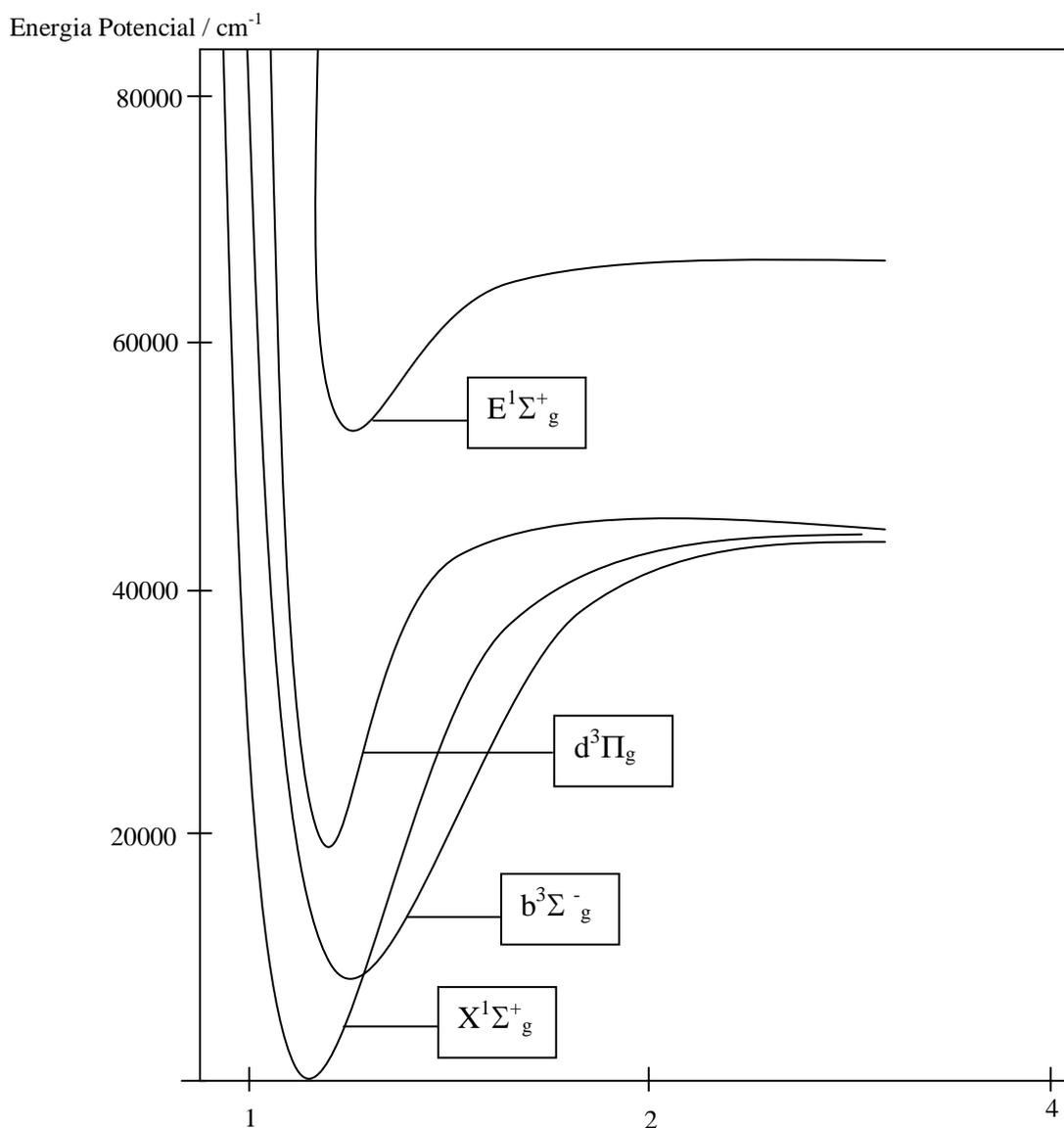
As interações de elétrons com átomos e moléculas, sob condições especiais (alta energia de impacto e baixo ângulo de espalhamento) [27], resultam em processos semelhantes àqueles observados nas interações de radiação eletromagnética, tal que os espectros obtidos por fotoabsorção e por impacto de elétrons produzem o mesmo tipo de informações em relação às transições ópticas. Estas transições entre os diferentes estados moleculares são geridas por regras de seleção, sendo que as transições por dipolo elétrico apresentam-se, no espectro, com intensidades, ordens de grandeza superiores comparadas as intensidades das de dipolo magnético, quadrupolo magnético e outras [28], como será discutido adiante.

### 2.2.2 Curvas de Potencial

A Figura 2.3 tem a forma de uma curva de energia potencial para o estado eletrônico fundamental de uma molécula diatômica com energia mínima na distância de equilíbrio internuclear  $R_e$ . A dissociação ocorre para altas energias e a energia de dissociação  $D_e$  é relativa ao mínimo da curva ou relativa ao ponto de nível zero,  $D_0$ .

Para cada estado eletrônico excitado de uma molécula diatômica existe uma curva de energia potencial. Na Figura 2.3 tem-se curvas de energia potencial para vários estados excitados e para o estado fundamental do  $C_2$  cuja configuração eletrônica fundamental é:

$$(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\pi_u 2p)^4 \quad 2.126$$



**Figura 2.3:** Curvas de energia potencial para o estado fundamental e alguns estados excitados do  $C_2$ .

As informações contidas na Figura 2.3 têm sido obtidas usando várias técnicas experimentais para observar espectros de emissão e absorção. No caso de uma molécula diatômica simples como o  $H_2$ , as curvas de potencial podem ser obtidas resolvendo-se a equação de Schrödinger.

## 2.2.3 Espectroscopia Eletrônica

### 2.2.3.1 Orbitais Moleculares de Moléculas Diatômicas

A teoria dos orbitais moleculares homonucleares descreve moléculas de um modo semelhante à descrição de átomos, isto é, em termos de diagramas orbitais e configurações eletrônicas. Consideram-se os dois núcleos sem seus elétrons onde a distância que os separa é igual à distância de equilíbrio internuclear. Esta teoria pode ser exemplificada utilizando uma molécula diatômica, assumindo que os elétrons estejam distribuídos ao redor da molécula, sem pertencer a uma ligação química específica. Considerando o íon molecular  $H_2^+$ , podem-se obter soluções exatas para as autofunções com seus autovalores. Porém, a equação de Schrodinger não é separável da forma usual, então, é necessário utilizar aproximações para resolver este sistema, como a aproximação Born-Oppenheimer. Tendo a equação de onda duas partes, a primeira envolvendo o termo eletrônico e a segunda envolvendo as coordenadas nucleares, a solução da parte eletrônica que é a parte dos orbitais moleculares (OM), pode ser obtida pela utilização da aproximação LCAO (*Linear Combinations of the Atomic Orbitals*), que leva em conta o fato de que na região próxima aos núcleos a função de onda dos orbitais moleculares  $\psi$  se assemelha à função de onda dos orbitais atômicos  $\chi_i$ , onde a solução é dada abaixo pela combinação destes(OA) [26]:

$$\psi = \sum_i c_i \chi_i, \quad 2.127$$

Da equação acima, tem-se que  $c_i$  é o coeficiente da função de onda  $\chi_i$ . Para combinações lineares efetivas, então:

1. As energias dos orbitais atômicos devem ser comparáveis.

2. Quando dois orbitais atômicos se sobrepõem, eles interagem de dois modos extremos para formar dois orbitais moleculares, um orbital molecular ligante e um orbital molecular antiligante.

Sejam as funções de ondas dos orbitais moleculares, onde os termos subscritos 1 e 2 se referem aos núcleos:

$$\psi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2. \quad 2.128$$

Propriedades importantes dos orbitais moleculares se encontram na energia e nos valores de  $c_1$  e  $c_2$  que são obtidos a partir da equação de Schrödinger  $H\psi = E\psi$ , porém, é necessário se fazer a normalização. Multiplicando ambos os lados pelo complexo conjugado  $\psi^*$  e integrando em todo o espaço, tem-se:

$$E = \frac{\int \psi^* H\psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}. \quad 2.129$$

Combinando a equação 2.128 com a equação 2.129, e assumindo que  $\chi_1$  e  $\chi_2$  não são números complexos, tem-se:

$$\bar{E} = \frac{\int (c_1^2 \chi_1 H \chi_1 + c_1 c_2 \chi_1 H \chi_2 + c_1 c_2 \chi_2 H \chi_1 + c_2^2 \chi_2 H \chi_2) d\tau}{\int (c_1^2 \chi_1^2 + 2c_1 c_2 \chi_1 \chi_2 + c_2^2 \chi_2^2) d\tau}. \quad 2.130$$

Considerando cada orbital atômico normalizado,

$$\int \chi_1^2 d\tau = \int \chi_2^2 d\tau = 1 \quad 2.131$$

Também, como  $H$  é Hermitiano :

$$\int \chi_1 H \chi_2 d\tau = \int \chi_2 H \chi_1 d\tau = H_{12}. \quad 2.132$$

$S = \int \chi_1 \chi_2 d\tau$  é a integral de superposição que mede o quanto  $\chi_1$  e  $\chi_2$  se sobrepõem entre si. Então a equação para  $\bar{E}$  se tornará:

$$\bar{E} = \frac{c_1^2 H_{11} + 2c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22}}{c_1^2 + 2c_1 c_2 S + c_2^2}. \quad 2.133$$

Usando o princípio variacional para otimizar  $c_1$  e  $c_2$  obtém-se  $\frac{\partial E}{\partial c_1}$  e  $\frac{\partial E}{\partial c_2}$  da equação 2.133, colocando-a igual a zero, tem-se as equações seculares:

$$c_1(H_{11} - E) + c_2(H_{12} - ES) = 0 \quad \text{e} \quad 2.134$$

$$c_1(H_{12} - ES) + c_2(H_{22} - E) = 0. \quad 2.135$$

Os valores de  $E$  são encontrados resolvendo o determinante:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} - ES \\ H_{12} - ES & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0. \quad 2.136$$

Para uma molécula diatômica,  $H_{12} = \beta$  e  $H_{11} = H_{22} = \alpha$ , o determinante torna-se:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix} = 0. \quad 2.137$$

Dando  $(\alpha - E)^2 - (\beta - ES)^2 = 0$  e  $E_{\pm} = (\alpha \pm \beta)/(1 \pm S)$ .

Para  $S=0$ , a equação secular torna-se:

$$c_1(\alpha - E) + c_2\beta = 0 \quad \text{e} \quad 2.138$$

$$c_1\beta + c_2(\alpha - E) = 0. \quad 2.139$$

Colocando  $E = E_+$  ou  $E_-$  tem-se  $c_1/c_2 = 1$  ou  $-1$  respectivamente, que corresponderão às funções de onda  $\psi_+$  e  $\psi_-$ , que são dadas por:

$$\psi_+ = N_+(\chi_1 + \chi_2) \quad \text{e} \quad 2.140$$

$$\psi_- = N_-(\chi_1 - \chi_2). \quad 2.141$$

$N_+$  e  $N_-$  são constantes de normalização obtidas das condições  $\int \psi_+^2 d\tau = \int \psi_-^2 d\tau = 1$ , onde a integral de superposição dá  $N_+ = N_- = 2^{-1/2}$  e  $\psi_{\pm} = 2^{-1/2}(\chi_1 \pm \chi_2)$  que são soluções da equação de Schrödinger. A função de onda  $\psi_+$  possui densidade do elétron maior entre os dois núcleos. Também ligará os elétrons ao núcleo e é chamada de orbital molecular ligante. Já a função de onda  $\psi_-$  possui a densidade de elétron maior nos lados dos núcleos.

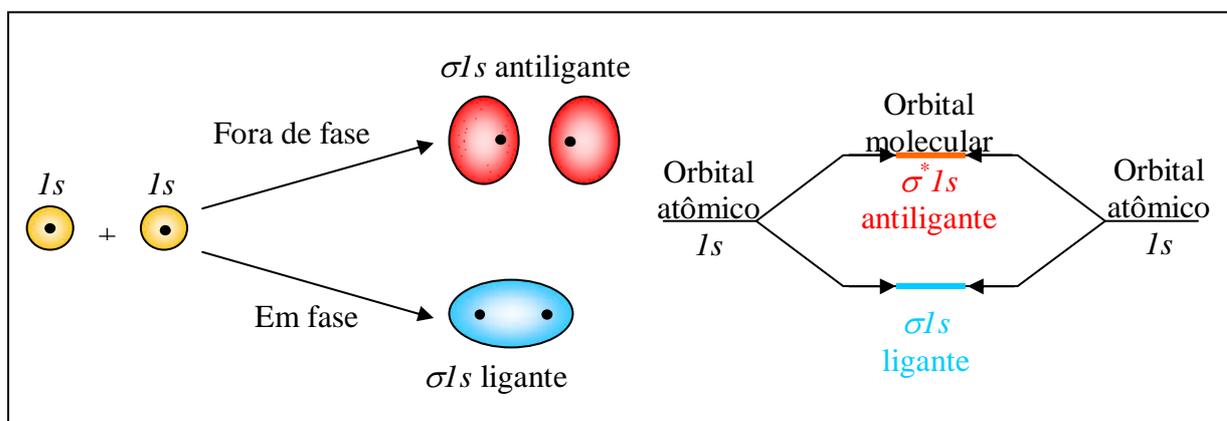
Princípio básico da teoria dos orbitais moleculares:

1. Orbitais atômicos combinam-se para formar os orbitais moleculares;
2. Orbitais moleculares têm diferentes energias dependendo do tipo de sobreposição
  - a. Orbitais ligantes (energia menor que os correspondentes orbital atômico);
  - b. Orbitais não-ligantes (mesma energia que os correspondentes orbital atômico);
  - c. Orbitais antiligantes (energia maior que o correspondente orbital atômico).

Um elétron em um orbital atômico pode ser descrito por uma função de onda utilizando a equação de Schrödinger. As ondas têm fases positivas e negativas. Para formar orbitais moleculares, a função de onda combina com os orbitais atômicos. Como as fases e os sinais combinam-se, pode-se determinar a energia e tipo de orbital molecular. No orbital ligante, as funções de onda estão ‘em fase’ e se sobrepõem construtivamente (se somam). Nos orbitais antiligantes, as funções de onda estão ‘fora de fase’ e se sobrepõem destrutivamente (se subtraem).

Por exemplo, da sobreposição de dois orbitais atômicos  $1s$  formando dois orbitais moleculares (Figura 2.4) tem-se:

- A combinação ‘em fase’ produz um orbital molecular ligante  $\sigma 1s$  com energia menor que o correspondente OA.
- A combinação fora de fase produz um orbital molecular antiligante  $\sigma^* 1s$  com energia maior que o correspondente OA.



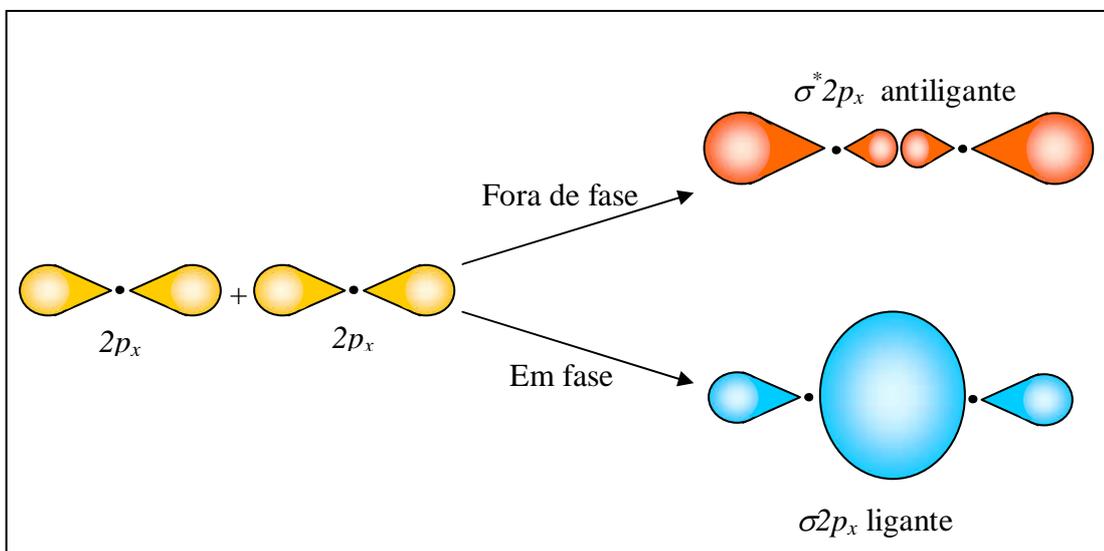
**Figura 2.4:** Sobreposição de dois orbitais atômicos  $1s$  formando dois orbitais moleculares.

O orbital molecular tem um plano nodal que é uma região na qual a probabilidade de encontrar um elétron é zero.

Como exemplo da sobreposição de dois orbitais atômicos  $2p_x$  formando dois orbitais moleculares (Figura 2.5) tem-se:

- A sobreposição  $up$  produz orbitais sigma desde que eles são cilíndricamente simétricos sobre o eixo internuclear;
- Interferência construtiva dos orbitais  $2p_x$ ;

- Interferência destrutiva para os orbitais  $2p_x$ .

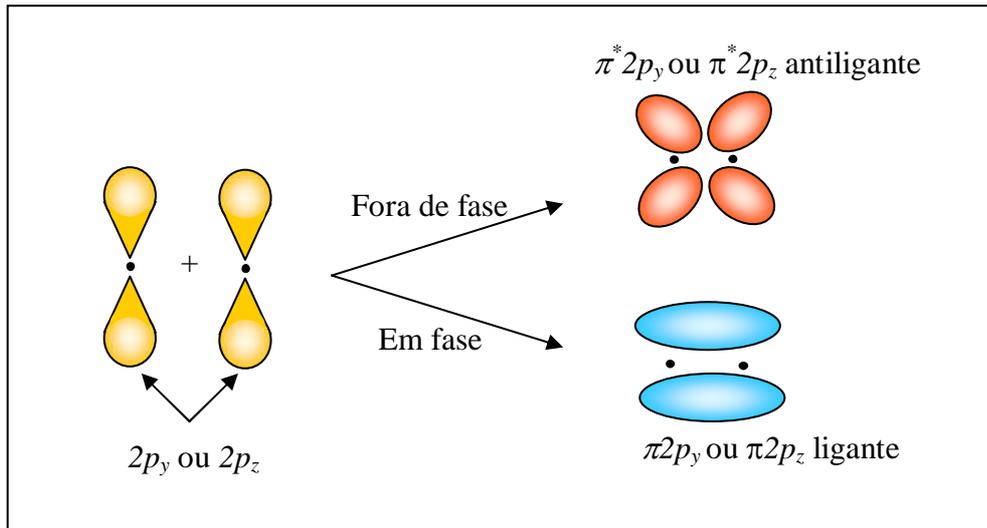


**Figura 2.5:** Sobreposição de dois orbitais atômicos  $2p_x$  formando dois orbitais moleculares.

Tem-se abaixo, a sobreposição de dois orbitais atômicos  $2p_y$  formando dois orbitais moleculares (Figura 2.6):

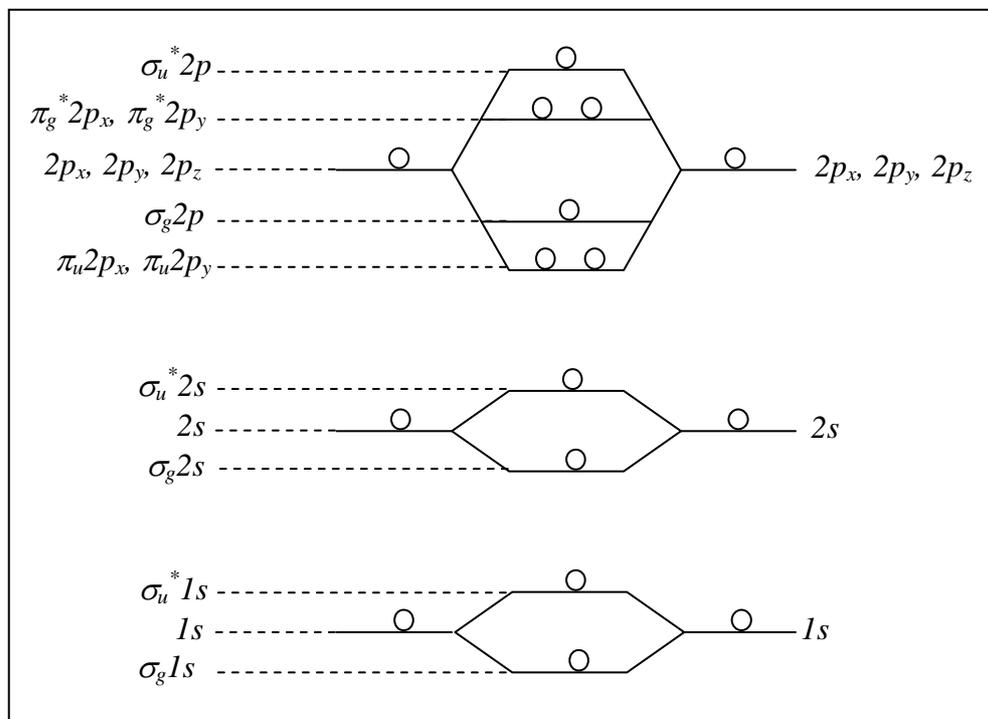
- Estes orbitais atômicos se sobrepõem positivamente formando orbitais moleculares  $\pi$ .
  - a. A combinação ligante é  $\pi 2p_y$ ;
  - b. A combinação de antiligante é  $\pi^* 2p_y$ .
- Os orbitais moleculares são denominados como  $\pi$  porque eles têm um plano nodal ao longo do eixo de internuclear:

A combinação antiligante também tem um plano nodal que bifurca o eixo internuclear.



**Figura 2.6:** Sobreposição de dois orbitais atômicos  $2p_y$  formando dois orbitais moleculares.

Interações ligantes mais complicadas envolverão os orbitais  $s$ ,  $p$ , e  $d$ . Para uma molécula homonuclear diatômica com orbitais híbridos construído a partir da combinação dos orbitais atômicos  $1s$ ,  $2s$  e  $2p$ , o diagrama do orbital molecular mostrado na Figura 2.7 tem seguinte forma [26]:

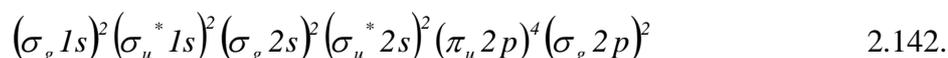


**Figura 2.7:** Diagrama de níveis de energia para moléculas diatômicas homonucleares formada a partir dos orbitais atômicos  $1s$ ,  $2s$  e  $2p$ .

Cada linha no diagrama de orbital molecular representa um orbital molecular que é o volume dentro do qual é encontrada uma porcentagem alta de carga negativa gerada pelo elétron. O volume do orbital molecular cerca a molécula inteira. Assume-se que os elétrons ocupariam o orbital molecular das moléculas como elétrons preenchem os orbitais atômicos nos átomos.

1. Os orbitais moleculares estão preenchidos de modo que a molécula fique com a energia potencial mais baixa.
2. O número máximo de elétrons em cada orbital molecular é dois (segundo o princípio da exclusão de Pauli) [Anexo 3].
3. Orbitais de mesma energia parcialmente ocupados possuem os spins paralelos antes de eles começassem a se emparelhar (Regra de Hund – anexo 1).

A configuração fundamental, por exemplo, do nitrogênio, que foi utilizado neste trabalho para examinar a eficiência do espectrômetro, é:



Existe uma regra que estabelece que o caráter ligante de um elétron em um orbital ligante é aproximadamente cancelado por um caráter antiligante de um elétron em um orbital antiligante. No nitrogênio,  $(\sigma_g 1s)$  é cancelado com  $(\sigma_u^* 1s)$  e  $(\sigma_g 2s)$  se cancela com  $(\sigma_u^* 2s)$ . Assim, restam seis elétrons nos orbitais ligantes  $(\pi_u 2p)$  e  $(\sigma_g 2p)^2$ , desde que:

$$\text{Ordem de ligação} = \frac{I}{2} \cdot \text{número de elétrons ligantes} . \quad 2.143$$

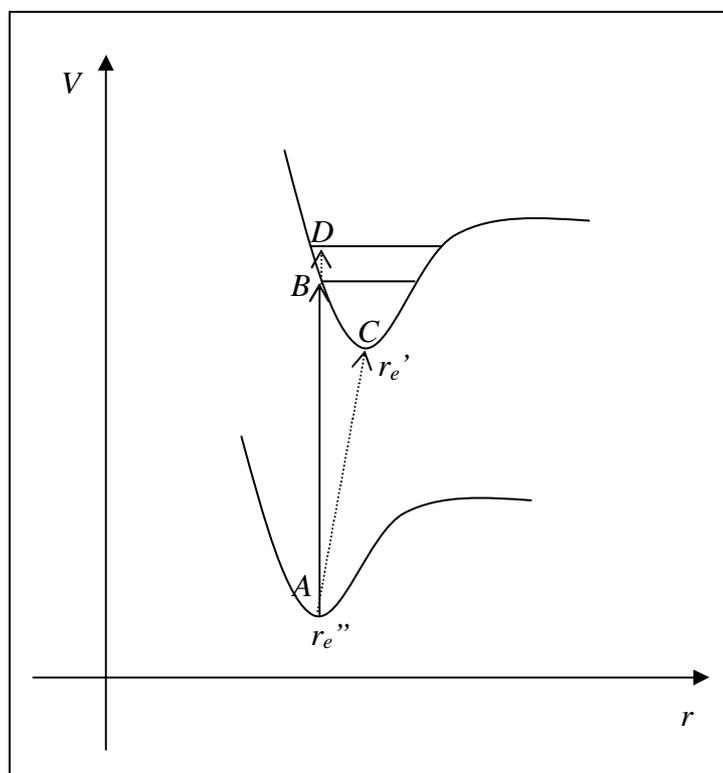
Por exemplo, a configuração fundamental para o  $O_2$ , também utilizado como bases de teste neste trabalho, é:

$$(\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2 (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\sigma 2p)^2 (\pi 2p)^4 (\pi^* 2p)^2. \quad 2.144$$

O número de elétrons ligantes também pode ser calculado pela fórmula usada pelo  $N_2$ .

### 2.2.4 Princípio Franck-Condon

Através de argumentos qualitativos, em 1925 [25], Franck pôde explicar os vários tipos de distribuições de intensidade encontradas em transições vibracionais nos espectros de absorção moleculares. Os perfis destas distribuições são encontrados baseados no fato de que uma transição eletrônica ocorre muito mais rapidamente que uma transição vibracional, sendo que a molécula se comporta, durante a transição, como se tivesse seus núcleos fixos. A Figura 2.8 ilustra tal fato:



**Figura 2.8:** Princípio Franck-Condon para  $r_e' > r_e''$ . Curva potencial para o estado fundamental.

Num processo de excitação, a transição mais provável é de A para B. A transição de A para C é altamente improvável porque os núcleos estão estacionários em A e C, mas o raio muda muito. Uma transição de A para D também é imprópria, embora a distância internuclear não mude, os núcleos estão em movimento no ponto D.

Classicamente, a partícula será encontrada, na maior parte do tempo, em lugares onde sua energia cinética é mais baixa, isto é, onde a curva de energia potencial é quase semelhante a sua curva de energia total. Assim, a chance do núcleo absorver uma determinada quantidade de energia aumenta quando ele está em regime estacionário ou se movendo lentamente. Além disso, no estado excitado, o núcleo continua se movendo durante algum tempo com a mesma velocidade do estado inicial e as curvas de energias potencial final e inicial estarão muito próximas.

O tratamento mecânico-quântico das transições vibracionais foi feito em 1928 por Condon [25]. A intensidade das transições vibracionais é dada por:

$$R_{ev} = \int \psi'_{ev}{}^* \mu \psi''_{ev} d\tau_{ev}, \quad 2.145$$

onde  $\mu$  é o operador momento de dipolo e  $\psi'_{ev}$  e  $\psi''_{ev}$  são funções de ondas vibracionais dos estados mais elevado e mais baixo, respectivamente. Se a aproximação Born-Oppenheimer for válida, as coordenadas eletrônicas e nucleares podem ser desacopladas e  $\psi_{ev}$  pode ser decomposta em fatores  $\psi_e \psi_v$ , então a equação 2.145 torna-se:

$$R_{ev} = \iint \psi_e{}^* \psi_v{}^* \mu \psi_e \psi_v d\tau_e dr. \quad 2.146$$

Resolvendo a integral sobre as coordenadas dos elétrons:

$$R_{ev} = \int \psi_v{}^* R_e \psi_v dr, \quad 2.147$$

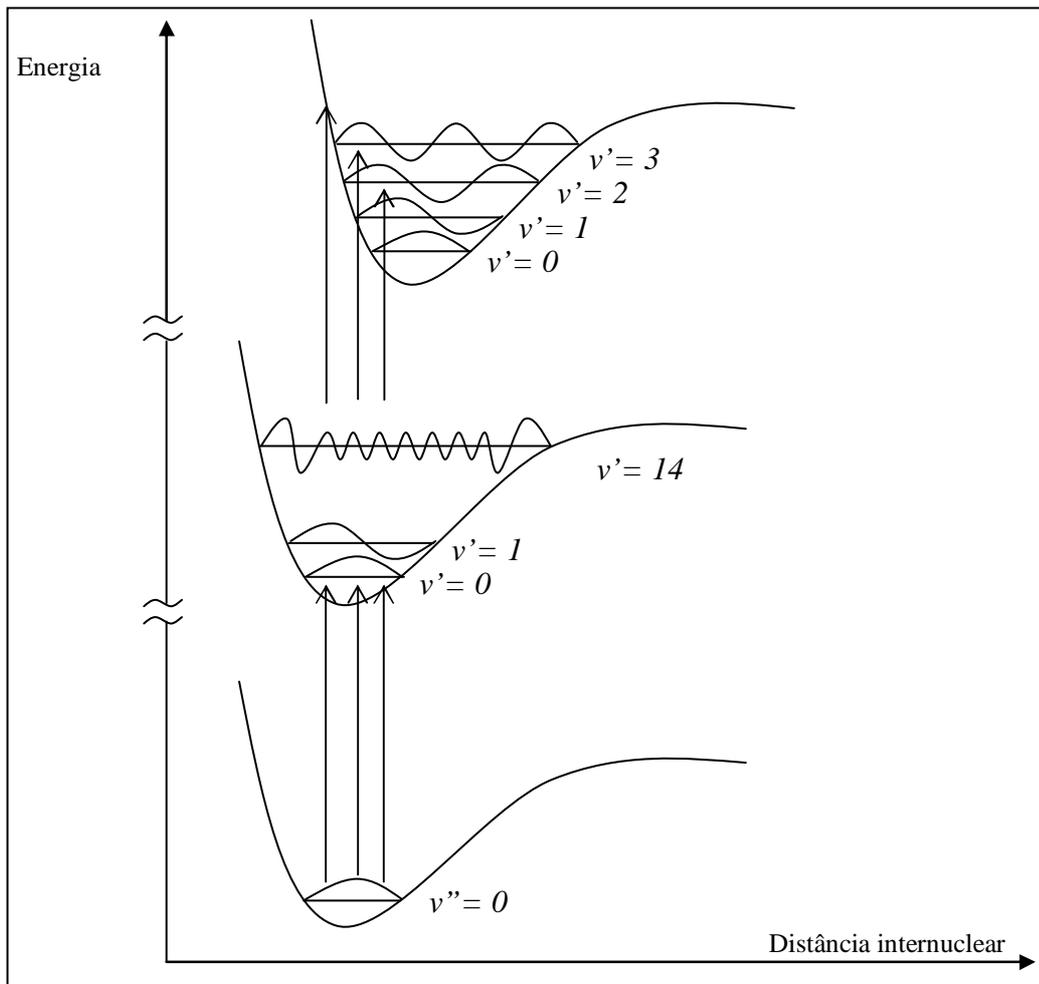
onde  $r$  é a distância internuclear e  $R_e$  é o momento da transição eletrônica dado por:

$$R_e = \int \psi_e'^* \mu \psi_e'' d\tau_e. \quad 2.148$$

A integral 2.147 pode ser resolvida, como consequência da aproximação Born-Oppenheimer, onde o núcleo pode ser visto como estacionário em relação ao movimento dos elétrons que é muito mais rápido. Esta aproximação também permite considerar que  $R_e$  é constante e independente de  $r$ , podendo então ser fatorado:

$$R_{ev} = R_e \int \psi_v'^* \psi_v'' dr. \quad 2.149$$

A quantidade  $\int \psi_v'^* \psi_v'' dr$  é chamada de integral de sobreposição e seu quadrado é conhecido como o fator Franck-Condon [25].



**Figura 2.9:** Princípio Franck-Condon aplicado ao caso que  $r_e' > r_e''$  e as transições mais prováveis são de 0 a 4 [29].

Na Figura 2.9, acima, têm-se três curvas de potencial que mostram os estados vibracionais associados a cada estado eletrônico. Fazendo algumas comparações, o mínimo da segunda curva coincide com o mínimo da primeira curva e o mínimo desta não coincide com o mínimo da terceira. As áreas abaixo das curvas correspondem às densidades de probabilidade de cada estado vibracional. As linhas verticais representam transições vibrônicas de  $0 \rightarrow v'$ .

Por exemplo, nos espectros do  $N_2$  e  $O_2$  que serão apresentados no Capítulo 4, observa-se que os perfis das progressões vibracionais são não Franck-Condon, levando-nos a concluir que estas são geradas por processos envolvendo mais de um passo.

### 2.2.5 Estados de Rydberg em Moléculas

Os estados eletrônicos excitados de moléculas estudadas em espectroscopia óptica são alcançados através da transferência de um elétron de um orbital ocupado para um orbital desocupado. Têm-se dois tipos de transições: transições de intervalência ou sub-Rydberg e transições de Rydberg. Em transições de intervalência, o elétron é promovido para um orbital molecular originado de orbitais atômicos com o mesmo número quântico principal como os que compõem a camada de valência. Os estados excitados produzidos são os estados excitados mais baixos da molécula e são vistos como bandas de emissão e absorção dentro das regiões do espectro visível e ultravioleta. As características das bandas de absorção, às vezes podem mostrar que o orbital da molécula é externo, mas deduções sobre o diagrama orbital molecular são difíceis de fazer porque dois orbitais de energia desconhecida estão envolvidos na

transição. Em transições de Rydberg, o estado excitado tem um elétron dentro de um orbital com um número quântico principal maior [29].

De modo geral, estados de Rydberg eletronicamente excitados são estados com energias que seguem a fórmula de Rydberg (equação 2.150), tal que eles convergem a um estado iônico com uma energia de ionização elevada. Embora a fórmula de Rydberg tenha sido desenvolvida para descrever os níveis de energia atômica, ela pode ser usada para descrever muitos outros sistemas que têm estrutura eletrônica aproximadamente semelhante ao átomo de hidrogênio. Em geral, um elétron excitado a um número quântico principal suficientemente alto, sistema de caroço iônico, terá o caráter geral de um sistema do átomo de hidrogênio e os níveis de energia seguirão aproximadamente a fórmula de Rydberg. Estados de Rydberg têm energias que convergem para a energia do íon. A energia do limiar de ionização é a energia exigida para liberar completamente um elétron do caroço iônico de um átomo ou molécula. Classicamente, tal estado corresponde a colocar um elétron em uma órbita, cujas dimensões sejam muito maiores se comparadas ao tamanho do núcleo do íon precedente. Entre as propriedades destes estados está a extrema sensibilidade às influências externas tais como campos e colisões.

As energias para estados de Rydberg podem ser expressas pela equação:

$$h\nu = \varepsilon_i - \frac{R}{(n - \delta)^2}, \quad 2.150$$

onde  $\varepsilon_i$  é o potencial de ionização para o qual a série converge,  $R$  é a constante de Rydberg,  $n$  é o número quântico principal (que alcança a infinidade  $\varepsilon_i$ ), e  $\delta$  é chamado defeito quântico, que é a medida da probabilidade de penetração de um elétron de

Rydberg dentro do caroço, tal que o número quântico efetivo  $(n - \delta)$  leva em conta o campo efetivo que o elétron de Rydberg experimenta [30].

Para átomos e moléculas da segunda camada de valência, as tendências gerais em  $\delta$  são:

**ns:** Penetra o núcleo a uma extensão grande;  $\delta \approx 1$ .

**np:** Penetra a uma extensão moderada;  $\delta \approx 0,6$ .

**nd:** Mal penetra o núcleo;  $\delta \approx 0$

Séries de Rydberg descrevem os níveis de energia associados com a remoção parcial de um elétron do caroço iônico. Cada série de Rydberg converge a uma energia limiar de ionização associada a uma configuração de caroço iônico particular. Estes níveis de energia de Rydberg são quantizados e podem ser associados com o quadro atômico de Bohr quase clássico. Como o elétron é promovido a níveis de energia mais altos, a excursão espacial do elétron do caroço iônico aumenta e o sistema se parece mais com o esquema quase clássico de Bohr. [31, 32].

Para filas mais baixas da tabela periódica, são requeridas regras mais gerais. Um orbital de Rydberg será não penetrante ( $\delta \approx 0$ ) se o caroço não contém qualquer orbital ocupado de sua simetria. Tal orbital de caroço é denominado ‘precursores reais’.

Orbitais desocupados de mesma simetria e abaixo do orbital de Rydberg é chamado de ‘precursores virtuais’. O efeito de precursores reais sobre  $\delta$  pode ser entendido devido aos orbitais atômicos de Rydberg serem ortogonais aos orbitais atômicos ocupados. Para orbitais de mesmo tipo de simetria, a ortogonalidade deve ser provocada na função de onda radial.

Nos espectros do  $N_2$  e  $O_2$ , que serão apresentados no capítulo 4, observam-se linhas adicionais com relação ao espectro de absorção, sendo estas geradas a partir da formação de estados de Rydberg que decaem por autoionização [24].

## Capítulo 3

### Arranjo Experimental

---

Neste capítulo é descrito o Espectrômetro de Impacto de Elétrons de Limiares, construído para o estudo de excitações de átomos e moléculas em condições de limiares. O estudo de excitação por elétrons de limiares foi inicialmente realizado por Schultz (1958) [4] que desenvolveu um método utilizando o aprisionamento de elétrons onde um poço potencial é criado ao longo do comprimento de espalhamento, a fim de aprisionar e coletar os elétrons espalhados com energia tipicamente na faixa de 0 a 50 meV. A excitação limiar também foi estudada usando a técnica “*Scavenger SF<sub>6</sub>*” [33], que usa um processo ressonante na molécula de SF<sub>6</sub>, onde elétrons com energias < 30 meV ligam-se à molécula para formar o íon SF<sub>6</sub><sup>-</sup>, os quais são então detectados. Em 1974, Cvejanovic e Read [23] desenvolveram a técnica de campo penetrante, baseada em um campo eletrostático fraco que penetra na região de interação dos elétrons com o alvo, coletando e focalizando eficientemente somente elétrons de limiares, com energias residuais menores que 20 meV. Esta técnica foi posteriormente refinada e utilizada para

obter espectros advindos de limiares de excitação e ionização para uma grande variedade de átomos e moléculas, por exemplo [14, 16-18, 34].

Neste trabalho foram projetados, construídos e implantados diversos elementos de um Espectrômetro de Impacto de Elétrons de Limiares. Todos os elementos do espectrômetro foram construídos na oficina mecânica do Departamento de Física da UFJF. Em suas confecções foram evitados os materiais ferromagnéticos devido ao fato de que os campos magnéticos residuais podem causar perturbação na trajetória do feixe eletrônico. O espectrômetro utiliza a técnica de feixes cruzados, em que um feixe eletrônico incide perpendicularmente sobre um feixe gasoso, sendo a região de colisão definida pela interseção desses dois feixes. Esta técnica apresenta as seguintes vantagens: o volume de colisão é reduzido ao mínimo; os choques intermoleculares são desprezíveis; as colisões múltiplas são desprezíveis; dispensa correções no volume de colisão e no ângulo de espalhamento.

Uma vista geral do aparelho desenvolvido é mostrada na Figura 3.1. Nas Figuras 3.2 e 3.3 tem-se respectivamente um diagrama esquemático dos principais elementos que compõem o espectrômetro, e uma fotografia destes instalados no interior da câmara de alto vácuo, quais sejam: um canhão de elétrons monocromatizado [35], formado por um seletor cilíndrico eletrostático  $127^\circ$  seguido de lentes eletrostáticas, uma fonte de gás efusivo na região do alvo e um analisador de energia de campo penetrante, seguido de um detector de elétrons do tipo *Channeltron*.

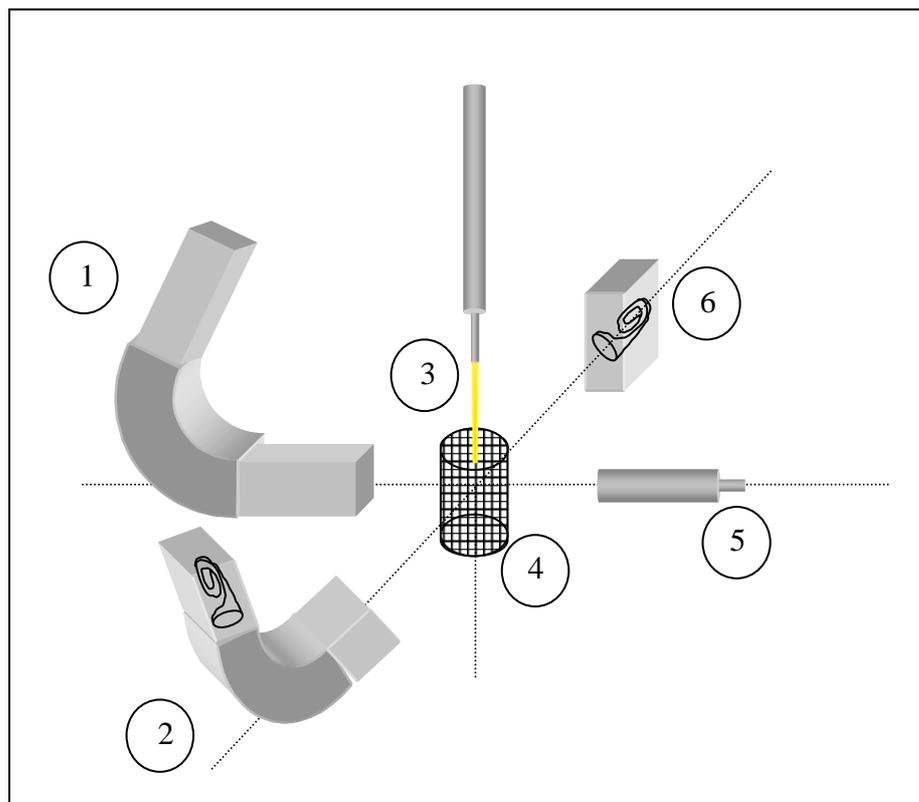


**Figura 3.1:** Espectrômetro de Impacto de Elétrons de Limiares construído no LEAM/UFJF.

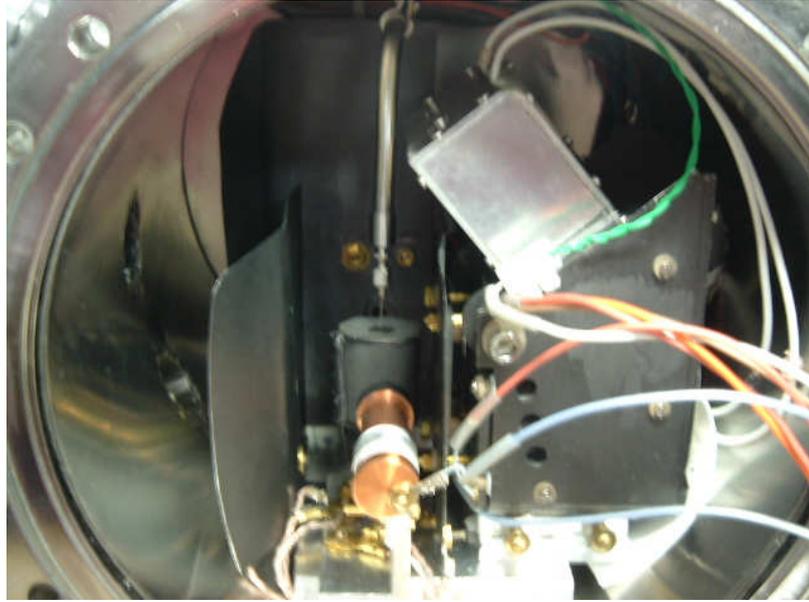
O feixe de gasoso, composto por átomos ou moléculas, é produzido por efusão através de agulha hipodérmica de  $500\ \mu\text{m}$  de diâmetro interno e  $2,5\ \text{cm}$  de comprimento [36]. Ele é direcionado para colidir perpendicularmente com o feixe eletrônico na região de colisão, definindo o cone de visão do analisador, subentendido pela fenda de entrada do analisador vista do centro espalhador. A agulha situada aproximadamente  $3\ \text{mm}$  acima do feixe de elétrons é submetida a um pequeno potencial a fim de melhorar a eficiência de detecção dos elétrons de baixa energia. A posição da agulha é ajustada utilizando-se um manipulador fabricado no próprio laboratório, capaz de se mover nas direções  $x$ ,  $y$  e  $z$ . Uma das vantagens em se utilizar a técnica de feixes cruzados associada à técnica de campo penetrante, consiste no fato de que o alargamento das linhas espectrais ser removido devido à componente da velocidade na direção da

observação ser muito pequena, sendo portanto os resultados gerais livres do alargamento Doppler. [25].

A região do alvo é protegida por uma gaiola cilíndrica feita de malha de cobre coberta com grafite *Aerodag*. A aplicação da gaiola associada ao eletrodo extrator tem por objetivo coletar elétrons espalhados com energia muito baixa, de 0 a 20 meV, sobre um ângulo sólido de  $4\pi$  sr.



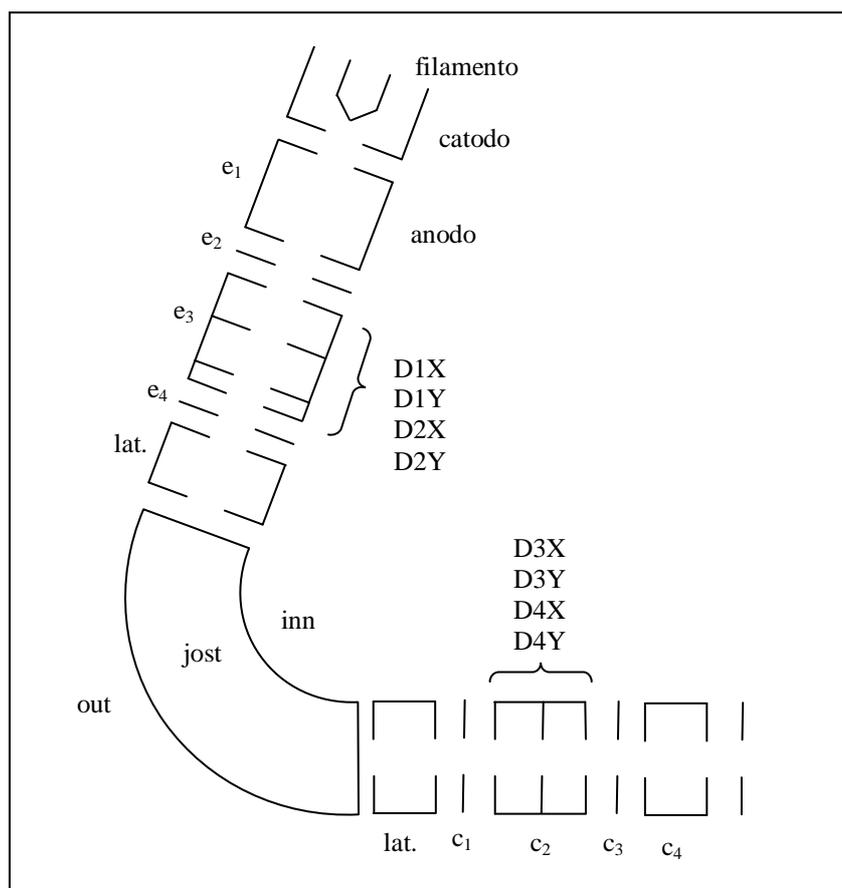
**Figura 3.2:** Diagrama esquemático do espectrômetro de Impacto de Elétrons de Limiares. 1 – canhão e monocromador de elétrons; 2 – analisador de campo penetrante para elétrons limiares; 3 – feixe de gás produzido por efusão; 4 – gaiola do alvo (região de interação); 5 – coletor de Faraday, 6 – detector de íons metaestáveis.



**Figura 3.3:** Vista dos elementos 1-6 descritos na figura anterior, instalados no interior da câmara de alto vácuo.

### **3.1 Canhão de Elétrons Monocromatizado**

O canhão de elétrons é formado pelo estágio de extração dos elétrons, duas lentes eletrostáticas desaceleradoras, um seletor de energias e duas lentes eletrostáticas aceleradoras, como está mostrado na Figura 3.4.

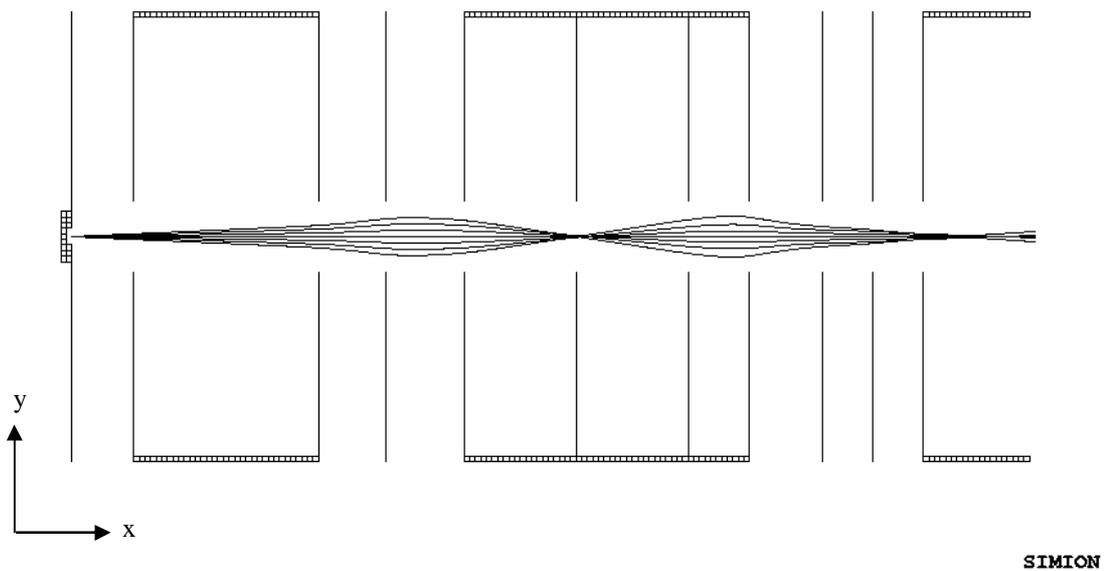


**Figura 3.4:** Diagrama esquemático dos principais elementos que compõem o canhão de elétrons monocromatizado.

Os elétrons são produzidos por emissão termiônica, pela passagem de corrente em um filamento de tungstênio manufacturado em nosso laboratório, denominado catodo. Os elétrons são acelerados por um anodo até a energia desejada e o feixe eletrônico formado por lentes eletrostáticas, bem definido geometricamente, antes de entrar no seletor de energias. A energia do feixe eletrônico assim formado é definida pelo potencial aplicado no catodo com relação ao potencial terra de referência. O canhão de elétrons possui varredura contínua de energia na região de 5 a 200 eV. A intensidade de corrente pode ser considerada aproximadamente estável na faixa de 5 a 25 eV, que é a faixa de interesse na EIEL.

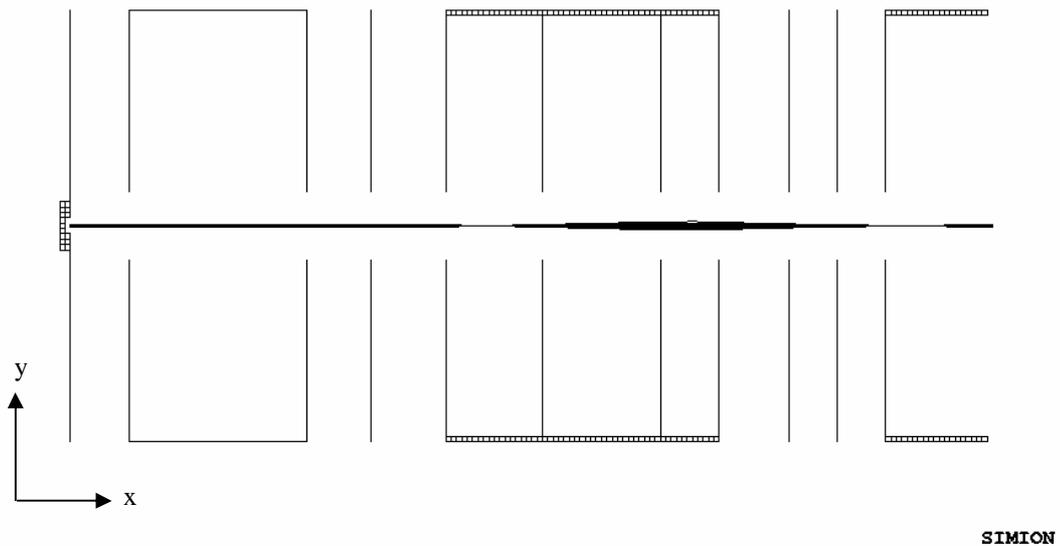
O seletor é utilizado para monocromatização do feixe incidente. As lentes eletrostáticas localizadas após o seletor têm por finalidade acelerar, colimar e focalizar o feixe na região de colisão. A utilização de lentes eletrostáticas em experimentos de espalhamento de elétrons é de fundamental importância por permitir o aproveitamento do feixe de elétrons em uma ampla faixa de energia conservando-se, entretanto, as suas características. O projeto das lentes do canhão foi elaborado utilizando-se o *software SIMION 6.0*. Este *software* trabalha com a simulação de feixes eletrônicos submetidos à ação de campos elétricos ou magnéticos estáticos. Uma vez estabelecido o projeto, atribuíram-se valores aos potenciais nos elementos que compõem o canhão e diferentes energias, na faixa de 5 a 150 eV, para o feixe eletrônico. A simulação fornece o comportamento do feixe ao atravessar as lentes eletrostáticas, isto é, os efeitos de focalização, de colimação e as deflexões ao longo dos elementos ótico-eletrônicos que compõem o canhão.

Realizaram-se, para cada valor de energia do feixe, três simulações mudando as condições iniciais. Utilizou-se primeiramente um conjunto de cinco elétrons compondo o feixe. Estabeleceu-se a variação angular de um grau entre duas trajetórias subseqüentes e um ângulo inicial de  $-2^\circ$  em relação ao eixo-x do plano XY (Figura 3.5). A seguir utilizaram-se sete elétrons no feixe com a mesma variação angular e um ângulo inicial de  $-3^\circ$ . Na última simulação, ainda para a mesma energia, foram sete elétrons para o feixe, porém uma variação em y de 0,2 mm, com a posição inicial em  $-0,6$  mm, no eixo-y (Figura 3.6).



**Figura 3.5:** Simulação computacional mostrando o desempenho do canhão de baixa energia atuando sobre um feixe emitido do catodo, sob diferentes aberturas angulares.

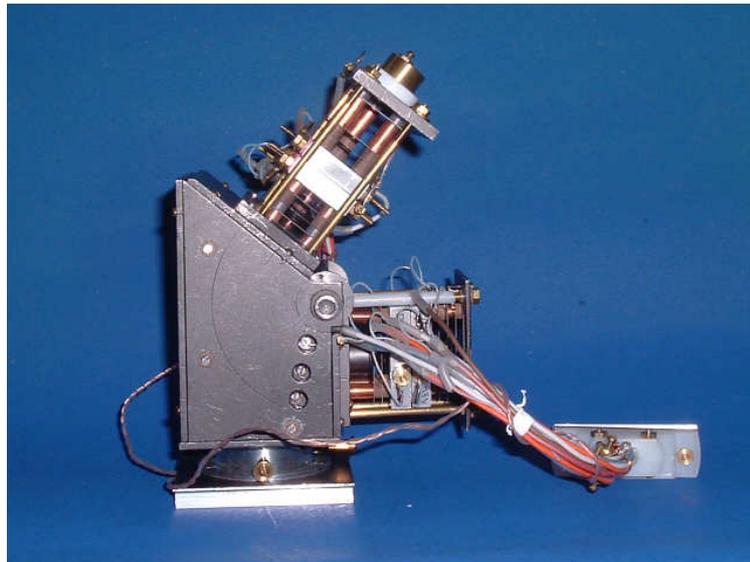
Nas simulações onde se utilizou a variação angular, Figura 3.5, observou-se um ponto de foco do feixe, devido à formação de uma lente eletrostática, que pode ser comparada a uma lente convexa de luz. A partir deste ponto focal os elétrons são lançados novamente, invertendo sua trajetória, sendo então focalizados e colimados por outra lente eletrostática formada.



**Figura 3.6:** Simulação computacional mostrando o desempenho do canhão sobre elétrons emitidos em diferentes regiões do catodo.

Para a montagem do canhão de elétrons (Figura 3.7) foi necessário buscar materiais condutores e isolantes adequados ao projeto. Como condutores utilizou-se alumínio, cobre e molibdênio. Os isolantes que compõem o canhão são de *tecnil*, *teflon* e *celeron*. Para as placas das lentes eletrostáticas, usaram-se chapas de alumínio de 0,10 mm de espessura e de molibdênio de 0,25 mm. As lentes são compostas por elementos tipo fendas de 1, 2, 5 e 6 mm de diâmetro. Durante o funcionamento do canhão, tais placas são submetidas a diferentes potenciais e formam, ao longo do canhão, as duas lentes eletrostáticas, conforme observamos na simulação. As placas de alumínio são superpostas em hastes de *celeron*, distanciadas entre si por espaçadores de *tecnil* e de cobre. A alimentação das placas é feita por fios que estão presos por meio de presilhas de cobre e conectados ao circuito eletrônico que controla o valor destes potenciais de acordo com a energia do feixe. As hastes de *celeron* dão sustentação à estrutura do canhão e possuem um comprimento de 80 mm e diâmetro de 4 mm.

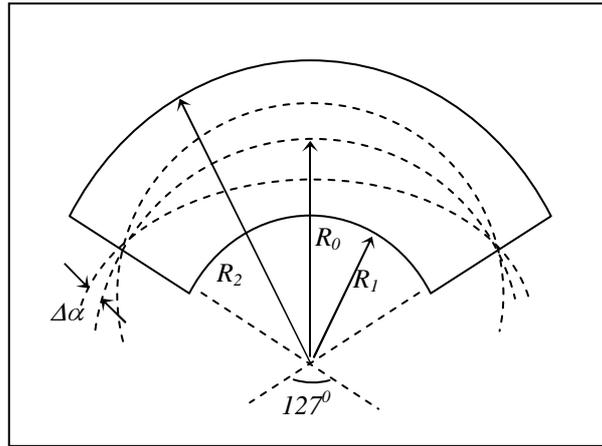
Todo o conjunto – placas, hastes de *celeron*, espaçadores – estão presos entre duas placas de alumínio. Elas são interligadas por quatro barras de latão. Esta estrutura serve de suporte para que o canhão possa ser conectado aos outros elementos que compõem o espectrômetro.



**Figura 3.7:** Vista lateral canhão de elétrons composto por lentes eletrostáticas e um seletor cilíndrico dispersivo de  $127^\circ$ .

### **3.2 Seletor de Energias Cilíndrico Dispersivo $127^\circ$ do Canhão de Elétrons**

As propriedades eletrostáticas do seletor cilíndrico tipo  $127^\circ$  são bem conhecidas [37]. Ele é formado por duas seções de cilindros concêntricos, submetidas a diferentes potenciais, produzindo um campo elétrico radial no espaçamento entre os dois cilindros (Figura 3.8). Os elétrons que penetram no analisador pela fenda de entrada são dispersos e focalizados após um ângulo de  $127^\circ$  pelo campo radial, em função de suas energias. Somente elétrons com uma energia de passagem ( $E_0$ ) definida, são transmitidos pela fenda de saída do analisador.



**Figura 3.8:** Desenho esquemático do Analisador Cilíndrico Dispersivo  $127^\circ$ .  $R_2$  é o raio do cilindro externo,  $R_1$ , o raio do cilindro interno e  $R_0$ , o raio médio.

Para se determinar a posição de melhor re-focagem de diferentes trajetórias partindo de um foco inicial na posição de entrada no seletor  $127^\circ$ , e o grau de resolução, definido pela diferença de velocidades dos elétrons transmitidos, é necessário conhecer a trajetória dos mesmos no interior do campo radial do analisador.

Considerando-se uma partícula de massa  $m$ , carga  $-e$  e energia  $E_0$ , que entra no analisador passando pela posição  $R$  e fazendo um ângulo  $\alpha$  com a linha perpendicular ao plano de entrada, a trajetória da partícula no plano de dispersão do espectrômetro é descrita, em coordenadas cilíndricas, pela solução da equação diferencial:

$$\frac{d^2 u}{d\alpha^2} + u^2 = \frac{c^2}{u}, \quad 3.1$$

$$\text{onde: } u = \frac{R}{R_0}, \quad c^2 = \frac{1}{E \cos^2 \alpha}, \quad R_0 = \frac{R_2 + R_1}{2}, \quad E = \frac{E_n}{E_0} \quad 3.2$$

aplicada às condições iniciais:

$$\alpha = 0; \quad u = 1, \quad \frac{du}{d\alpha} = -\tan \alpha. \quad 3.3$$

Resolvendo-se a equação 3.1 para duas órbitas de partículas que entram no analisador com a mesma energia de passagem  $E_0$  e ângulos  $+\alpha$  e  $-\alpha$  com relação à linha perpendicular ao plano de entrada, obtêm-se as soluções abaixo através do método de aproximações sucessivas [38]:

$$u_1 = c + (1 - c) \cos \sqrt{2}\Phi - \frac{(\tan \alpha \operatorname{sen} \sqrt{2}\Phi)}{\sqrt{2}} \quad 3.4$$

$$u_2 = c + (1 - c) \cos \sqrt{2}\Phi + \frac{(\tan \alpha \operatorname{sen} \sqrt{2}\Phi)}{\sqrt{2}}. \quad 3.5$$

O ponto de cruzamento das duas órbitas depois da entrada do analisador é determinado pela condição  $u_1 = u_2$ , o que implica em  $\sqrt{2}\Phi = \pi$ . Logo, a posição de refocalização é verificada após um ângulo de:

$$\Phi_{foco} = 127^{\circ} 27'. \quad 3.6$$

Em suma, elétrons dotados de mesma energia  $E_0$ , que penetram no analisador com diferentes ângulos  $\alpha$  com relação à linha perpendicular à fenda de entrada, são refocalizados após descreverem trajetórias cilíndricas em um ângulo de  $127^{\circ} 27'$ , medidos a partir da posição da fenda de entrada. Como o ângulo  $\Phi$  não depende de  $\alpha$ , isto implica que esta é, em primeira aproximação, a posição de melhor re-focalização.

Para se determinar a resolução, isto é, o grau de dispersão na trajetória de dois elétrons entrando no analisador com energias levemente distintas, sob o mesmo ângulo  $\alpha=0$ , diferenciamos as equações 3.4 e 3.5 com relação a  $\Phi$ , resultando na condição :

$$u_1' = u_2' = -\sqrt{2}(1 - c) \operatorname{sen} \sqrt{2}\Phi. \quad 3.7$$

A igualdade 3.7 somente é válida quando  $\Phi = \Phi_{foco}$ . Logo, no ângulo igual a  $127^{\circ} 27'$  não somente obtém-se a melhor condição de foco do feixe monocromático

transmitido, mas também a melhor condição de resolução. Baseado no valor deste ângulo é dado o nome ao Analisador Cilíndrico Dispersivo 127<sup>0</sup> (ACD-127<sup>0</sup>).

Uma partícula com energia igual à energia de passagem  $E_0$ , cujo potencial associado satisfaz a relação  $E_0=qV_0$ , descreve uma órbita circular no interior do analisador com uma velocidade  $v_0$  muito menor que a velocidade da luz, satisfazendo

$$\frac{mv_0^2}{R_0} = e E(R_0), \quad 3.8$$

onde  $m$  é a massa e  $-e$  a carga do elétron.

Considerando as equações 3.7 e a 3.8, verifica-se que a velocidade  $v_0$  - e portanto a energia de passagem  $E_0 = \frac{mv_0^2}{2}$  através do analisador - podem ser controladas variando  $E(R)$  independentemente do seu raio médio  $R_0$ . Esta é a característica que permite a utilização do ACD-127<sup>0</sup> como um dispositivo para a seleção de elétrons de diferentes energias.

Das equações 3.7 e 3.8, obtém-se a dependência da energia de passagem em função de características geométricas e dos potenciais aplicados no analisador:

$$E_0 = \frac{e(V_2 - V_1)}{2 \ln(R_2 / R_1)}. \quad 3.9$$

Assim, a calibração dos potenciais aplicados  $V_1$  e  $V_2$  nas cascas interna e externa do ACD-127<sup>0</sup>, para a seleção de uma determinada energia de passagem  $E_0$ , é obtida a partir da equação 3.9, tal que:

$$v_2 - v = -2 \frac{E_0}{e} \ln\left(\frac{R_2}{R_0}\right) \quad e \quad v_1 - v = -2 \frac{E_0}{e} \ln\left(\frac{R_1}{R_0}\right). \quad 3.10$$

A resolução do ACD-127<sup>0</sup> é dada por:

$$\frac{\Delta E}{E_0} = \frac{w}{R_0} + \frac{2}{3}(\Delta\alpha)^2 + \frac{1}{2}(\Delta\beta)^2. \quad 3.11$$

De acordo com esta equação, a resolução do ACD 127<sup>0</sup> depende não somente de sua geometria, ou seja, dos valores de  $R_0$  e  $d$ , mas também das características do feixe eletrônico na entrada do analisador: sua energia  $E_0$  e do seu estado de colimação que é refletido pelos valores de  $\alpha$  e  $\beta$ . Neste sentido, a utilização de lentes eletrostáticas no estágio anterior ao analisador é muito conveniente, pois estas impõem condições adequadas de foco, colimação e energia ao feixe.

A eficiência de um analisador depende fundamentalmente da razão  $\Delta E/E_0$ , que exprime sua capacidade de seleção em energia (Tabela 4.2). Além disso, a eficiência de um analisador depende de sua transmissão, que expressa o fluxo de partículas emergentes do analisador, com uma determinada energia de passagem, segundo o fluxo de partículas que entram no mesmo. A transmissão do feixe está associada a seu sistema de transporte ótico.

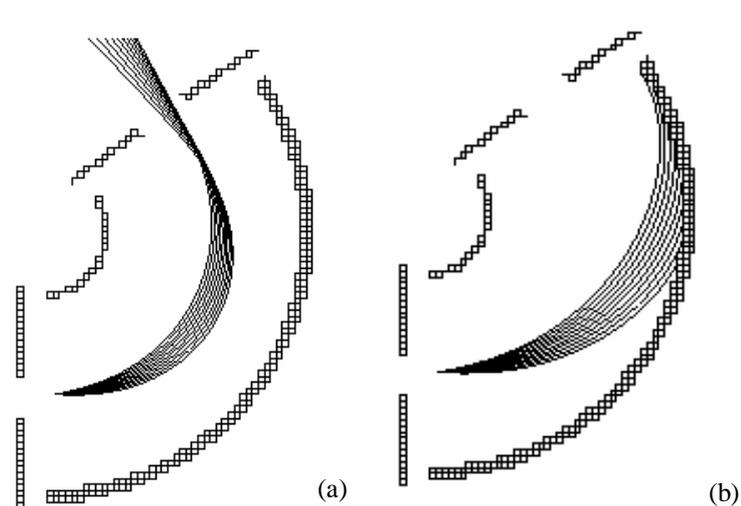
Procurou-se na prática limitar o ângulo de divergência no plano de deflexão do analisador  $\Delta\alpha < \frac{2\sqrt{2}(R_2 - R_1)}{\pi R_0}$ , tal que o fator de sensibilidade fosse menor que 50%, a fim de minimizar a emissão de elétrons secundários pelas paredes do mesmo.

O analisador construído possui as fendas laterais de molibdênio de 0,8 mm de diâmetro, um raio interno e um raio externo de  $R_1 = 11,0$  mm e  $R_2 = 41,5$  mm respectivamente, e é caracterizado por uma resolução de energia (*FWHM – Full Width at Half- Maximum*) de  $\Delta E \approx 0,068.E_0$ . Toda a região interna do analisador onde está o campo dispersivo e também as fendas de entrada e saída é de alumínio, recobertas por

grafite aerossol *AERODAG*, a fim de minimizar a produção de elétrons secundários e garantir a homogeneidade das equipotenciais do campo radial. Este analisador é conveniente por ser compacto e possuir uma construção mecânica simples. O analisador foi instalado após o conjunto de lentes eletrostáticas desaceleradoras do canhão para a monocromatização do feixe de elétrons, como está mostrado na Figura 3.7.

Também foram feitas simulações computacionais para o ACD 127° utilizando o *software SIMION 6.0*, a fim de se conhecer seu desempenho, definir seu projeto e suas condições iniciais de operação. Com isso, observou-se uma alta eficiência na filtragem de elétrons com energias indesejáveis e também a focalização do feixe na fenda de saída, como mostrado na Figura 3.9. Para as simulações apresentadas a seguir foram utilizados dez elétrons formando o feixe com energia de passagem de 2 eV, e potenciais nas cascas externa e interna obtidos segundo as equações 3.10. Primeiramente utilizou-se uma inclinação angular inicial com relação ao eixo y de  $-10^\circ$  variando de  $1,5^\circ$  para cada elétron mantendo a energia cinética do feixe constante (Figura 3.9 - a). Com isso, verifica-se que o feixe descreve uma trajetória circular e o foco ocorre após um ângulo de  $127^\circ$  do analisador, conseguindo atravessar a fenda de saída.

Na simulação da Figura 3.9 - b, os elétrons incidentes possuem uma energia cinética pouco maior que a energia de passagem (3 eV) mostrando que são completamente filtrados pelo analisador que os impede de alcançar a fenda de saída.

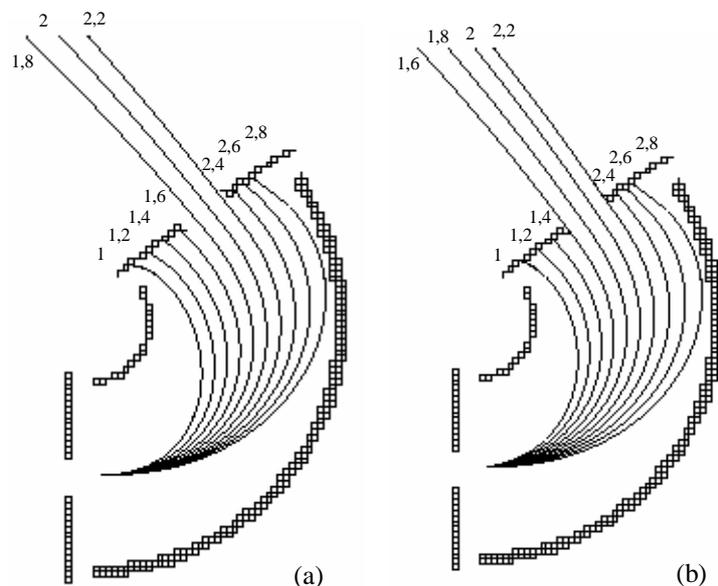


**Figura 3.9:** Simulação computacional do Analisador de Energia de Elétrons feita no *Software SIMION*

6.0. (a) energia cinética = 2 eV, variação angular de  $-10^\circ$  a  $5^\circ$ ; (b) energia cinética = 3 eV, variação angular de  $-10^\circ$  a  $5^\circ$ .

Na Figura 3.10 - a, foi feito o ajuste para os elétrons incidentes sendo ejetados paralelamente ao eixo x, com uma variação energética de 0,2 eV, sendo a energia inicial do feixe de 1 eV. Observa-se que somente os elétrons com energia em torno da energia de passagem conseguem alcançar a fenda de saída do analisador e os demais são absorvidos.

Já na Figura 3.10 - b, tem-se a simulação feita para uma variação angular de  $1^\circ$  e variação energética de 0,2 eV para uma inclinação inicial de  $-9^\circ$  e energia inicial de 1 eV. Novamente tem-se que só os elétrons com energia em torno da energia de passagem (2 eV) e baixa variação angular conseguem alcançar a fenda de saída do analisador sendo os demais absorvidos.



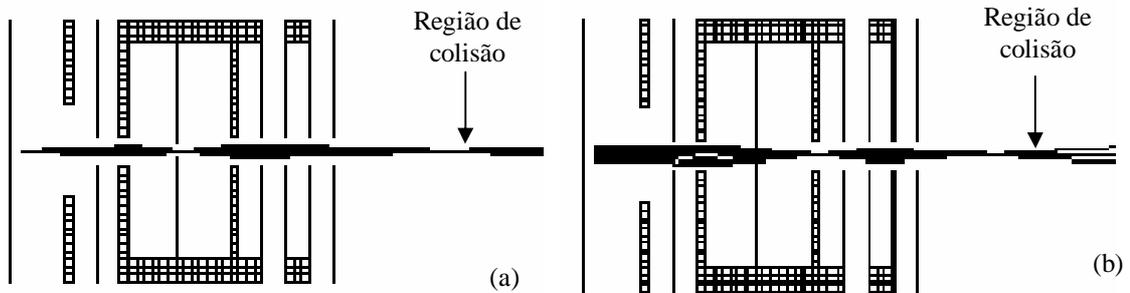
**Figura 3.10:** Simulação computacional do Analisador de Energia de Elétrons feita no *Software SIMION*

6.0. (a) variação da energia cinética de 1 a 2,8 eV; (b) variação da energia cinética de 1 a 2,8 eV ,  
variação angular  $-9^\circ$  a  $0^\circ$ .

As lentes eletrostáticas localizadas à frente do seletor de energia (Figura 3.4) foram também projetadas e simuladas no *software SIMION 6.0*. Elas são formadas por um primeiro elemento (PASS) que recebe uma voltagem relativa à energia de passagem desejada para os elétrons que saem do seletor  $127^\circ$ . Os elementos subsequentes, C1, C2, C3 e C4, farão com que o feixe eletrônico seja bem focalizado e colimado ao passar pelo último elemento (END) e entrar na região de colisão. Sua construção é semelhante à do canhão de elétrons acima descrito com os mesmos materiais na construção.

Na Figura 3.11 seguinte, tem-se uma representação das lentes eletrostáticas com um feixe que atinge a região de colisão bem focalizado e colimado. Utilizando-se 9 elétrons para o feixe, a simulação da Figura 3.11(a) foi ajustada para uma energia de passagem de 2 eV e o mesmo valor para a energia cinética dos elétrons, com ângulo inicial de  $-4^\circ$  e variação de  $1^\circ$  para cada elétron. Já na simulação da Figura 3.11(b),

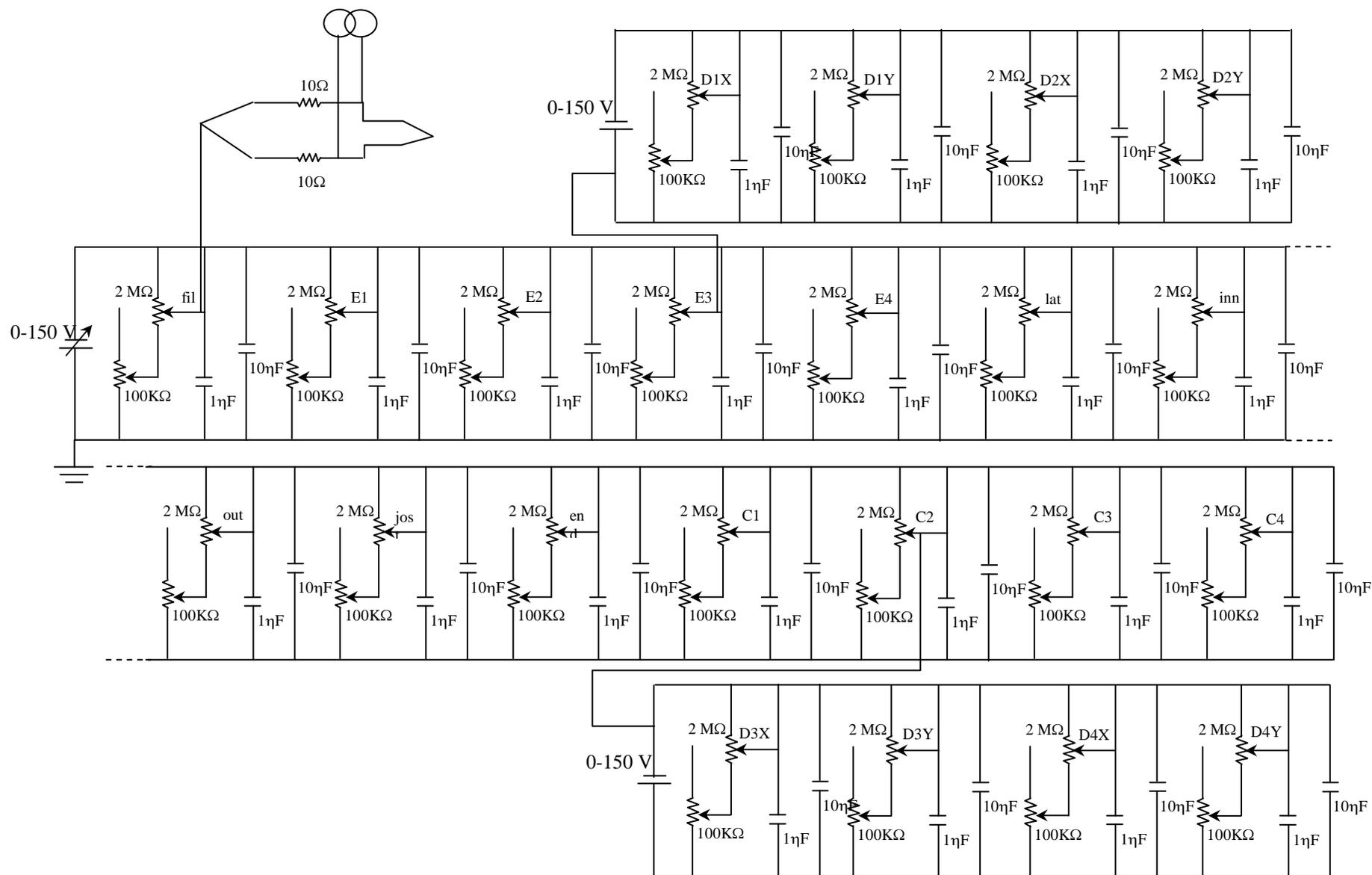
com 6 elétrons compondo o feixe fez-se uma variação na posição inicial dos elétrons com relação ao eixo Y, sendo o primeiro ponto em  $-1$  variando de 0,4 para cada elétron mantendo a inclinação angular sempre constante em  $0^\circ$ . A energia de passagem foi ajustada para 5 eV com o mesmo valor em energia cinética do feixe.



**Figura 3.11:** Feixe de elétrons atingindo a região de colisão bem focalizado e colimado para (a) uma variação angular e (b) variação da posição inicial no eixo Y.

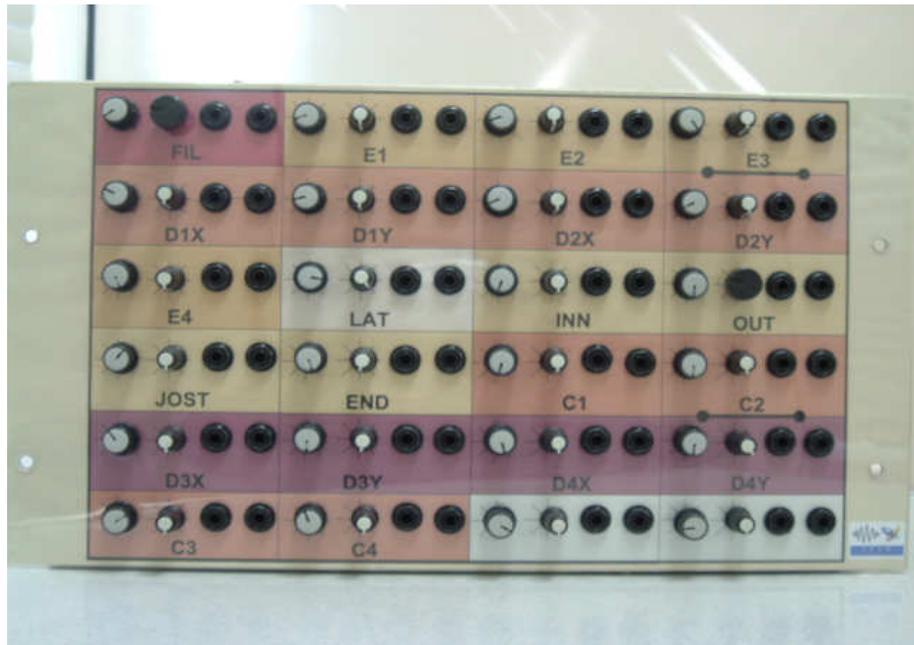
### 3.3 Circuito Eletrônico de Controle do Canhão Monocromatizado

O circuito é do tipo divisor de tensão simples onde cada ponto é destinado a alimentação de um elemento do canhão (Figura 3.12). Para estabelecer potenciais desejados em cada elemento, são usados ajustes grosso e fino.



**Figura 3.12:** Circuito Eletrônico de Controle do Canhão de Elétrons Monocromatizado.

O circuito consiste em vinte e dois conjuntos de potenciômetros trabalhando dois a dois em série. Em cada conjunto de potenciômetros acrescentamos dois capacitores para minimizar ruídos introduzidos no sistema pela operação dos potenciômetros. Na Figura 3.12 apresentamos o circuito eletrônico utilizado na operação do canhão. A Figura 3.13 apresenta uma vista do circuito construído.

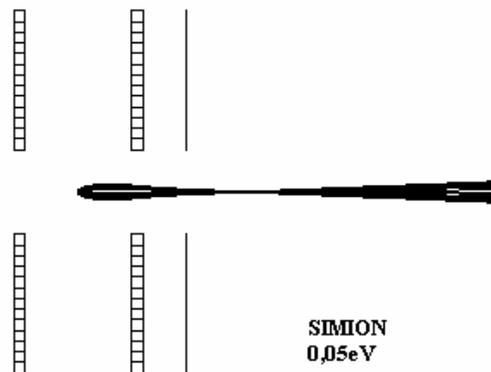


**Figura 3.13:** Vista do painel do circuito de controle de alimentação do canhão.

### 3.4 Analisador de Campo Penetrante

O analisador de energia empregado em nosso trabalho foi desenvolvido para coletar elétrons limiares e segue a proposta de King *et al.* (1987) [39-41] que aplica a técnica de campo penetrante [23]. Esta técnica consiste basicamente em criar um campo eletrostático fraco dentro da região de interação entre o feixe de elétrons e o feixe de (átomos ou moléculas). Este campo produz um ponto de sela na distribuição do potencial que tem o efeito de aumentar a eficiência de extração e focalização dos elétrons de baixa energia ( $2 \text{ meV} \sim \text{zero}$ ) sobre um ângulo sólido de  $4\pi \text{ sr}$  como é

mostrado na Figura 3.14. O analisador ACD-127<sup>o</sup> elimina a pequena fração de elétrons com energias quaisquer, diferentes do limiar, saindo do extrator, que entram na região de ângulo sólido do cone de visão deste. Todos os elementos do analisador são de molibdênio, cobertos por grafite aerossol, com objetivo de minimizar a emissão de elétrons secundários.

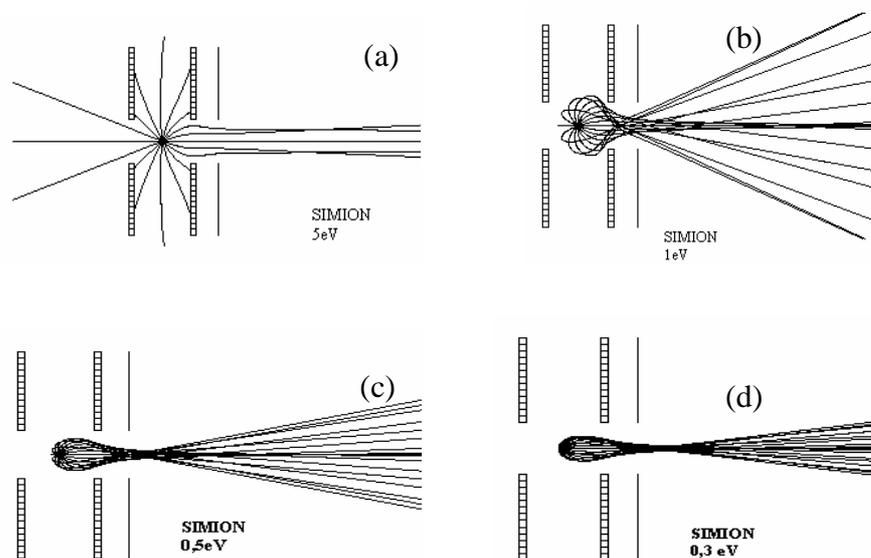


**Figura 3.14:** Esquema de extração dos elétrons em um sistema de lentes de campo penetrante.

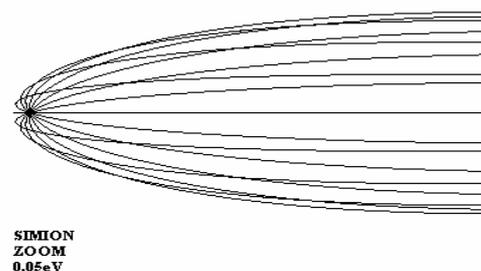
Para verificar a eficiência do campo extrator para a extração dos elétrons limiares, utilizando novamente o *software SIMION 6.0*. Para as simulações foi utilizado um número de 18 elétrons para o feixe eletrônico inserido na região de colisão e uma voltagem de 80 V para o eletrodo extrator. Os dois eletrodos que envolvem a região de colisão estão aterrados e os elétrons se espalham em todas as direções num ângulo de  $4\pi$  sr. As Figuras 3.15 e 3.16 mostram o excelente funcionamento do Campo Penetrante para energia de elétrons em limiares, cerca de alguns mili-elétron-volts.

Na Figura 3.15 (a), foi utilizado uma energia cinética para o feixe de 5 eV e uma variação angular de  $20^\circ$  para cada elétron. Nota-se que nesta simulação o campo extrator não consegue focalizar o feixe para esta energia, a qual é considerada alta para a técnica

de campo penetrante, tornando o campo extrator ineficiente. Nas Figuras 3.15 (b), (c) e (d), à medida em que reduzimos o valor da energia cinética do feixe, melhora a focalização após a fenda de entrada do analisador. Mas a energia de 0,3 eV ainda é considerada alta, de modo que ao reduzi-la para 0,05 eV (Figura 3.16), o feixe fica bem mais colimado e focalizado. Para uma melhor visualização desta última simulação, a figura foi amplificada na região de interação (Figura 3.16).



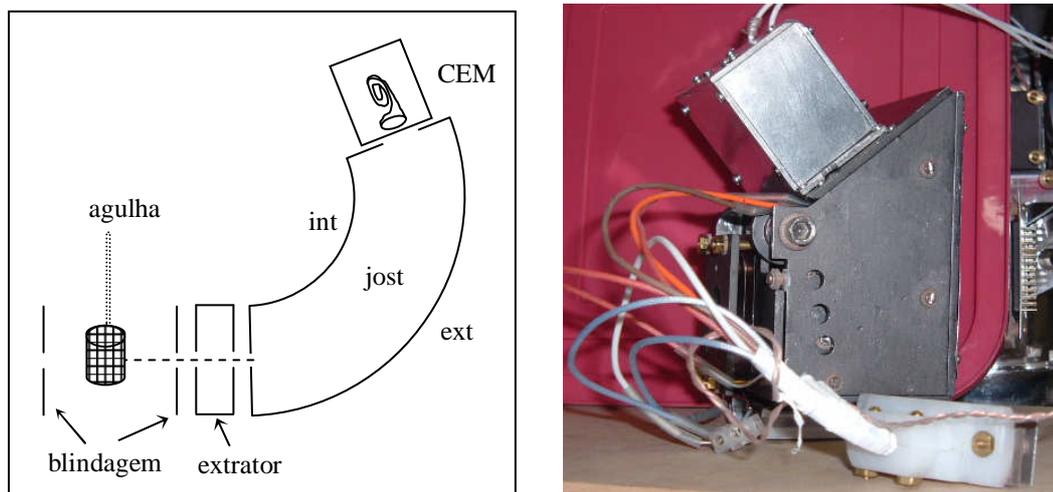
**Figura 3. 15:** Simulação computacional do Campo Extrator feita no *Software SIMION 6.0*. (a) variação angular =  $20^\circ$ ; energia cinética dos elétrons = 5 eV; (b) energia cinética dos elétrons = 1 eV; (c) energia cinética dos elétrons = 0,5 eV; (d) energia cinética dos elétrons = 0,3 eV;



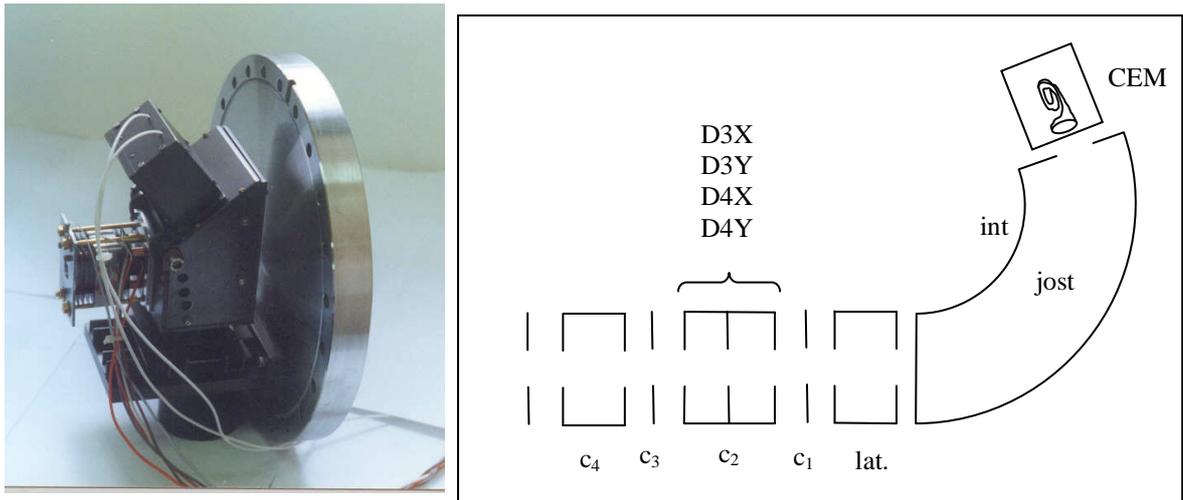
**Figura 3.16:** Ampliação da Figura 3.13 para uma melhor visualização do feixe espalhado na região de interação sendo coletado pelo eletrodo extrator.

O analisador foi construído para operar em dois modos: com lentes aceleradoras após os eletrodos extratores e sem as lentes. No primeiro modo a energia de passagem dos elétrons é muito baixa aumentando a eficiência do analisador conforme a equação  $\Delta E/E_0$ , porém, sujeitando os elétrons de baixas energias espalhados à campos elétricos e magnéticos indesejáveis que podem distorcem suas trajetórias, diminuindo o sinal detectado. Já com as lentes aceleradoras, a energia de passagem dos elétrons pode ser aumentada, assegurando uma melhor transmitância dos elétrons no seletor.

O analisador de campo penetrante, sem as lentes aceleradoras, consiste de um conjunto de elementos extratores e um seletor de energia eletrostático Cilíndrico 127°, idêntico ao utilizado no canhão, como mostra a Figura 3.17. Já o outro inclui as lentes eletrostáticas entre o campo extrator e o seletor como está mostrado na Figura 3.18.



**Figura 3.17:** Diagrama esquemático e foto do analisador de campo penetrante só com o eletrodo extrator e o seletor de energia 127°, sem as lentes eletrostáticas.



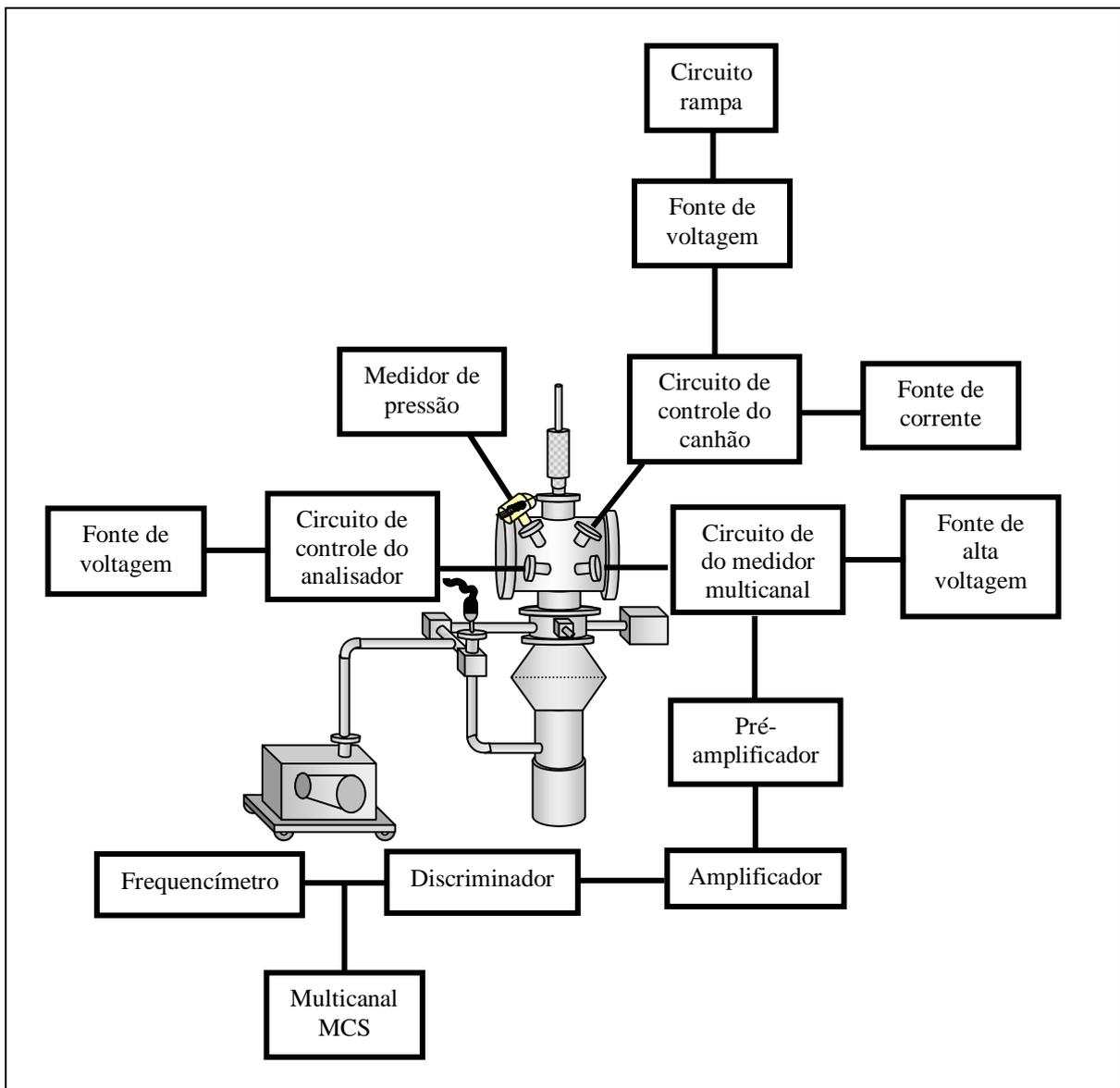
**Figura 3.18:** Foto e diagrama esquemático do analisador de campo penetrante com as lentes eletrostáticas e o seletor 127°.

O sistema de lentes consiste do estágio extrator e um conjunto de duas lentes eletrostáticas aceleradoras de três elementos cada, conectadas por uma região livre de campo, onde estão instalados dois conjuntos de placas defletoras. Todos os elementos do analisador são de molibdênio, cobertos por grafite aerossol, com o objetivo de minimizar a emissão de elétrons secundários.

Um sistema de lentes eletrostáticas acopladas à entrada de um analisador com fenda de entrada anular é muito difícil de projetar. Os efeitos de cargas espaciais e campos espúrios devem ser considerados cuidadosamente. Utilizou-se neste caso fendas virtuais no plano da imagem, localizado na entrada do analisador. A necessidade de uma fenda de entrada real é desse modo eliminada, e assim, não existem superfícies metálicas na vizinhança do feixe de baixa energia.

### 3.5 Aquisição de dados

Na obtenção de espectros de moléculas ou átomos através de energias próximas ao limiar, faz-se uma varredura linear na voltagem de alimentação do canhão que produz o feixe incidente. A velocidade da varredura é controlada por um circuito rampa linear. Cada elétron espalhado inelasticamente com energia residual próxima a zero, que chega ao detector *channeltron*, gera um sinal, que é tratado por uma eletrônica convencional de contagem de pulsos rápidos, composto por um circuito de detecção mostrado na Figura 3.19, o qual é composto por um pré-amplificador (ORTEC - 113) um amplificador de sinais (ORTEC - 474), um discriminador (ORTEC - 584). O sinal gerado é monitorado por um frequencímetro (ORTEC - 661) e armazenado em um Multicanal operado no modo MCS (*Multi-Channel Scaler*). Os espectros são adquiridos repetidas vezes e posteriormente, adicionados e tratados, para melhorar a relação sinal/ruído.



**Figura 3.19:** Esquema do sistema de aquisição de dados.

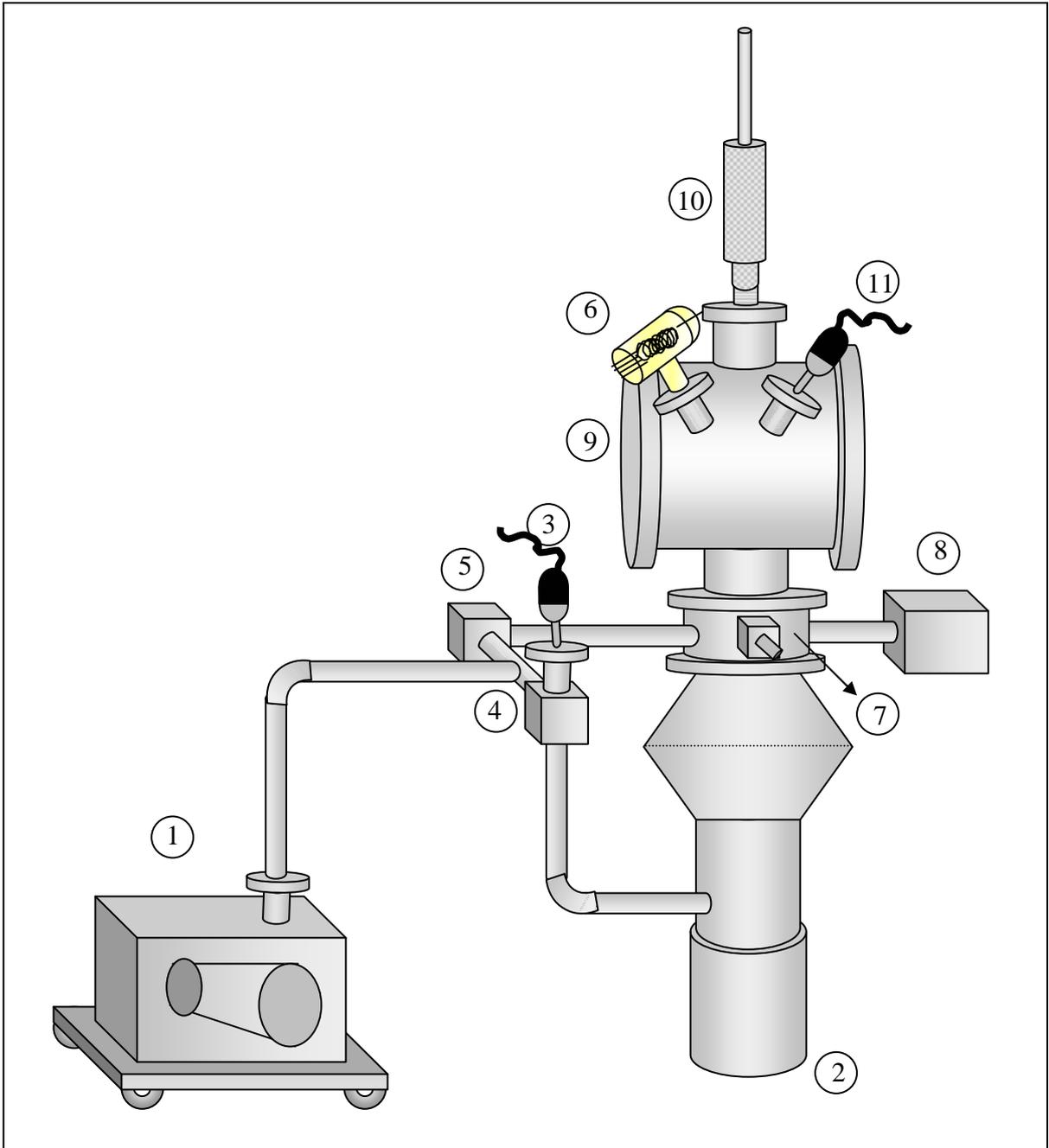
### 3.6 Sistema de Vácuo

Quando se utiliza um feixe de gás, introduzido continuamente dentro da câmara durante a aquisição dos dados, torna-se necessário um sistema de vácuo com alta velocidade de bombeamento para que se tenha uma pressão residual mínima. O sistema de vácuo do sistema aqui descrito, consta de duas bombas mecânicas e uma bomba difusora. [37]. A câmara de alto vácuo é cilíndrica com 20 cm de diâmetro por 27 cm de

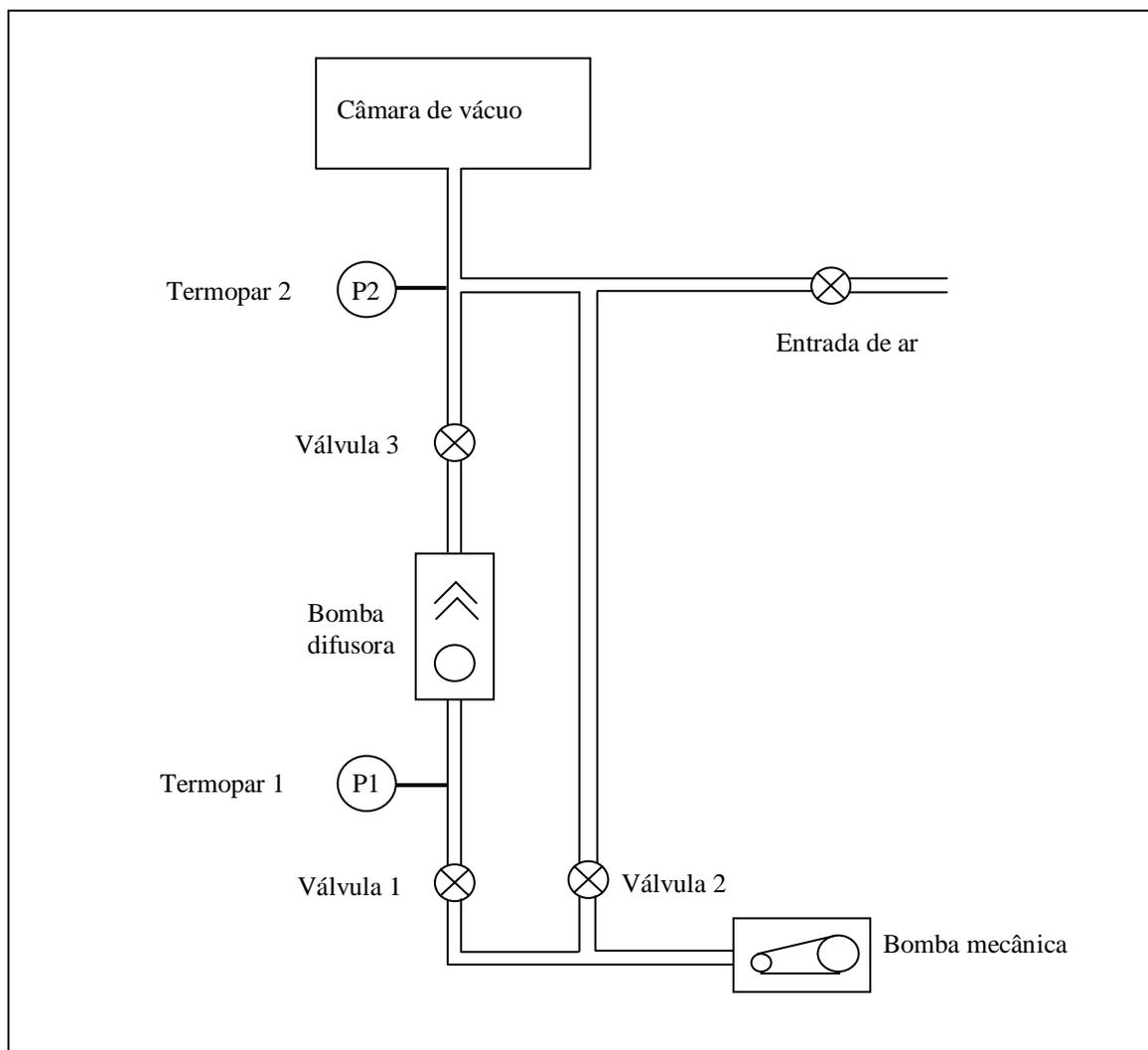
comprimento. A pressão de fundo do sistema é tipicamente de  $1 \times 10^{-6}$  Torr, após 12h de bombeamento, partindo da pressão atmosférica.

A medida da pressão nas condições de pré-vácuo é feita utilizando-se dois sensores tipo termopares acoplados à um controlador analógico: um para a pressão da região da bomba difusora e o outro para a pressão da região da câmara como mostra a Figura 3.20. Uma válvula de ionização *Bayard-Alpert* localizada na região da câmara faz a leitura de pressões menores, abaixo de  $10^{-4}$  Torr. A câmara de vácuo, onde se encontra o aparelho, é revestida interiormente por cinco camadas de  $\mu$ -metal a fim de reduzir os efeitos provocados por campos magnéticos residuais na região de colisão (inferiores  $2m$  Gauss), evitando distorções nas trajetórias dos elétrons incidentes e ejetados.

O sistema de vácuo (Figura 3.21) é protegido por um circuito de proteção contra variações súbitas de pressão, falta de água de refrigeração da bomba difusora e falta de energia elétrica. Todos os componentes do equipamento se encontram ligados a este sistema de proteção por motivos de segurança.



**Figura 3.20:** Esquema do arranjo experimental e sistema de bombeamento: 1 – Bomba mecânica; 2 – Bomba difusora; 3 – Termopar da bomba difusora; 4 – Válvula 1; 5 – Válvula 2; 6 – válvula Bayard Alpert; 7 – Abertura para quebra de vácuo; 8 – Válvula gaveta; 9 – Câmara de alto vácuo; 10 – Agulha injetora de gás; 11 – Termopar da câmara



**Figura 3.21:** Esquema do sistema de bombeamento para obtenção do vácuo.

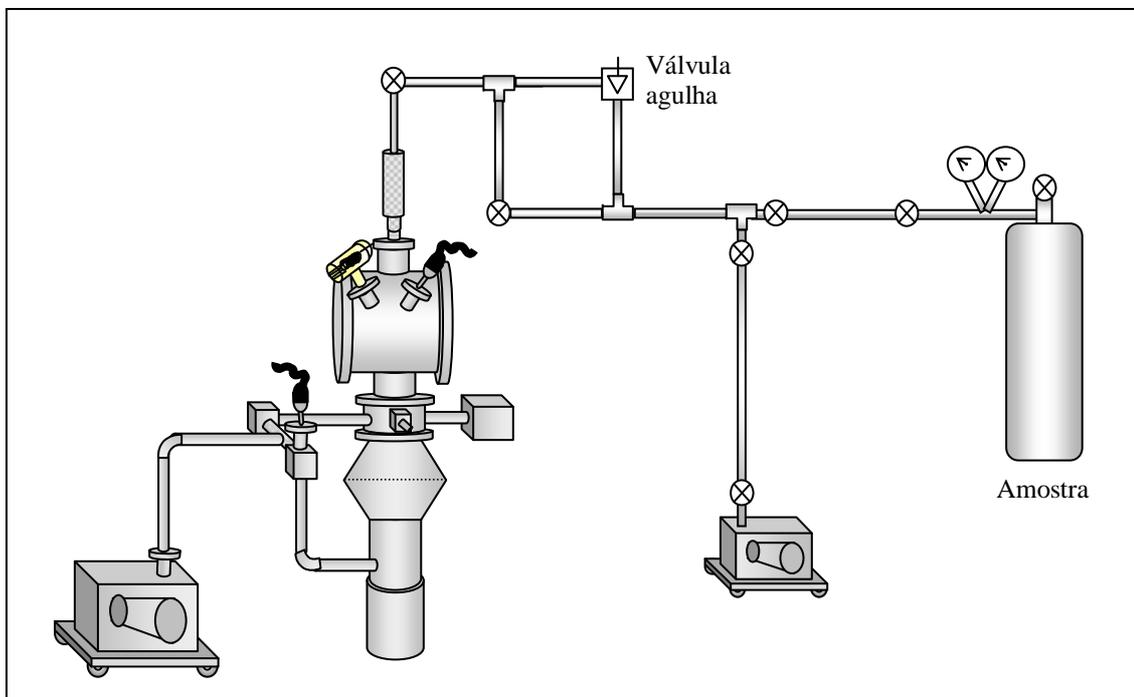
### 3.7 Conexões de Gás

Para a construção e montagem das linhas de gás foram utilizados tubos de aço inoxidável, de cobre e *tecnil* acoplados em um suporte de alumínio, que serve de sustentação, não só à linha de gás, como também às válvulas necessárias à introdução do gás em estudo na câmara de alvo vácuo.

Antes de iniciar o experimento, faz-se um bombeamento individual das linhas gasosas a fim de eliminar qualquer tipo de molécula indesejável dentro dos tubos. Em seguida estas linhas são passivadas com o gás em estudo.

A injeção de gás na câmara de alto vácuo é feita durante a realização do experimento quando a pressão estiver em torno de  $10^{-6}$  Torr. A válvula agulha é aberta cuidadosamente até que a pressão alcance uma ordem de  $10^{-5}$  Torr. Daí, a válvula permanece aberta durante todo o experimento de modo que o gás entra efusivamente na região de colisão.

Tem-se, abaixo, na Figura 3.22, um esquema de como foi feita a instalação das linhas gasosas no LEAM.



**Figura 3.22:** Esquema das conexões da linha de gás acoplada à câmara de alto vácuo e respectivas válvulas.

## Capítulo 4

### Desempenho do Espectrômetro

---

Neste capítulo será discutido o desempenho atingido com o Espectrômetro Impacto de Elétrons de Limiares construído, incluindo seu modo de operação e o de cada elemento.

#### 4.1 Testes de Desempenho do Canhão de Elétrons Monocromatizado

A eficiência do canhão depende de seu poder de produzir um feixe eletrônico puramente monoenergético. De acordo com a equação 3.11, a resolução em energia do seletor depende de suas características geométricas e também das características do feixe na entrada do analisador. Neste sentido, os testes de desempenho se basearam em tomar diferentes energias de passagem  $E_0$ , e estudar a transmissão do feixe após o seletor, aplicando-se os potenciais nas cascas interna e externa, dados pelas equações 3.10 como ponto de partida. A otimização da sintonia é realizada variando-se levemente os valores dos potenciais de cada um dos elementos do canhão monocromatizado. O

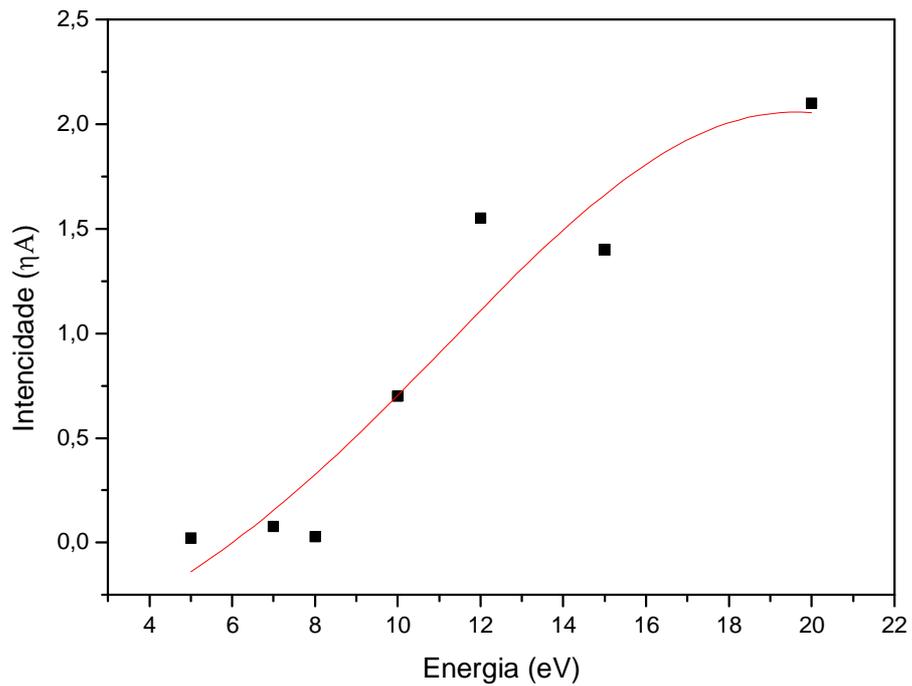
circuito eletrônico utilizado para a alimentação destes potenciais e otimização da passagem do feixe eletrônico pelos elementos está mostrado nas Figuras 3.12 e 3.13. A otimização da intensidade do feixe transmitido é monitorada em cada estágio do canhão utilizando-se um eletrômetro *Keithley*- modelo 602, seguindo os seguintes passos:

1. Primeiramente, faz-se a otimização com o eletrômetro conectado à fenda de entrada do monocromador, otimizando-se a intensidade do feixe eletrônico neste elemento;
2. Em seguida, a otimização é feita com o eletrômetro conectado à casca externa do monocromador, aplicando em sua fenda de entrada um potencial que define a energia de passagem do feixe;
3. Para a obtenção de corrente na fenda de saída do monocromador , a otimização é feita pela adequação das voltagens aplicadas nas cascas interna e externa deste, conforme as equações 3.10;
4. A partir daí, monitora-se o feixe de elétrons nos elementos das lentes aceleradoras à frente do seletor, otimizando-se a transmissão do monocromador pelo ajuste fino das voltagens aplicadas nas suas cascas interna e externa;
5. Nesta etapa, utiliza-se o coletor de Faraday para assegurar se o feixe de elétrons atravessa a região de colisão. A partir daí, sabendo-se que o feixe de elétrons está atravessando a região de colisão, injeta-se o gás efusivo em estudo no interior da câmara, liga-se o campo extrator e inicia-se a otimização dos elementos do Analisador ACD 127<sup>o</sup>, seguindo uma metodologia semelhante à utilizada no canhão.

Durante a operação de sintonia do canhão monocromatizado, verificou-se que a corrente na fenda de entrada do seletor é da ordem de 100  $\eta$ A. Após o estágio de monocromatização a corrente cai para valores bem menores, como está apresentado na Tabela 4.1 para energias variáveis de 5 a 20 eV. Um gráfico da eficiência do canhão também é mostrado na Figura 4.1. Estes valores de corrente foram registrados sob condições de mesma sintonia do canhão, apenas varrendo-se continuamente o potencial de referência, através de um circuito rampa de zero a 10V e, portanto, trata-se do perfil de intensidade do feixe primário ao se registrar um espectro. Em virtude da mudança da intensidade do feixe eletrônico em função de sua energia, é necessário realizar a normalização da intensidade do espectro, registrando a intensidade do feixe primário no coletor de Faraday, logo após o registro de um espectro.

**Tabela 4.1-** Intensidades de corrente do feixe eletrônico produzido pelo canhão juntamente com o estágio de monocromatização, operando continuamente na região de energia de 5 a 20 eV, sob condições de mesma sintonia.

$E_0$ (eV)	$I_{FC}$ ( $\eta$ A)
20,0	2,100
15,0	1,400
12,0	1,550
10,0	0,700
8,0	0,030
7,0	0,078
5,0	0,023



**Figura 4.1:** Eficiência do canhão mostrando valores de corrente pela energia registrados sob condições de mesma sintonia varrendo-se continuamente o potencia terra de referência, através de um circuito rampa de 0 a 10V.

Segundo a equação 3.11 o seletor de energias de elétrons é caracterizado por uma resolução de energia (*FWHM – Full Width at Half- Maximum*) de  $\Delta E \approx 0,068.E_0$ , e portanto, a resolução em energia aumenta para energias de passagem menores que 10 eV como mostra a Tabela 4.2. De fato, para as dimensões geométricas de nosso seletor, a energia de passagem  $E_0$  do feixe eletrônico deve ser mantida menor que 10 eV, para se ter ganho na resolução.

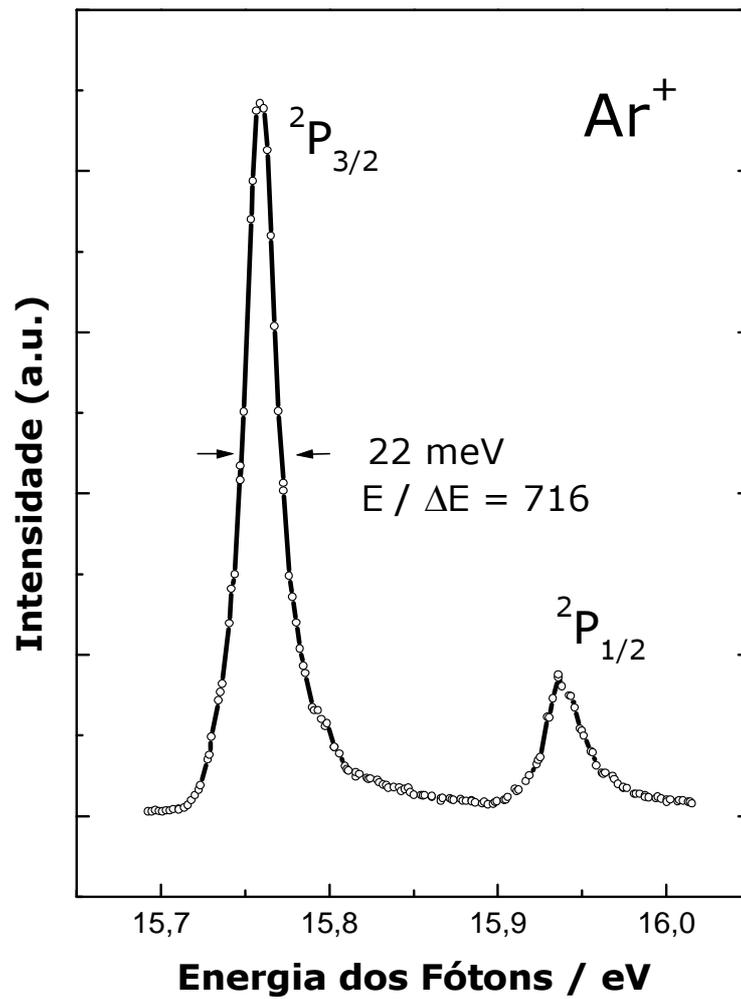
**Tabela 4.2-** Resolução  $\Delta E$  do seletor de energia utilizado no canhão monocromatizado e no analisador de campo penetrante em função da energia de passagem.

$V_{\text{ext}}$  e  $V_{\text{int}}$  são as voltagens aplicadas nas casacas externa e interna do seletor.

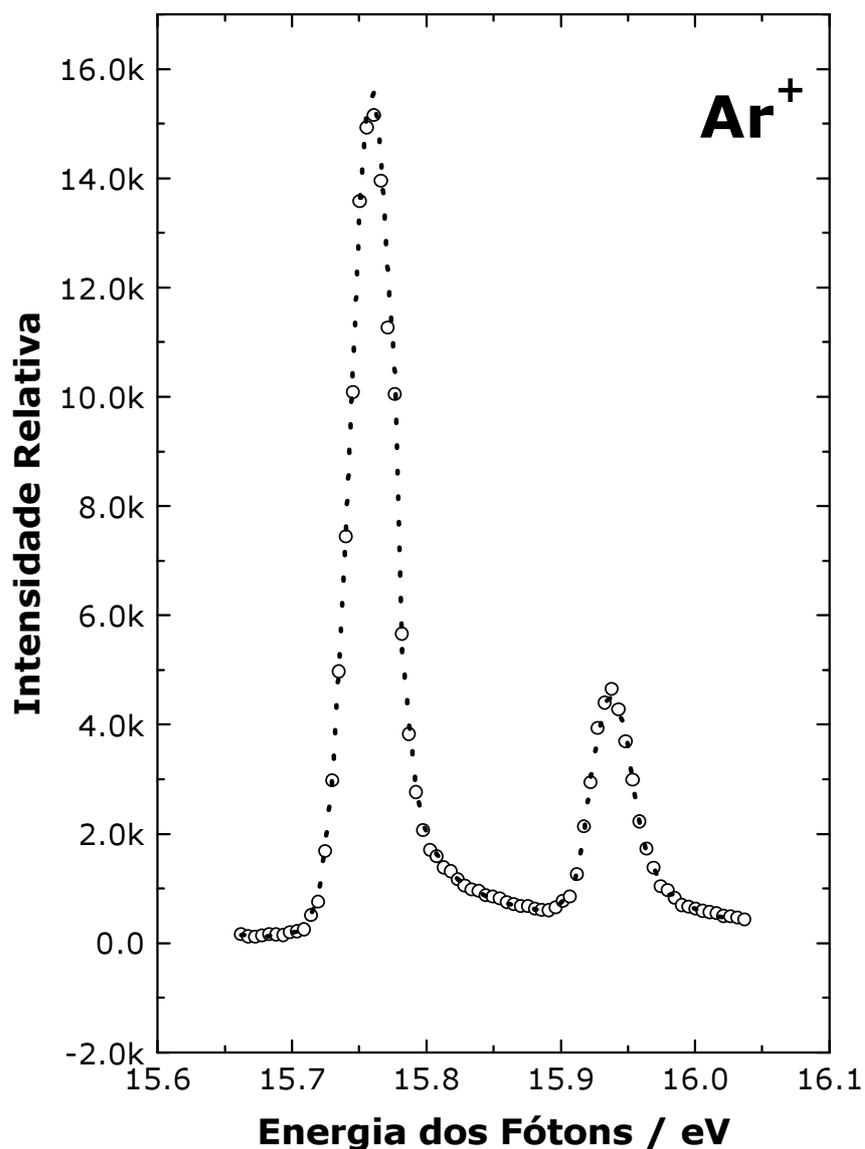
$E_o$ (eV)	$V_{\text{ext}}$ (V)	$V_{\text{int}}$ (V)	$\Delta E$ (meV)
2	-3.84	1.48	136
3	-5.76	2.22	204
4	-7.68	3.48	272
5	-9.60	3.70	370
10	-19.00	7.40	680

## 4.2 Eficiência do Analisador com Lentes Eletrostáticas

Este analisador foi amplamente testado utilizando como fonte de excitação luz síncrotrônica na linha de luz TGM (*Thoroidal Grating Monochromator*) no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, em Campinas, SP. A otimização e caracterização do analisador foi realizada através dos estados iônicos bem conhecidos do Argônio  $^2P_{3/2,1/2}$ , localizados em 15,759 e 15,937 eV. Na Figura 4.2 é mostrado um espectro do argônio cobrindo os estados iônicos  $^2P_{3/2,1/2}$ , com poder de resolução ( $E/\Delta E$ ) de 716, correspondendo de 17 meV a 12 eV [24]. O analisador pode operar rotineiramente com este poder de resolução, que é o valor recorde já obtido nesta linha de luz. A Figura 4.3 mostra a superposição de dois Espectros de Fotoelétrons de Limiares do argônio registrados em duas ocasiões diferentes, ilustrando a excelente estabilidade do aparelho.



**Figura 4.2:** Espectro de Fotoelétrons de Limiares do Argônio cobrindo os estados iônicos  $^2P_{3/2,1/2}$ , com poder de resolução ( $E/\Delta E$ ) de 716, correspondendo de 17 meV a 12 eV.

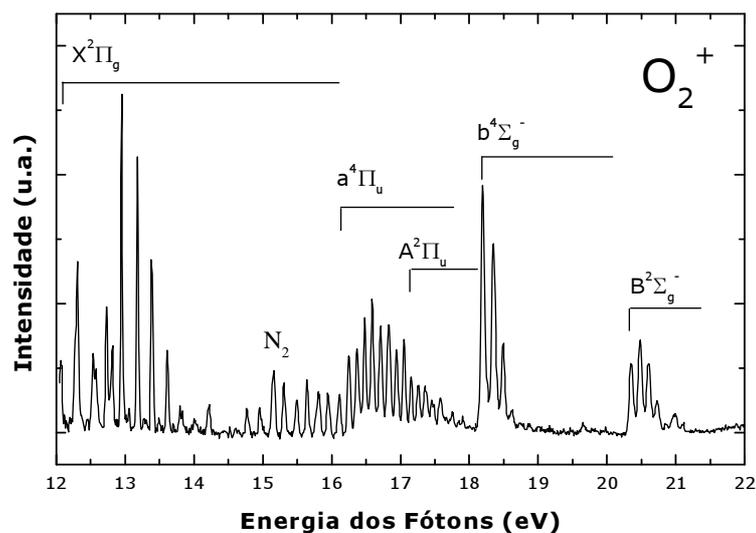


**Figura 4.3:** Superposição de dois Espectros de Fotoelétrons de Limiares do Argônio registrados em duas ocasiões diferentes, ilustrando a excelente estabilidade do aparelho.

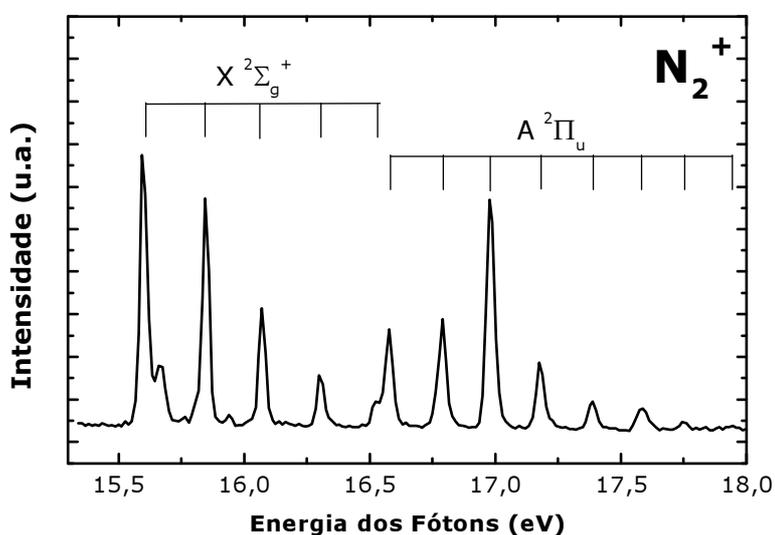
Para ilustrar a eficiência do analisador com lentes eletrostáticas aceleradoras, também registramos os espectros de Fotoelétrons em Limiares do  $O_2$  (Figura 4.4) e do  $N_2$  (Figura 4.5).

Estes espectros já foram anteriormente estudados por outros autores [42 - 46] e o nosso objetivo neste trabalho consistiu em explorar as possibilidades de estudos

proporcionados com nosso analisador. O espectro do O<sub>2</sub> foi obtido em passos de 10 meV, cobrindo a região de energia de 12,0 a 22,0 eV e o do N<sub>2</sub>, com passos de 5 meV, na região de 15,2 a 18,0 eV. As principais bandas observadas nestes espectros concordam com aquelas registradas pela espectroscopia de fotoelétrons convencional. Na região de 12,0 a 16,2 eV do espectro do O<sub>2</sub> observa-se a formação de uma longa progressão vibracional associada aos níveis spin-órbita do estado fundamental X<sup>2</sup>Π<sub>g</sub> do íon O<sub>2</sub><sup>+</sup>, sobreposto a alguns picos devido à presença de água e N<sub>2</sub> na câmara de alto vácuo. As intensidades vibracionais dos estados a<sup>4</sup>Π<sub>u</sub> e A<sup>2</sup>Π<sub>u</sub> do O<sub>2</sub><sup>+</sup> são não Franck-Condon e, além disso, observam-se níveis vibracionais excitados, com altos números quânticos, que não são registrados pela espectroscopia de fotoelétrons convencional. Atribui-se esta distorção a processos indiretos de ionização mais prováveis de ocorrer perto do limiar de ionização. No espectro TPE do N<sub>2</sub> observam-se os níveis vibracionais υ = 0 a 4 do estado iônico X<sup>2</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> e também, υ = 0 a 7 do estado A<sup>2</sup>Π<sub>u</sub>. Devido às fendas menores utilizadas neste espectro sua resolução é superior àquela do espectro do O<sub>2</sub>, observando-se totalmente resolvidas as componentes da progressão vibracional que aparecem nesta faixa de energia. O pequeno pico observado logo acima do pico υ = 0, X<sup>2</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> deve-se a elétrons não limiares que não foram filtrados pelo analisador. Os resultados obtidos nestes estudos evidenciam a eficácia do analisador construído.



**Figura 4.4:** Espectro de Fotoelétrons de Limiares do  $O_2$  na faixa de energia de 12,0 a 22,0 eV. Picos adicionais foram registrados devido à contaminação da câmara de amostras com  $N_2$  e  $H_2O$ .



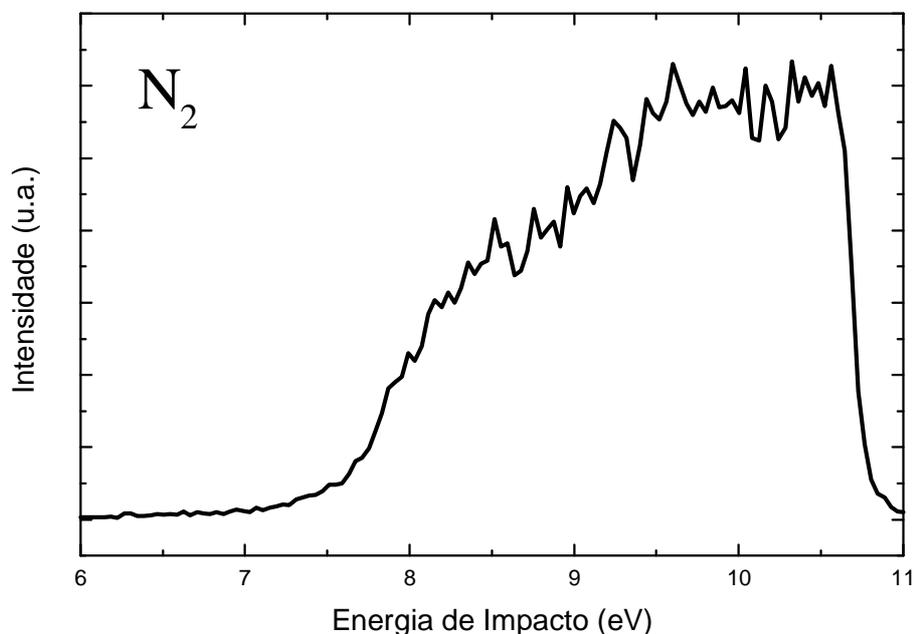
**Figura 4.5:** Espectro de Fotoelétrons Limiares do  $N_2$  sobre a faixa de energia de 15,2 a 18,0 eV. O pequeno pico registrado logo acima deste estado deve-se a elétrons não limiares que não foram filtrados pelo analisador

A otimização do transporte do feixe de elétrons através de todos os elementos do espectrômetro não é uma tarefa simples, pois problemas aparecem a todo momento durante a realização do experimento. Este aparelho possui muitos detalhes a serem observados antes de seu total funcionamento, os quais podem passar despercebidos, comprometendo seu desempenho. Com isto, somente o trabalho diário e constante no desenvolvimento deste espectrômetro possibilita a detecção de problemas e subsequentes soluções. Entretanto, tais soluções somente são possíveis com familiaridade com o aparelho e observação do comportamento com relação às respostas observadas no instrumento, fazendo a interpretação física através das condições apropriadas para dar continuidade. Para isto é necessário uma excelente infraestrutura, não só com relação ao acesso imediato à oficina mecânica, disposição imediata de materiais e componentes eletrônicos, possibilidade de compra e disposição de equipamentos eletrônicos sobressalentes, sendo que muitas vezes se trabalha com materiais e equipamentos importados. Além disso, é importante condições suficientes de trabalho, assegurando que não haja quedas de energia elétrica constantes, sendo este um dos principais obstáculos encontrado em nosso trabalho, para a implantação e teste de eficiência do espectrômetro. Desta forma, chegar a uma boa condição de trabalho e resolução do espectrômetro até a aquisição de espectros é um desafio que requer recursos, muito trabalho, dedicação e principalmente disposição de tempo.

### **4.3 Eficiência do Analisador sem as Lentes Eletrostáticas**

O analisador sem as lentes electrostáticas foi testado em nosso laboratório, utilizando o feixe eletrônico monocromatizado produzido pelo canhão descrito neste trabalho. O testes iniciais consistiram na obtenção de dados utilizando o canhão de

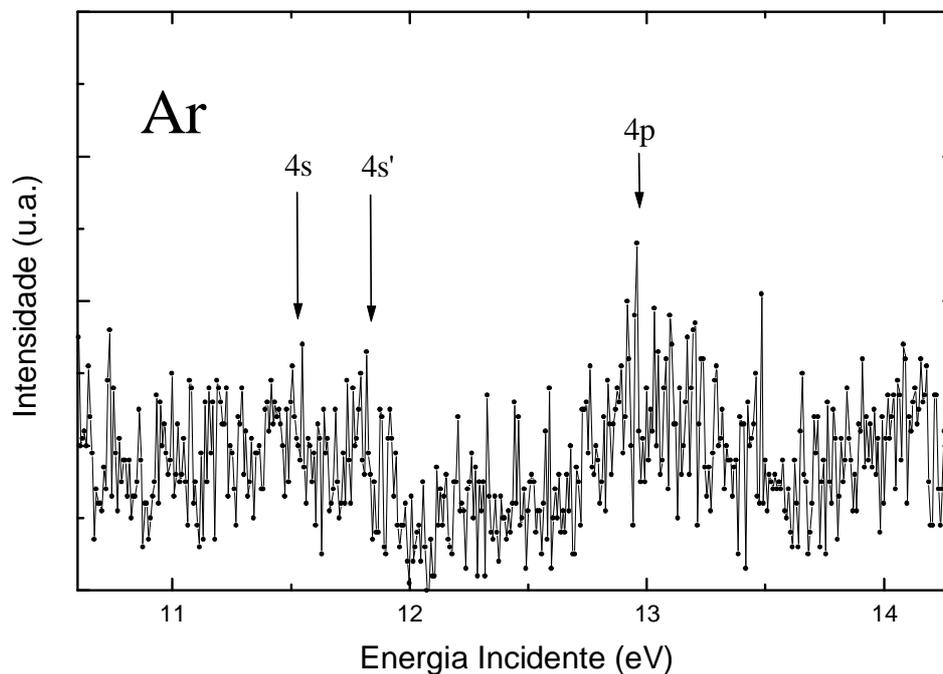
elétrons sem a monocromatização, a fim de maximizar a corrente do feixe incidente, aumentando assim o sinal detectado do espalhamento de limiares. Na Figura 4.6 tem-se um espectro do  $N_2$  cobrindo a região de energia de 6 a 11 eV. O espectro é caracterizado por uma larga estrutura com início na região do limiar de excitação do  $N_2$ , em torno de 7 eV. Devido a utilização do canhão monocromatizado, a dificuldade de se trabalhar com o impacto de elétrons em limiares, em virtude de efeitos de cargas espaciais e forte contribuição de elétrons secundários, a resolução do espectro é baixa.



**Figura 4.6:** Espectro do Espalhamento de Elétrons em Limiares do Nitrogênio na região de energia de 6 a 11 eV. O início da banda larga observada coincide com a energia de limiar de excitação do  $N_2$ . O sinal tem uma rápida queda em torno de 10,64 eV, quando a rampa que faz a varredura de energia do feixe incidente volta ao início da varredura de voltagens.

Com a utilização do sistema de monocromatização do feixe a intensidade da corrente cai por um fator de cerca de cem vezes. Assim torna-se muito mais difícil a

operação de sintonia do aparelho e adicionalmente, a obtenção de um espectro com boa estatística. Na Figura 4.7 apresentamos um espectro de impacto de elétrons de limiares do argônio cobrindo a região de energia de 10,6 a 14,3 eV. Este espectro já foi obtido por outros autores Cvejanovic *et al* [23] usando a Técnica de Campo penetrante. As estruturas entre 11,5 e 12,0 eV pertencem a configuração  $3p^54s$ . Os dois picos  $4s$  e  $4s'$  são transições óticamente permitidas de níveis tendo  $J=1$ . As estruturas localizadas entre 12,9 e 13,5 eV pertencem a configuração  $3p^54p$ . Elas têm a mesma paridade que o estado fundamental e, portanto a aparecem com uma intensidade menor em espectros inelásticos a altas energias, embora neste espectro estes aparecem com uma intensidade semelhante aos níveis da configuração  $3p^54s$ .



**Figura 4.7:** Espectro de Impacto de Elétron de Limiares do Argônio, cobrindo a região de energia de 10,6 a 14,3 eV.

## Capítulo 5

### Conclusões e Perspectivas

---

Neste trabalho construímos um Espectrômetro por Impacto de Elétrons Limiares, o qual consiste de um canhão de elétrons com seletor de energia ACD  $127^\circ$ , lentes eletrostáticas colimadoras e focalizadoras, feixe de elétrons monocromatizado de varredura contínua de energia na faixa de energia de 5 a 30 eV. Este canhão também pode trabalhar em regime descontínuo na faixa de energia de 5 a 200 eV, apresentando boa estabilidade e intensidade de corrente satisfatórias para realização de experimentos de espalhamento de elétrons por alvos gasosos. A eficiência do canhão de elétrons, com e sem a monocromatização, foi estudada medindo-se a corrente detectada por um coletor de Faraday localizado após a região de colisão. Dentro de nosso conhecimento, esta foi a primeira vez que se produz no país um canhão monocromatizado cobrindo a região de baixa energia, até 5 eV. Dois analisadores de energia de elétrons do tipo eletrostático cilíndrico de  $127^\circ$  foram construídos, um somente com o eletrodo extrator e outro com lentes eletrostáticas aceleradoras. O analisador de campo penetrante com lentes aceleradoras foi utilizado em estudos de Espectroscopia de Fotoelétrons Limiares

no LNLS mostrando um poder de resolução maior que 700. Já o analisador de elétrons limiares sem as lentes eletrostáticas foi testado com a obtenção de espectros de limiares do N<sub>2</sub> e do Ar.

A construção deste aparelho proporcionou uma excelente formação experimental, em projetos de elementos de óptica eletrônica, elaboração de projetos mecânicos, construções mecânicas, montagem de circuitos eletrônicos de controle e aquisição de dados, tecnologia de feixes de partículas carregadas com baixa energia monocromatizados e principalmente, lidar com as dificuldades presentes na técnica, em virtude aos vários problemas deparados e sanados durante o procedimento experimental ao longo de vários meses.

Como perspectivas futuras, o espectrômetro será instalado em uma câmara de vácuo maior, com projeto mais apropriado à técnica de campo penetrante, o que resultará em uma substancial melhora no procedimento de alinhamento dos elementos do espectrômetro. Além disso, a bomba difusora será substituída por uma bomba turbomolecular, o que implicará em se trabalhar em condições de vácuo limpo, livre de partículas de óleo, o que para elétrons de baixíssimas energias representa um problema sério, distorcendo as trajetórias dos elétrons. O sistema de aquisição de dados também deverá passar por uma reavaliação, a fim de se maximizar a razão sinal/ruído, a fim de melhorar a estatística dos espectros adquiridos. Espera-se com estes novos procedimentos se chegar a condições experimentais que permitam a obtenção rotineira de espectros de limiares de excitação de moléculas e possibilitem a realização de processos onde a correlação eletrônica desempenha um papel importante.

### 1 Regras de Hund

As condições para elétrons equivalentes ou não-equivalentes geram uma regra de seleção muito útil a qual, se alguma sub-camada possui uma vacância, isto é, se a camada não estiver completa, ela se comporta como se fosse um elétron geram os mesmos termos que as configurações excitadas.

Com isto, em 1927, Hund formulou algumas regras denominadas ‘Regras de Hund da máxima multiplicidade’, as quais se permitem determinar os estados com um momento angular de spin maior, que normalmente faz o átomo resultante ficar mais estável, isto é, ele se encontra em um estado de energia mais baixo, porque força os elétrons desemparelhados passam a ocuparem orbitais de diferentes localidades. Uma razão para o aumento da estabilidade dos estados de alta multiplicidade é que os orbitais ocupados criam uma distância maior entre elétrons, a qual reduz a energia de repulsão entre eles. Isto significa que para uma configuração fundamental com, apenas elétrons equivalentes nos orbitais parcialmente ocupados, podem-se determinar o termo fundamental ou de energia mais baixa. Estas regras são de grande importância para a espectroscopia. Abaixo, estão listadas as regras de Hund:

1. De diferentes multipletos resultam diferentes configurações de elétrons em orbitais degenerados de um átomo, de modo que a maior multiplicidade tem a energia mais baixa (regra da multiplicidade).

2. Entre multipletos que têm a mesma multiplicidade, a energia mais baixa é a que possui o maior momento angular orbital total  $L$  (regra do momento angular, válida se o momento angular orbital total é uma constante de movimento).
3. Em configurações que contêm camadas ocupadas com um número de elétrons menor que a metade, o termo que tem o momento angular total mais baixo  $J$ , terá energia mais baixa, já as camadas ocupadas, com um número de elétrons maior que a metade, o termo que tem o maior valor de  $J$  possui a energia mais baixa (regra de estrutura fina).

As regras de Hund são aplicáveis se o acoplamento 'Russell-Saunders' [25] é válido. Às vezes a primeira regra é aplicada com validade questionável para moléculas.

Existem também, regras de seleção que governam a promoção de um elétron para um orbital excitado e também seu decaimento a partir de um orbital excitado que se aplica ao espectro de átomos de metais alcalinos:

(a)  $\Delta n$  é irrestrito;

(b)  $\Delta l = \pm 1$ ;

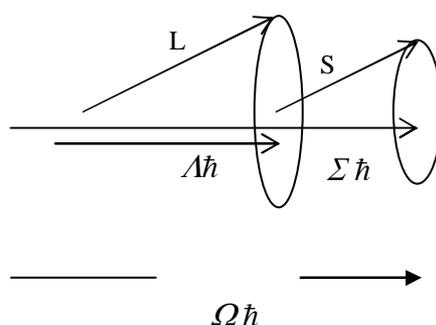
Temos também a regra de seleção de estrutura fina:

(c)  $\Delta J = 0, \pm 1$  exceto,  $J = 0 \quad \begin{array}{c} \leftarrow | \rightarrow \\ \hline \end{array} \quad J = 0$ .

## 2 Classificação dos Estados Eletrônicos e acoplamento LS para moléculas

Consideraremos o momento angular devido ao movimento orbital e de spin dos elétrons. Estes movimentos de cada elétron criam um momento magnético que comporta como uma pequena barra magnética. À maneira com a qual os magnetos interagem um com o outro representa o acoplamento entre os movimentos dos elétrons.

Para todas as moléculas diatômicas, a aproximação do acoplamento que melhor descreve os estados é semelhante ao Russell-Saunders. O momento angular total de todos os elétrons na molécula é acoplado para dar  $L$  e os momentos de spin dão valores a  $S$ . No entanto, se não existe nenhuma carga nuclear mais alta na molécula, o acoplamento spin-órbita entre  $L$  e  $S$  é suficientemente fraco, que ao invés de ser acoplado um com o outro, eles se acoplam com o campo eletrostático produzido por duas cargas nucleares.



**Figura:** Primeira regra de Hund

O vetor  $L$  é fortemente acoplado ao campo eletrostático e a frequência conseqüente da precessão em torno do eixo internuclear é então alta, que a magnitude de  $L$  não é definida:  $L$  não é um bom número quântico. Só a componente  $L\hbar$  do momento angular orbital ao longo do eixo internuclear é definida onde

$$L = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Os estados eletrônicos com  $L > 0$  são duplamente degenerados. Classicamente, esta degenerescência pode ser devido aos elétrons orbitando no sentido horário ou anti-horário em torno do eixo nuclear, sendo a energia a mesma em ambos os casos. Se  $L = 0$  não existe movimento de órbita nem degenerescência.

O valor de  $L$  (como  $L$  no átomo) é indicado pela parte principal do símbolo para um estado eletrônico que é designado como  $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \Gamma, \dots$  que corresponde a  $L = 0, 1, 2, 3, \dots$

O acoplamento de  $S$  é causado pelo campo magnético ao longo do eixo devido ao movimento dos elétrons.  $M_S$  é análogo ao  $M_L$ :  $M_S = S, S - 1, \dots, -S$ .

$S$  permanece sendo um bom número quântico e para os estados com  $L > 0$ , existem  $2S + 1$  componentes correspondentes ao número de valores que  $M_S$  pode ter ( $2S + 1$  é a multiplicidade).

$J$  é o momento angular total e  $J = |L + S|$ . Se  $L = 1$  e  $M_S = 1, 0, -1$ , as três componentes de  $^3\Pi$  tem  $J = 2, 1, 0$  e são simbolizados por  $^3\Pi_2, ^3\Pi_1, ^3\Pi_0$ . A interação spin-órbita divide as componentes, tal que os níveis de energia depois da interação é  $\Delta E = A L M_S$ , onde  $A$  é uma constante de acoplamento spin-órbita. Esta divisão produz um multipletto normal se a componente com o  $J$  menor tem menor energia ( $A > 0$ ) e um multipletto invertido se a componente com o  $J$  menor tem a maior energia ( $A < 0$ ).

Para o estado  $\Sigma$  não existe momento angular orbital e, além disso, nenhum campo magnético resultante para acoplar  $S$  ao eixo internuclear. O resultado é que o estado  $\Sigma$  tem só uma componente, seja qual for a multiplicidade.

Existem algumas propriedades de simetria da função de onda eletrônica:

- A primeira é a propriedade de simetria 'g' ou 'u' que indica se a função de onda é simétrica ou antissimétrica respectivamente para inversão através do centro da molécula. Contudo que a molécula possua um centro de inversão para que esta propriedade seja aplicada, os estados são rotulados com 'g' ou 'u' somente para moléculas diatômicas homonucleares.
- A segunda propriedade de simetria é aplicada a todas as moléculas diatômicas e se preocupa com a simetria da função de onda pela reflexão em torno de qualquer plano ( $\sigma_v$ ) que contenha o eixo internuclear. Se a função de onda é simétrica para esta reflexão, o estado será rotulado com '+' e se for antissimétrica, com '-'. Este simbolismo é normalmente usado para os estados  $\Sigma$ .

## 2.1 Regras de Seleção Eletrônicas

Como é o caso de transições vibracionais, as transições eletrônicas são na maioria do tipo de dipolo elétrico. As regras de seleção para transições ópticas entre diferentes estados eletrônicos de moléculas diatômicas são mostradas na tabela abaixo:

Transições Permitidas	Exemplos
$\Delta A = 0, \pm 1$	$\Sigma \leftrightarrow \Sigma, \Pi \leftrightarrow \Pi, \Sigma \leftrightarrow \Pi, \Delta \leftrightarrow \Pi$
$\Delta S = 0$	${}^1\Sigma \leftrightarrow {}^1\Sigma, {}^3\Pi \leftrightarrow {}^3\Pi, {}^1\Sigma \leftrightarrow {}^1\Pi, {}^3\Sigma \leftrightarrow {}^3\Pi$
$+ \leftrightarrow +$	$\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+$
$- \leftrightarrow -$	$\Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-$
$g \leftrightarrow u$	$\Sigma_g^+ \leftrightarrow \Sigma_u^+, \Sigma_g^- \leftrightarrow \Pi_u^-$

1.  $\Delta A = 0, \pm 1$ ;

Por exemplo, as transições  $\Sigma \leftrightarrow \Sigma, \Pi \leftrightarrow \Sigma, \Delta \leftrightarrow \Pi$  são permitidas, mas  $\Delta \leftrightarrow \Sigma$  ou  $\Phi \leftrightarrow \Pi$  são proibidas.

2.  $\Delta S = 0$ ;

Como para átomos, esta regra não é válida quando a carga nuclear aumenta. Por exemplo, as transições de tripleto para singleto são estritamente proibidas no  $H_2$ , mas no CO, as transições  $a^3\Pi \leftrightarrow X^1\Sigma^+$  são fracamente observadas.

3.  $\Delta \Sigma = 0;$        $\Delta \Omega = 0, \pm 1$ ;

Para transições entre componentes multipletto.

4.  $+ \leftrightarrow -;$      $+ \leftrightarrow +;$      $- \leftrightarrow -;$

Esta regra só é relevante para transições  $\Sigma \leftrightarrow \Sigma$ , tal que somente as transições  $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+$  e  $\Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-$  são permitidas.

$$5. g \leftrightarrow u; \quad g \leftrightarrow g; \quad u \leftrightarrow u.$$

As transições  $\Sigma_g^+ \leftrightarrow \Sigma_g^+$  e  $\Pi_u \leftrightarrow \Sigma_u^-$  são proibidas, mas  $\Sigma_u^+ \leftrightarrow \Sigma_g^+$  e  $\Pi_u \leftrightarrow \Sigma_g^+$  são transições permitidas.

Se considerarmos também os estados rotacionais, requer que o momento angular da molécula permaneça constante. Em geral, as regras de seleção para o momento angular total  $J$  são as seguintes:  $\Delta J = 0, \pm 1$ , porém, para transições  $\Sigma \leftrightarrow \Sigma$  a transição  $\Delta J = 0$  é proibida. Estas regras estão resumidas na tabela abaixo:

Tabela: Regras de seleção para número quântico rotacional  $J$  em transições eletrônicas.

Transição do Elétron	Transições permitidas
$\Sigma \leftrightarrow \Sigma$	$\Delta J = -1$
Todos os outros	$\Delta J = +1$
	$\Delta J = -1$
	$\Delta J = +1$
	$\Delta J = 0$

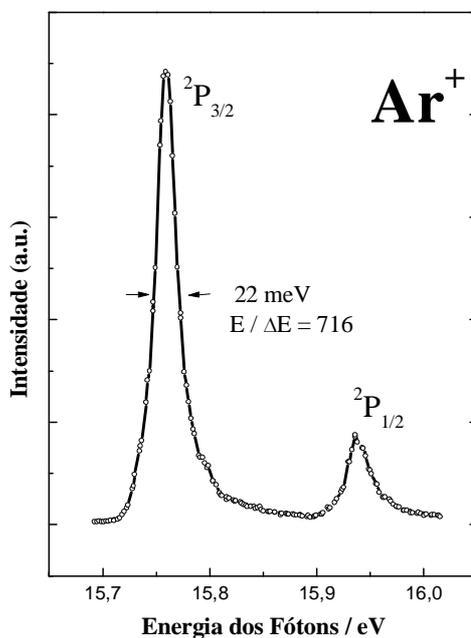
[Hollas, J. M. (1996). Modern Spectroscopy, John Wiley & Sons, New York].

## 2.2 Interpretação do Espectro Eletrônico

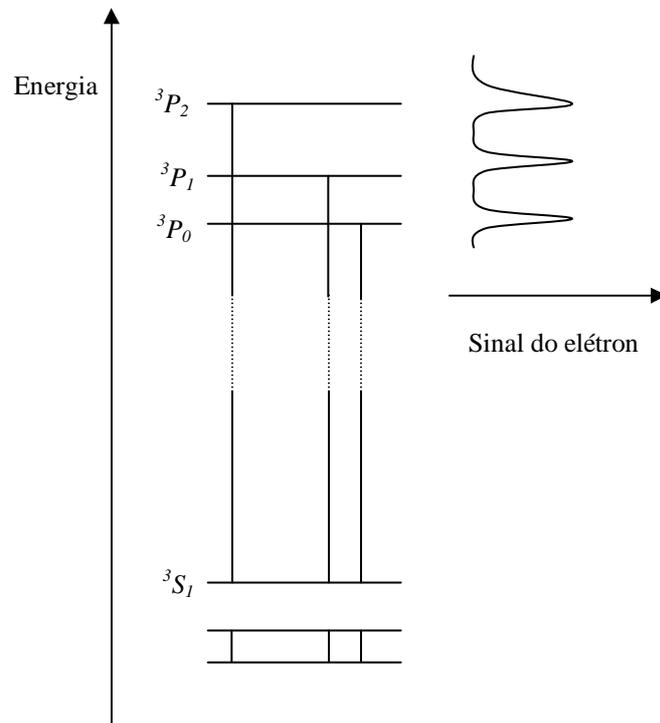
Se o teorema de Koopman (anexo 3) é válido para energias ionização de moléculas com camadas fechadas, a estrutura vibracional associada representa uma ilustração da teoria dos orbitais moleculares de elétrons de valência bastante confiável.

Tem-se as seguintes configurações:  $Ar(KL3s^23p^6) \rightarrow Ar^+(KL3s^23p^5)$ , sendo a primeira delas, a configuração do estado fundamental que gera o termo  $^1S_0$  e a segunda configuração gera dois estados,  $^2P_{1/2}$  e  $^2P_{3/2}$ , desde que  $L = 1$  e  $S = 1/2$ , que geram o termo  $^2P$ , e  $J = 1/2$  ou  $3/2$ . Estes estados do Argônio são divididos pelo acoplamento spin-órbita. Já que os orbitais de  $3p$  estão mais da metade preenchidos, o multipletto é invertido e o termo  $^2P_{3/2}$  fica abaixo do termo  $^2P_{1/2}$ .

O acoplamento spin-órbita é mostrado na figura abaixo através da divisão dos dois picos:



O espectro eletrônico é um registro do número de elétrons detectados em cada energia calibrada para o feixe incidente e um pico é encontrado no espectro correspondendo à energia de ligação do elétron de um átomo(molécula) determinado. Veja figura abaixo:



Pra cada elétron ionizado, o espectro deve conter várias linhas vibracionais e o sistema de linhas de um único orbital molecular, constitui uma banda.

De acordo com o teorema de Koopman, existem duas regras aproximadas e simples que relaciona o espectro com a estrutura molecular eletrônica:

- Cada banda no espectro corresponde à ionização de um único orbital molecular.
- Cada orbital molecular ocupado, com energia de ligação menor que a energia do elétron incidente, produz uma única banda no espectro.

Contudo, existem três razões que mostram a existência de mais bandas no espectro que orbitais de valência na molécula:

1. São encontradas bandas adicionais que correspondem à ionização de um elétron com excitação simultânea de um segundo elétron para um orbital desocupado. Este é um processo de dois elétrons e as bandas produzidas no espectro são normalmente muito mais fracas que a banda de ionização simples;
2. A ionização de um orbital molecular degenerado ocupado pode produzir tantas bandas no espectro quantos existem componentes orbitais, pois embora os orbitais sejam degenerados, eles não são íons positivos. O mecanismo que remove a degenerescência é o acoplamento spin-órbita e o efeito Jahn-Teller;
3. Ionização de moléculas que possuem elétrons desemparelhados, podem produzir muito mais bandas que o número existente de orbitais ocupados na molécula e isto faz com que o teorema de Koopman seja inválido.

### **3 Princípio da Exclusão de Pauli**

Evidências experimentais sugeriam, entretanto que os elétrons apresentavam características que não estavam sendo contempladas pelo método de Hartree. Um desses aspectos correspondia a indistinguibilidade eletrônica. Um outro seria o fato de que elétrons correspondem a partículas sub-atômicas caracterizadas como férmions. Uma das características dos férmions é de que os mesmos apresentam momento de *spin* fracionário. A pergunta que surge naturalmente é: de que maneira estas informações poderiam afetar o modelo de Hartree ou então, como afetariam a visão adquirida de como os elétrons estão organizados em um sistema qualquer?

A primeira resposta vem do fato de que as funções de onda apresentadas acima levam em consideração apenas as coordenadas espaciais dos elétrons e não consideram as propriedades de spin. Para considerar-se os efeitos de spin, uma função de onda qualquer deve incluir uma quarta coordenada para cada elétron, a coordenada de spin ( $\xi$ )

Assim, a função de onda apresentada na eq.14  $\Psi(1,2,\dots,2n) = \phi_1(1)\phi_2(2)\dots\phi_{2n-1}(2n-1)\phi_{2n}(2n)$ , deve ser reescrita como:

$$\Psi(1,2,\dots,2n) = \phi'_1(x_1, y_1, z_1, \xi_1)\phi'_2(x_2, y_2, z_2, \xi_2)\dots\phi'_{2n}(x_{2n}, y_{2n}, z_{2n}, \xi_{2n}) \text{ Equação(18)}$$

As funções  $\phi'$  incluindo agora as coordenadas espaciais e de spin são denominadas de *spin-orbitais*. Uma outra característica que deve ser incluída na função de onda é que uma vez que ela representa férmions, ela deve trocar de sinal toda vez que forem efetuadas trocas nas coordenadas de dois elétrons quaisquer, ou seja:

$$\Psi(1,2,\dots,i,j,\dots,2n) = -\Psi(1,2,\dots,j,i,\dots,2n) \text{ Equação (19)}$$

Uma função de onda que apresenta essa propriedade é denominada de *função de onda anti-simétrica* e se a função de onda não trocar de sinal, ela será denominada de *função de onda simétrica*.

Uma maneira simples de construir-se funções de onda anti-simétricas e ainda incluir a indistinguibilidade do elétrons é através de determinantes do tipo:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \begin{vmatrix} \phi'_1(1) & \phi'_1(2) & \dots & \phi'_1(2n) \\ \phi'_2(1) & \phi'_2(2) & \dots & \phi'_2(2n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi'_{2n}(1) & \phi'_{2n}(2) & \dots & \phi'_{2n}(2n) \end{vmatrix} \text{ Equação (20)}$$

O primeiro termo a direita da eq.20 corresponde apenas a um fator de normalização. Construindo-se a função de onda através deste determinante, observa-se que todos os elétrons serão colocados em todos os spin-orbitais e que se for efetuada a troca de coordenadas entre esses elétrons, a função de onda trocará de sinal e será,

portanto, anti-simétrica. Esta sistemática de construção de funções de onda anti-simétricas foi proposta por Slater e conseqüentemente, a função de onda obtida pela eq.20 recebeu o nome de determinante de Slater.

A utilização de determinantes de Slater no método de Hartree, por sua vez, foi a correção sugerida por *V.Fock*. Uma de suas conseqüências está no fato de que o determinante acima não permite que dois spin-orbitais sejam idênticos. Caso isso aconteça, a função de onda desaparece e portanto, não pode representar os elétrons. Essa impossibilidade de termos dois elétrons com características idênticas em um átomo ou molécula foi denominada de *princípio de exclusão de Pauli*.

Os spin-orbitais podem ainda ser fatorados se considerar-se que as coordenadas espaciais são independentes das coordenadas de spin, ou seja:

$$\phi_i(x_j, y_j, z_j, \xi_j) = \phi_i(x_j, y_j, z_j) \varpi(\xi_j) \text{ Equação (21)}$$

sendo  $\varpi(\xi_j)$  a função de spin. Observações experimentais sugerem que só existem duas funções de spin possíveis, denominadas de  $\alpha(\xi)$  e  $\beta(\xi)$ . Cada uma destas funções de spin está associada a um momento magnético de spin específico. A função  $\alpha$  está associada a elétrons com projeção de momento de spin de  $+1/2\hbar$  e função  $\beta$  a  $-1/2\hbar$ .

É comum associar-se o princípio de Pauli a números quânticos. Entretanto, isto não passa de uma maneira de caracterizar os diferentes spin-orbitais em termos das características próprias das funções espaciais e de spin. Por exemplo, se dois elétrons são descritos por uma mesma função orbital, então um dos elétrons deve ser descrito por uma função de spin  $\alpha$  e o outro por uma função  $\beta$ . Se ambos possuírem também a mesma função de spin a função de onda desaparece. Entretanto, suponhamos que as funções espaciais possam ser representadas como funções do átomo de hidrogênio. Se isso ocorrer as funções orbitais podem ser caracterizadas pelos números quânticos  $(n, l, m)$  e

uma vez que as funções de spin podem ser caracterizadas pelos valores  $+1/2$  e  $-1/2$ , então cada função spin-orbital poderia ser identificada pelos números quânticos:

$$(n, l, m, \left\{ \begin{array}{l} +1/2 \\ -1/2 \end{array} \right\})$$

Como consequência, para que a função de onda possa descrever corretamente os pares eletrônicos, é necessário que o conjunto dos quatro números quânticos seja diferente para cada um dos elétrons. No exemplo de que os dois elétrons estão em um mesmo orbital, a única possibilidade de construir-se uma função de onda é admitindo-se que os números quânticos de spin sejam diferentes. Esta possibilidade pode ser generalizada para sistemas multieletrônicos declarando-se que em um mesmo orbital não podem existir mais do que dois elétrons e que os mesmos devem possuir spins diferentes.

A utilização de funções de onda anti-simétricas por Fock introduziu um princípio automático de restrição do número de elétrons por orbitais. Curiosamente, embora o desenvolvimento matemático tenha se tornado mais complexo, as equações finais são

muito semelhantes à Eq.12  $(\hat{t}_i + \sum_{A=1}^N \hat{v}_{Ai}(Ne) + \hat{v}_i(ee)) \psi = \epsilon_i \psi$  . A primeira diferença

está no fato de que pode-se utilizar a mesma função orbital para acomodar um par de elétrons. O outro aspecto é que nas equações de Fock, o termo de repulsão eletrônica apresentava características puramente coulômbicas. Com o uso das funções de onda anti-simétricas verifica-se que o termo de repulsão eletrônica apresenta uma componente coulômbica e uma outra de natureza puramente quântica, denominada de termo de troca. Pode-se dizer que esse termo de troca constitui-se em uma primeira correção dos efeitos de correlação eletrônica no modelo de Hartree.

- [1] Hall R I and Read F H, *Electron – Molecule Collisions ed I Shimamura and K. Takayanagi* (New York: Plenum) p. 35.
- [2] Reinhardt J, Joyez G, Mazeau J and Hall R I, (1972), *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **5**, 1884-1889.
- [3] Hall R I, Mazeau J, Reinhardt J and Scherman C, (1977), *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **3**, 991-998.
- [4] Schuz G J, (1958), *Phy. Rev.*, **112**, 150-154.
- [5] Avaldi L, Dawber G, Camilloni R, King G C, Roper M, Siggel M R F, Stefani G, Zitnik M, Lisini A, Decleva P, (1995), *Phys. Rev. A: At., Mol. Opt. Phys.*, **51**, 5025.
- [6] Bolognesi P, Avaldi L, Lopes M C A, Dawber G, King G C, MacDonald M A, Villani C, Tarantelli F, (2001), *Phys. Rev. A: At., Mol. Opt. Phys.*, **64**, 2701.
- [7] Millar T J, in: *Atomic and Molecular Data and Their Applications*, ed. K.A. Berrington and K. L. Bell, American Institute of Physics, **81**, New York (2001).
- [8] Shimazaki T, in: *Molecular Processes in Space*, ed. T Watanabe et. al. (New York: PLenum) **173** (1990).
- [9] Gohlke S and Illenberger E, (2003), *Europhys. News*, **33**, 207.

- [10] Chutjian A, (2000), *Adv. At. Mol. Opt. Phys.*, **43**, 373.
- [11] Tanaka H and Inokuti M, (2000), *Adv. At. Mol. Opt. Phys.* **43**, 1.
- [12] Almeida D P, Dawber G, Michelin S E, King G C, (2001), *Chem. Phys.*, **269**, 159-165.
- [13] Hammond P, King G C, Jureta J and Read F H, (1987), *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, **20**, 4255.
- [14] Hammond P, King G C, Jureta J J and Read F H, (1985), *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, **18**, 2057-2073.
- [15] Fano, (1974), *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **7** L401] [Read F H, *Electron Impact Ionization*, ed Mark T D and Dunn G H (Berlin: Springer) p.42 , (1985).
- [16] Jureta J, (2005), *Eur. Phys. J. D*, **32**, 319-328.
- [17] Jureta J and Cvejanovic S, (2004), *Eur. Phys. J. D*, **30**, 37-47.
- [18] Cubric D, Cvejanovic D, Jureta J, Cvejanovic S, Hammond P, King G C and Read F H, (1986), *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, **19**, 4225-4239.
- [19] Brunt J N H, King G C and Read F H, (1977), *J. Phys. B: At. Molec. Phys.*, **10**, 7, 1289-1301.
- [20] Zavilopulo A N, Chipev F F, Shpenik O B, (2005), *Tech. Phys.*, **50**, (4), 402-407.
- [21] Lefebvre-Brion H, (2005), *J. Chem. Phys.*, **122**, 144315.
- [22] Zavilopulo A N and Snegursky A V, (2002), *Tech. Phys. Let.* **28**, 11, 913-915.

- [23] Cvejanovic S and Read F H, (1974), *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.*, **7, 10**, 1180-1193.
- [24] Lopes M C A, Couto H, Moreira C D, Silva H, (2006), *Quim. Nova*, **29, 1**, 156-159.
- [25] Hollas, J. M. (1996). *Modern Spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York.
- [26] levine
- [27] Inokuti M, (1971), *Rev. Mod. Phys.*, **43**, 297.
- [28] Tannoudji C, (1977), *Quantum Mechanics*, vol. **2**, John Wiley & Sons, New York
- [29] Eland J H D, Phil M A, *Photoelectron Spectroscopy*, An introduction to ultraviolet photoelectron spectroscopy in the gas phase, oxford, Butter Worths, 1974, London.
- [30] Robin M B, *Higher Excited States of Polyatomic Molecules*, vol. 1. Academic Press, New York, 1974.
- [31] Gerhard Herzberg, *Atomic Spectra and Atomic Structure*, Prentice-Hall, 1937.
- [32] Karplus M and Porter R N, Benjamin & Company, *Atoms & Molecules*, Inc., 1970.
- [33] Curren R K, (1963), *J. Chem. Phys.* **38**, 780.
- [34] Zubek M, Newman D S, King G C, (1981), *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **24**, 495.
- [35] Couto H, Silva H, Silva G S F, Freitas F W E, Lopes M C A, *Anais do XXV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada*, p.25, (2002).
- [36] Ramsey N F (1956), *Molecular Beams*, Oxford University Press, Oxford.

- [37] Moore J H, Davis C C, Coplan M A, *Building Scientific Apparatus*, 3th ed, New York Academic Press, Cambridge University.
- [38] Ibach H, *Electron Energy Loss Spectrometer*, Springer-Verlag, Berlin-New York – London (1991).
- [39] King G C, Yench A J, Lopes M C A, (2001), *J. Electron Spectrosc.* **114**, 33.
- [40] King G C, Zubek M, Rutter P M and Read F H, (1987), *J. Phys. E. Sci. Instrum.* **20**, 440.
- [41] Hall R I, McConkey A, Ellis K, Dawber G, Avaldi L, MacDonald M A and King G, (1992), *Meas. Sci. Technol.* **3**, 316.
- [42] Zubek M, King G C, Rutter P M, (1988); *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* **21**, 3585.
- [43] Dehmer P M, Miller P J, Chupka W A, (1984); *J. Chem. Phys.* **80**, 1030.
- [44] Tabche-Fouhaile A, Ito K, Nenner I, Frölich H, Guyon P M, (1982) *J. Chem. Phys.* **77**, 182.
- [45] Ellis K, Hall R I, Avaldi L, Dawber G, McConkey A, Andrié L, King G C, (1994), *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* **27**, 3415.
- [46] Baltzer P, Wannberb B, Karlsson L, Carlsson-Göthe M, (1992), *Phys. Rev. A: At. Mol. Opt. Phys.*, **45** 4374.