



UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Humberto Vargas Duques

**“Implantação de um Analisador de Baixas Energias de
Elétrons com Resolução Angular em um
Espectrômetro de Perda de Energia de Elétrons”**

JUIZ DE FORA

2012



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

Humberto Vargas Duque

“Implantação de um Analisador de Baixas Energias de Elétrons com Resolução Angular em um Espectrômetro de Perda de Energia de Elétrons”

Dissertação apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal de Juiz de Fora, para obtenção do Título de Mestre em Física.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Cristina A. Lopes

JUIZ DE FORA

2012

Humberto Vargas Duque

“Implantação de um Analisador de Baixas Energias de Elétrons com Resolução Angular em um Espectrômetro de Perda de Energia de Elétrons”

Dissertação apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal de Juiz de Fora, para obtenção do Título de Mestre em Física.

Aprovada em: ____/____/____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dra. Maria Cristina Andreolli Lopes
Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Jayr de Amorim Filho
Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol

Prof. Dr. Welber Gianini Quirino
Universidade Federal de Juiz de Fora

Resumo

Este trabalho consiste no desenvolvimento, implantação e caracterização de um Analisador Cilíndrico Dispersivo 127⁰ em um Espectrômetro de Perda de Energia de Elétrons (EPEE) operando na região de energia de impacto de 10 a 200 eV, que está sendo desenvolvido no Laboratório de Espectroscopia Atômica e Molecular – LEAM da UFJF. Além do analisador, foram também desenvolvidos diversos trabalhos para otimização do circuito de controle do canhão de elétrons monocromatizado do EPEE, o que gerou ótima estabilidade, acarretando em um ganho considerável em intensidade do feixe produzido e melhoria no manuseio do mesmo. É descrito a implementação da variação angular da plataforma giratória que apóia o Analisador Cilíndrico Dispersivo 127⁰, bem como a medida desta variação, e também, do sistema de injeção do feixe gasoso através de uma cânula de molibidênio isolada eletricamente, com movimento vertical em relação ao disco onde estão instalados o canhão e analisador.

Os testes de desempenho do Espectrômetro foram feitos a partir da análise da resolução de Energia ΔE do EPEE. Obtivemos ótimos resultados quanto a transmissão do feixe de elétrons monocromatizado através da região de colisão chegando até a região de detecção do espectrômetro. É descrito, também, uma avaliação das melhorias feitas no Circuito de Controle do Canhão de Elétrons Monocromatizado, obtendo excelentes resultados quanto a intensidade do feixe de elétrons na faixa de energia de 0,1-100 eV.

Palavras Chave: Canhão de Elétrons de Baixa Energia, Analisador Cilíndrico Dispersivo 127⁰, Espectrômetro de Perda de Energia de Elétrons, Espectroscopia de Elétrons, Colisões Elétrons-Átomo/Molécula.

Abstract

This work describes the development, implementation and characterization of a Cylindrical Dispersive Analyzer 127⁰ on a Electron Energy Loss Spectrometer (EELS) operating in the region of impact energy from 10 to 200eV, which is being developed at the Laboratory of Atomic Spectroscopy and Molecular – LEAM UFJF. In the analyzer, several studies have also been developed to optimize the control circuit of the monochromatized electron gun of the EELS, which generated great stability, resulting in a considerable gain in intensity of the beam produced and improved handling. We describe the implementation of the angular variation of the turntable that supports the Cylindrical Dispersive Analyzer 127⁰, and the measure of variation, and also injection system of the gas through a beam cannula molybdenum electrically isolated, with vertical movement relative to disk where the monochromatized electron gun and the energy analyzer of electrons are installed.

Performance tests of the spectrometer were made from the analysis of the energy resolution ΔE of the EELS. We obtained excellent results about transmission of the electron beam across the monochromatization region collision reaching the detection region of the spectrometer. We describe also an assessment of the improvements made in the Control Circuit of the Monochromatized Electron Gun, obtaining excellent results for the intensity of the electron beam in the energy range 0.1-100 eV.

Key words: Low Energy Electron Gun, Cylindrical Dispersive Analyzer 127⁰, Electron Energy Loss Spectrometer, Electron Spectroscopy, Collisions Electron-Atom/Molecule.

*A minha Mãe, por toda sua dedicação e abnegação,
pelo exemplo de pessoa e pela confiança
incondicional depositada sobre mim.*

AGRADECIMENTOS

À Deus, por permitir-me estudar e trabalhar no que amo.

À minha Professora Orientadora *Dr. Maria Cristina Andreolli Lopes*, pela incansável dedicação e apoio na realização deste trabalho, pela confiança depositada e amizade preciosa.

Aos meus Professores que fizeram parte desta jornada.

Aos companheiros de trabalho do LEAM (Laboratório de Espectroscopia Atômica e Molecular) da UFJF, *Adriana, Daniel, Rafael, Rodrigo e Tiago* que fizeram parte deste trabalho, em especial ao Amigo *Rafael* pelo empenho, que me apoiou como se fosse sua própria empreitada.

Ao Professor *Dr. Jayr de Amorim Filho* e ao Engenheiro Elétrico *Carlos Alberto de Oliveira Filho* pela sugestões na otimização do circuito de controle do canhão de elétrons que contribuíram para melhorar sua eficiência consideravelmente.

Aos meus colegas de graduação pelas longas horas de estudos e trocas mutua de conhecimento, inclusive madrugada a fora.

Aos meus pais *Dimar e Marcia*, por todo o amor, e por me apoiarem sempre em minhas empreitadas, me dando todo o suporte que esteve ao alcance.

Aos meus irmãos *Guilherme e Nathália*, e toda minha família pela torcida, orações e incentivo.

À *Isadora*, pelo seu amor, carinho, incentivo e conforto nas horas difíceis desta jornada, e toda sua família pelo carinho, hospitalidade e torcida.

Aos meus amigos pelos momentos de descontração e bom animo, em especial meu amigo *Guilherme* que sempre me incentivou e apoiou muito.

Ao Departamento de Física pela infra-estrutura que disponibilizou.

À CAPES pela bolsa de mestrado e ao CNPq, FAPEMIG, CAPES e FINEP pelo apoio material ao Laboratório de Espectroscopia Atômica e Molecular.

*“A vontade de se preparar
tem que ser maior do que
a vontade de vencer.
Vencer será consequência
da boa preparação.”*

(Bernardinho)

SUMÁRIO

Resumo	iii
Abstract.....	iv
Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xv

Capítulo 1

Introdução.....	17
-----------------	----

Capítulo 2

Aspectos Teóricos da Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons	20
2.1 Conceitos Fundamentais	20
2.2 Espectroscopia Eletrônica.....	23
2.2.1 Teorema de Koopman.....	23
2.2.2 Principais características do espectro eletrônico.....	24
2.3 Ótica Eletrônica	26
2.3.1 Emissão Termiônica.....	26
2.3.2 Lei de Snell	29
2.3.3 Lei de Helmholtz-Lagrange	31
2.3.4 Aberrações.....	31
2.3.5 Seletor de Energia dos Elétrons	32

Capítulo 3

Aspectos Experimentais	37
3.1-Introdução.....	37
3.2 Canhão de Elétrons Monocromatizados	40
3.2.1 Seletor Cilíndrico Dispersivo 127^0	43
3.3 Sistema de Admissão de Amostras	44
3.3.1 Agulha de Inserção de Amostras	45
3.4 Analisador de Energias dos Elétrons	46
3.5 Aquisição de Dados	49
3.6 Sistema de Vácuo.....	53

Capítulo 4

Resultados e Discussões	55
4.1 Otimização do Circuito eletrônico do Canhão de Elétrons.....	55
4.2 Análise da energia do canhão de elétrons com o Analisador Cilíndrico Dispersivo 127^0	60

Capítulo 5

Conclusão e Perspectivas.....	68
-------------------------------	----

Apêndices

Aspectos Teóricos da Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons	71
---	----

Apêndice A. Conceitos Fundamentais	71
Apêndice B - Átomos Multieletrônicos	73
B.1 O Método de Hartree-Fock	73
B.2 Orbitais Atômicos	78
B.3. Termos Atômicos	83
B.3.1 Adição de Momento Angular	84
B.3.1.1 Momento Angular Orbital Total.....	90
B.3.1.2 Momento Angular de Spin Eletrônico Total	90
B.3.2 Termos Atômicos	91
B.3.2.1 Momento angular eletrônico total e níveis atômicos.....	93
Apêndice C - Acoplamento Russel-Saunders e Acoplamento <i>jj</i>	93
C.1 Acoplamento Russel-Saunders	94
C.2 O acoplamento <i>jj</i>	95
Apêndice D – Moléculas	95
D1 A Aproximação Born – Oppenheimer	95
D.2 Orbitais Moleculares de Moléculas Diatômicas Homonucleares	101
Apêndice E - Termos Eletrônicos de Moléculas Diatômicas	110
Apêndice F - Espectroscopia Eletrônica.....	115
F.1 Teorema de Koopman	115
F.2 Principais características do espectro eletrônico	115
F.3 O Princípio De Franck-Condon.....	117

Apêndice G - Estados de Rydberg.....121

Referências123

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Diagrama de blocos de um espectrômetro de perda de energia de elétrons.	18
Figura 2.1: Processo de espalhamento de um elétron por um potencial de interação relativo $V(\vec{r})$	22
Figura 2.2: Espectro de Perda de Energia de Elétrons	25
Figura 2.3: Sistema de Produção dos elétrons por emissão termoiônica e primeiro estágio de colimação e foco	27
Figura 2.4: Representação de uma janela e pupila limitando o ângulo α	29
Figura 2.5: Refração de um feixe de partículas carregadas em uma região de diferença de potencial $V_2 - V_1$	30
Figura 2.6: Relação entre imagem ângulo pincel e ângulo do feixe	31
Figura 2.7: Dispersão espacial em função da energia do feixe de partículas carregadas	33
Figura 3.1: Espectrômetro de Perda de Energia dos Elétrons de Baixas Energias	38
Figura 3.2: Elementos internos do EPEE	39
Figura 3.3: Desenho esquemático do EPEE, conde pode-se observar a aplicação a técnica de feixes cruzados	40
Figura 3.4: Circuito eletrônico de Controle do Canhão de Elétrons	41
Figura 3.5: Eficiência do Canhão na sua primeira versão e após sua otimização como está discutido no texto	42
Figura 3.6: Linha externa a câmara de alto vácuo para produção do feixe gasoso das amostras estudadas	44

Figura 3.7: Agulha de inserção de amostras na região de colisão com sistema de ajuste vertical da posição	46
Figura 3.8: Mesa giratória	47
Figura 3.9: Mesa giratória para varredura angular dos elétrons espalhados	47
Figura 3.10: Analisador de Energia dos Elétrons SCD-127°	48
Figura 3.11: Princípio de funcionamento de um detector de elétrons tipo CEM	49
Figura 3.12: Circuito de detecção dos elétrons coletados pelo Sistema analisador	50
Figura 3.13: Eletrônica de alimentação do canhão (D) e analisador (A), controle do canhão de elétrons (C) e contagem de pulsos rápidos do sistema de detecção dos elétrons espalhados (B)	51
Figura 3.14: Eletrônica de controle do analisador de elétrons, circuito de controle das varreduras das energias dos elétrons espalhados e aquisição dos espectros de perda de energia de elétrons	52
Figura 3.15: Diagrama esquemático da eletrônica de controle e aquisição de dados do EPEE	52
Figura 3.16: Espectrômetro de Perda de Energia de Elétrons, com uma fonte gasosa móvel	53
Figura 3.17: Sistema de Vácuo do EPEE.....	54
Figura 4.1: Vista panorâmica do Espectrômetro de Espalhamento de Elétrons	56
Figura 4.2: Intensidade de corrente produzida pela canhão de elétrons não monocromatizado antes (vermelho) e após (azul) a utilização do novo circuito eletrônico construído neste trabalho	58
Figura 4.3: Comparação da eficiência do canhão para energias menores que 10eV	58
Figura 4.4: Corrente do feixe eletrônico monocromatizado produzido pelo canhão do EPEE que está sendo implantado no LEAM.....	59

Figura 4.5. Corrente eletrônica observada no cone de entrada do CEM.....	60
Figura 4.6: Determinação da largura a meia altura (FWHM) de uma distribuição em energia	62
Figura 4.7: Distribuições ΔE_{EPEE} para energias de impacto de 32 eV. Resolução obtida igual a 699 meV.....	63
Figura 4.8: Distribuições ΔE_{EPEE} para energias de impacto de 30 eV. Resolução obtida igual a 839 meV.....	63
Figura 4.9: Distribuições ΔE_{EPEE} para energias de impacto de 25 eV. Resolução obtida igual a 731 meV.....	64
Figura 4.10: Distribuições ΔE_{EPEE} para energias de impacto de 20 eV. Resolução obtida igual a 531 meV.....	64
Figura 4.11: Distribuições ΔE_{EPEE} para energias de impacto de 18 eV. Resolução obtida igual a 800 meV.....	65
Figura 4.12: Distribuições ΔE_{EPEE} para energias de impacto de 15 eV. Resolução obtida igual a 738 meV.....	65
Figura 4.13: Distribuições ΔE_{EPEE} para energias de impacto de 13 eV. Resolução obtida igual a 724 meV.....	66
Figura 4.14: Distribuições ΔE_{EPEE} para energias de impacto de 10 eV. Resolução obtida igual a 748 meV.....	66
Figura A.1: Processo de espalhamento entre duas partículas: I é a partícula incidente; θ é o ângulo de espalhamento; $V(\vec{r}_I - \vec{r}_A)$ é o potencial efetivo de interação da partícula incidente com o alvo observado.	72
Figura B.1: Função de Probabilidade das funções hidrogenoides 1s, 2s e 2p	83
Figura B.2: Orbitais s e p	83

Figura D.3: Curvas de energia para uma molécula diatômica incluindo a repulsão internuclear em função da distância R entre os núcleos para um estado ligado (curva verde) e para um estado não ligado (curva marrom).....	99
Figura D.4: Dois orbitais atômicos idênticos se juntam para formar dois orbitais moleculares que diferem de 2β em energia.....	105
Figura D.10: Orbitais moleculares formados a partir da sobreposição de dois orbitais atômicos $1s$	109
Figura D.11: Formação dos orbitais moleculares a partir dos orbitais atômicos $1s$, $2s$ e $2p$	109
Figura F.12: Espectro Eletrônico	116
Figura F.13: Curvas de energia potencial mostrando a forma das funções de onda vibracionais. Origem da excitação vibracional em transições eletrônicas	118
Figura F.14: Princípio Franck – Condon para $r_e' > r_e''$	119

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Relação da resistência medida com o posicionamento angular do analisador	48
Tabela 4.1: Intensidade de corrente observadas no cone de entrada do CEM	61
Tabela 4.2.- Resolução máxima ΔE esperada do seletor em função da energia de passagem E_0 e voltagens aplicadas nas cascas cilíndricas	61
Tabela B.1: Relações de Números quânticos	78
Tabela B.2: Números quânticos principais	79
Tabela B.3: Correspondência dos valores de l com sua respectivas notações.....	79
Tabela B.4: Funções de onda reais do átomo hidrogenóide para $n=1, 2$ e 3	82
Tabela B.5 Autovalores de J_1^2, J_2^2, J^2 e J_z	87
Tabela B.6: Autovalores de J_1^2, J_2^2, J_{2z} e J_{1z}	87
Tabela B.7 15 estados possíveis para $j_1=1$ e $j_2=2$	88
Tabela B.8 Número de aparições de cada valor de m	88
Tabela B.9: Correspondência entre l suas respectivas letras	90
Tabela D.10 Especificações dos orbitais moleculares	107
Tabela E.11 Especificações para Λ	111
Tabela E.12 Valores dos números quânticos de spin total	112
Tabela E.13 Termos eletrônicos de moléculas diatômicas.....	114

Capítulo 1

Introdução

Em 1914, o experimento de Franck e Hertz (Franck e Hertz 1914, Rapior *e cols* 2006) foi o precursor de uma técnica altamente precisa para medir os estados quantizados dos átomos e moléculas, tanto em gases como em sólidos: a *Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons (EELS - Electron Energy Loss Spectroscopy)*. No experimento de Franck e Hertz, elétrons de baixa energia eram emitidos por um cátodo aquecido, e posteriormente acelerados em direção a um ânodo por uma diferença de potencial V entre estes eletrodos. Alguns elétrons atravessavam os orifícios no anodo e alcançavam uma placa de detecção, desde que estes tivessem energia cinética K suficientes para atravessar a região de potencial retardador V_r . Os elétrons passavam por um meio contendo Hg a baixa pressão, cujas possibilidades de reação com os elétrons podiam-se investigar.

Hoje em dia é conhecido que, o emprego de feixes de elétrons como agente de excitação permite o estudo dos processos como excitação eletrônica em átomos e moléculas em uma extensa faixa de energia, abrangendo desde o visível até a região de raios X. Para altas energias de impacto, elétrons comportam-se como "pseudo-fótons", permitindo a determinação dos níveis energéticos e intensidades absolutas (seções de choque) relacionadas com importantes processos fotoquímicos e fotofísicos.

Especificamente, na técnica de EPEE (Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons), um feixe colimado de elétrons de energia cinética dentro de um intervalo estreito conhecido e pré-determinado, colide com os átomos ou moléculas de uma amostra sólida ou gasosa. Quando elétrons interagem com a amostra, estes podem perder energia para esta e, o conseqüente ganho da energia pela amostra é responsável por leva-la a uma gama de diferentes processos, como vibração, rearranjo da rede cristalina no caso de superfícies, excitação eletrônica, ionização, captura eletrônica, dissociações, etc. A

energia dos elétrons espalhados pelo processo de colisão é analisada e o espectro resultante reflete a perda de energia dos elétrons para a amostra estudada. Portanto, ao determinarmos as energias "perdidas" pelos elétrons, determinamos então, as energias envolvidas nos possíveis canais de reação da colisão dos elétrons com a amostra em questão.

Do ponto de vista experimental um espectrômetro de perda de energia de elétrons consiste de uma fonte de elétrons monocromatizados ou não, um sistema de admissão de amostras, um analisador de energia de elétrons com variação de sua posição angular e de um detector, como mostra a figura 1.2.

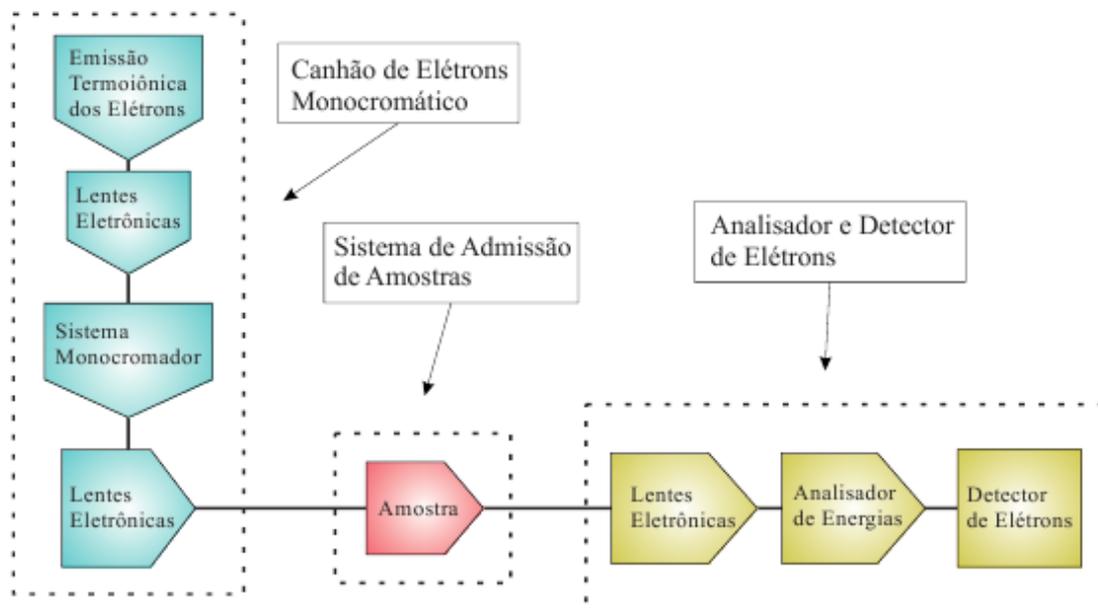


Figura 1.1: Diagrama de blocos de um espectrômetro de perda de energia de elétrons.

A técnica de EPEE foi desenvolvida por James Hillier e Baker RF (Hillier, 1944) em meados dos anos 1940, e pelo fato de naquela época não se ter uma instrumentação adequada e necessária para o bom proveito de todo o seu potencial, não foi muito utilizada até os anos de 1970. A partir daí, foi verificado um grande avanço na instrumentação de tecnologia de vácuo, por exemplo, com o advento das bombas turbomoleculares, e da óptica eletrônica, com o desenvolvimento de softwares que simulavam em computadores pessoais, o comportamento de partículas carregadas submetidas à ação de elementos ópticos eletrônicos. Estes avanços propiciaram um grande avanço na EPEE, com a construção de espectrômetros com altas resoluções, alta sensibilidade e maior rapidez na

aquisição de dados e com a detecção sensível a posição. Estes avanços fizeram com que a EPEE se tornasse amplamente utilizada em laboratórios do mundo todo na investigação das propriedades atômicas e moleculares de superfícies e gases. No Brasil, entretanto, ainda existem poucos grupos de pesquisas que aplicam esta técnica para o estudo tanto de amostras gasosas como de superfícies. Existem essencialmente dois grupos de pesquisa que trabalham com o impacto de elétrons em amostras gasosas, ambos na região de energias intermediárias e altas: um no estado de São Paulo, na Universidade Federal de São Carlos, coordenado por I. Iga, que cobre a região de energia de 100 à 1000 eV (I. Iga, 2012); e outro no Rio de Janeiro, na Universidade Federal do Rio de Janeiro, coordenado por G.G.B. de Souza, que trabalha com energias de impacto de elétrons de 1000 eV (G. G. B. de Souza, 2009).

Não existia, entretanto, até o presente, nenhum grupo brasileiro capaz de realizar experimentos por impacto de elétrons com energias inferiores a 100 eV. Isto se deve principalmente ao fato da dificuldade de se trabalhar na região de baixas energias de elétrons incidentes. Neste trabalho foi desenvolvido pela primeira vez no país um EPEE capaz de trabalhar na região de baixas energias de impacto dos elétrons cobrindo a região de 10 a 200 eV, para feixes monocromatizados, e de 0,1 a 200 eV para feixes não monocromatizados. A espectroscopia de PEE com energias inferiores a 100 eV é de grande importância na elucidação de processos como distorções da nuvem eletrônica do alvo, efeitos de polarização, efeito de troca e captura eletrônica.

A apresentação deste trabalho está estruturada da seguinte forma: é apresentado no capítulo 2 um estudo teórico necessário para o entendimento do desenvolvimento da instrumentação envolvida na construção do espectrômetro. Os aspectos experimentais do EPEE são abordados no capítulo 3, no qual são descritos cada elemento deste e princípio de operação. Todos os dados obtidos no experimento e interpretação destes, estão apresentados no capítulo 4. O capítulo 5 se destina às conclusões obtidas através de cada etapa do experimento, sobre o aproveitamento global deste trabalho, bem como as perspectivas futuras. É apresentado um Apêndice ao final do trabalho, que aborda tópicos teóricos necessários para a compreensão e análise dos espectros de PEE, como a Aproximação Hartree-Fock, Aproximação Born-Oppenheimer, a teoria de Orbitais Atômicos e Moleculares.

Capítulo 2

Aspectos Teóricos da Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons

No presente trabalho nos dedicamos à construção da instrumentação para obtenção de espectros de perda de energia de elétrons de baixa energia a partir da colisão destes com alvos gasosos atômicos e moleculares, utilizando um analisador cilíndrico dispersivo 127^0 . No presente capítulo, vamos discutir aspectos teóricos necessários à construção do espectrômetro, a saber: a concepção do experimento; a instrumentação envolvida; os conceitos teóricos para o entendimento dos processos advindos da colisão elétrons com átomos ou moléculas.

2.1 Conceitos Fundamentais

Quando nos referimos a colisões de elétrons com átomos ou moléculas, podemos ter diferentes tipos de reações. As várias partículas produzidas após a colisão constituem, então, o estado final do sistema, que será medido e analisado. Na prática, não podemos analisar todo o estado final do sistema, por se tratar de um processo de colisão envolvendo vários canais de reações, que podem levar o alvo a vários estados diferentes e muitos subprodutos da reação elétron-alvo. Com isso, o aparato experimental deve ser desenvolvido visando a detecção de alguns dos possíveis processos. Logo, para o desenvolvimento da instrumentação adequada é importante conhecer a física envolvida nos canais de reações que se deseja estudar, para que esta possa produzir e coletar de fato

a informação desejada. Neste capítulo apresentamos uma breve descrição teórica de alguns aspectos importantes da descrição teórica dos processo advindos da colisão elétron- alvo. No apêndice, ao final desta dissertação é apresentado uma descrição mais detalhada.

Em decorrência da interação dos elétrons com o alvo, estes podem ser espalhados em diferentes direções e devido a choques elásticos ou inelásticos. O choque é dito ser elástico quando nenhuma das partículas troca seu estado durante a colisão e há apenas a troca de momento entre ambas, e a conservação de momento é observada. Já no choque inelástico ocorre troca de energia entre a partícula incidente e o alvo, que pode ser levado a estados finais diferentes, como: estados excitados, estados ionizados, dissociação, entre outros.

Em nosso caso, os processos escolhidos no estudo da interação elétrons-alvo são os processos elásticos e inelásticos envolvendo a camada de valência, sem a fragmentação do alvo. Esta informação pode ser obtida indiretamente através do impacto de um feixe de elétrons incidente, medindo-se a perda de energia dos elétrons após a interação com o potencial de interação do alvo. Neste caso, se torna imperativo que se produza um feixe de elétrons colimado e de energia cinética dentro de um intervalo ΔE estreito conhecido e pré-determinado. É importante também assegurar que o experimento seja realizado de tal forma que a interação de interesse seja isolada, ou seja, o processo de colisão seja livre da ação de campos elétricos ou magnéticos espúrios, a pressão residual na câmara seja mínima, para que os elétrons se choquem apenas com a partícula alvo de interesse, a densidade do feixe molecular seja tal que não ocorra interações intermoleculares, e também, não ocorra espalhamentos múltiplos de um elétron com mais de uma partícula alvo.

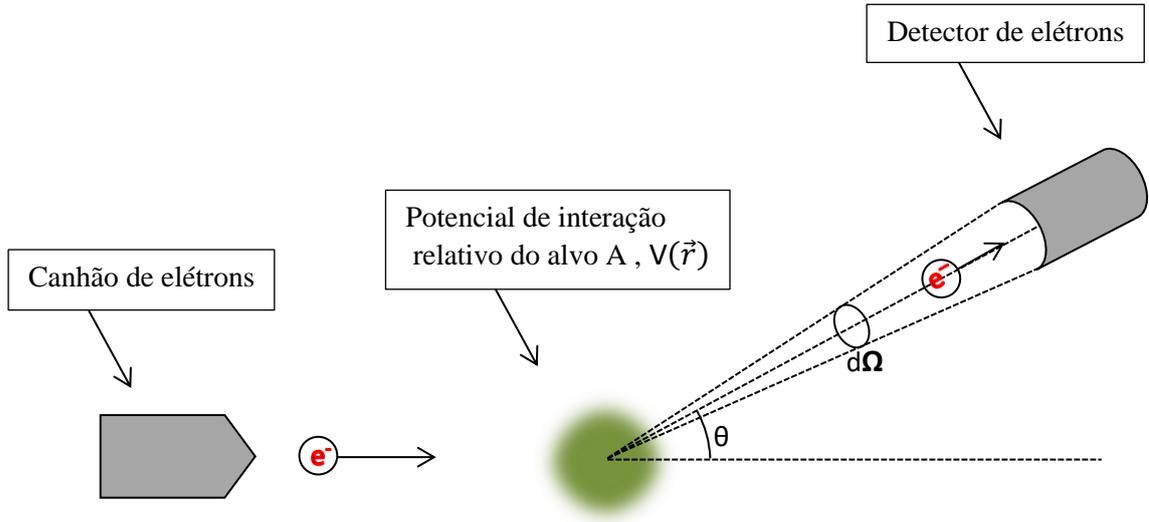


Figura 2.1: Processo de espalhamento de um elétron por um potencial de interação relativo $V(\vec{r})$.

O processo de espalhamento de um elétron individual e^- , com coordenada \vec{r}_{e^-} e massa m_{e^-} , à um ângulo de espalhamento θ devido à colisão com uma partícula alvo A, com coordenada \vec{r}_A e massa m_A está esquematizado na Figura 2.1. Por simplicidade, supõe-se que as interações entre as partículas são descritas por um potencial $V(\vec{r}_{e^-} + \vec{r}_A)$, que apresenta uma dependência apenas da posição relativa $\vec{r} = \vec{r}_{e^-} - \vec{r}_A$. O problema é reduzido ao estudo de uma única partícula relativa com massa reduzida μ no referencial do centro de massa do sistema.

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_{e^-}} + \frac{1}{m_A} \quad (2.1)$$

Se considerarmos o feixe incidente \mathbf{F}_i , número de partículas por unidade de tempo por unidade de área, interagindo com um potencial de interação efetivo $V(r)$. O número de partículas espalhadas na direção (θ, ϕ) , no qual, tal direção é medida em relação ao feixe incidente \mathbf{F}_i , por unidade de tempo em um ângulo sólido $d\Omega$ será dN , e esta grandeza dN será, portanto, proporcional a \mathbf{F}_i e $d\Omega$. O coeficiente de proporcionalidade será, então, definido como $\frac{d\sigma(\theta, \phi)}{d\Omega}$, que é a Secção de Choque Diferencial:

$$dN = F_i \frac{d\sigma(\theta, \varphi)}{d\Omega} d\Omega, \quad (2.2)$$

as dimensões de dN e F_i são T^{-1} e $(L^2 T)^{-1}$ respectivamente, e, portanto, $\frac{d\sigma(\theta, \varphi)}{d\Omega}$ terá dimensão de superfície (L^2). Para a obtenção da Seção de Choque Total, basta fazer a integração da Seção de Choque Diferencial em todos os ângulos sólidos possíveis, e teremos:

$$\sigma = \int \frac{d\sigma(\theta, \varphi)}{d\Omega} d\Omega. \quad (2.3)$$

Logo, os valores das SCD elásticas (SCDE), inelásticas (SCDI) e total (SCT) refletem a probabilidade de dado processo ocorrer durante a interação de elétrons com a alvo. As SCDE estão associadas a probabilidade do espalhamento de elétrons a diferentes ângulos, com a mesma energia do elétrons incidente, as SCDI aos elétrons espalhados a diferentes ângulos com dada perda de energia para o alvo e nas SCT, são integradas em energia e ângulos de espalhamentos, todos os possíveis canais de reações do elétron incidente com o alvo.

2.2 Espectroscopia Eletrônica

2.2.1 Teorema de Koopman

Em espectroscopia, uma medida muito importante é aquela que revela o valor dos potenciais de ionização para remover elétrons de diferentes orbitais atômicos/moleculares. Neste sentido, existe uma abordagem que estabelece a igualdade entre a magnitude do potencial de ionização, I_j , e a energia do orbital molecular ε_j :

$$I_j = -\varepsilon_j \quad (2.4)$$

Esta importante relação é conhecida como Teorema de Koopman e significa que o espectro eletrônico de um átomo ou molécula é uma representação direta do diagrama de energia orbital atômico/molecular, e dá não apenas as energias dos orbitais, mas

também de forma indireta, a mudança da geometria molecular causada pela remoção de um elétron em cada orbital. Tais alterações revelam o caráter dos orbitais, se são ligantes, antiligantes ou não-ligantes, assim como suas energias de ligação são localizadas nas moléculas, tais definições serão discutidas posteriormente neste texto.

2.2.2 Principais características do espectro eletrônico

Ao transferirmos energia para um átomo ou molécula através do choque de um elétron, se a energia for suficiente para excitar ou ionizar elétrons da camada de valência, isto é, de orbitais que estão envolvidos em ligações químicas e são caracterizados pelo maior número quântico principal dos orbitais atômicos ocupados, então a molécula ou o átomo poderá excitar-se ou ionizar-se respectivamente. Assim, para um feixe de elétrons incidente com energia definida e suficientemente alta, a medida que varremos a perda de energia dos elétrons para o alvo, o espectro eletrônico registra os possíveis processos advindos da colisão. O número de elétrons detectados para diferentes perdas de energias registram picos no espectro, como mostra a figura 2.2. Neste espectro observam-se claramente três regiões distintas: a região de pico Elástico, picos Inelásticos de baixa perda de energia devido a processos de excitação do alvo, localizados abaixo do primeiro potencial de ionização, e picos inelásticos superpostos ao contínuo devido à ionização do alvo.

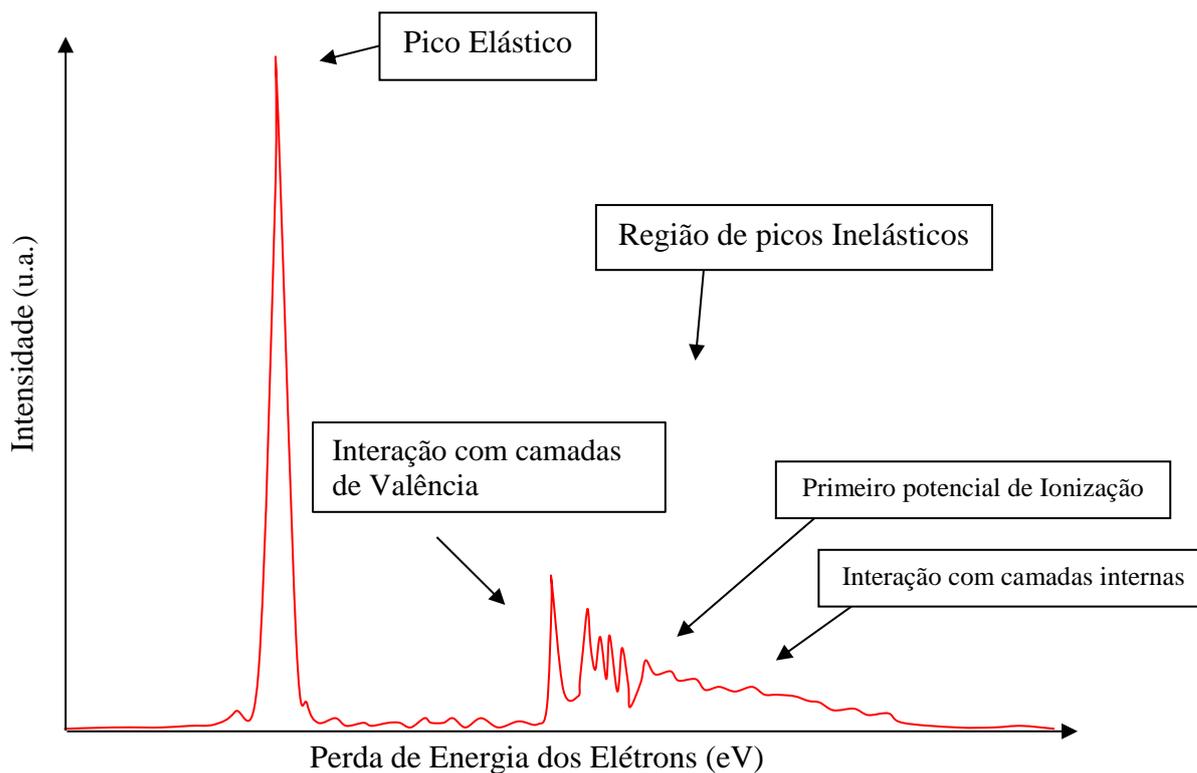


Figura 2.2 Espectro de Perda de Energia de Elétron.

Se a espécie for uma molécula, existem possibilidades adicionais de excitações vibracionais ou rotacionais na excitação, e então a energia dos elétrons ejetados pode ser reduzida. O espectro pode conter algumas linhas vibracionais para cada tipo de elétron excitado; então o sistema de linhas correspondentes a um único orbital molecular, constitui o que é chamado de banda. Cada banda encontrada no espectro eletrônico abaixo do potencial de ionização corresponde à excitação de um único orbital molecular. Cada orbital molecular ocupado com energia de ligação menor do que a do elétron incidente produz uma única banda no espectro. Porém, existem três motivos que mostram a existência de mais bandas no espectro que orbitais de valência na molécula. O primeiro é que são encontradas bandas adicionais que correspondem à excitação 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 excitação ou ionização simples. Segundo deve-se a excitação de um orbital molecular degenerado ocupado que pode produzir tantas bandas no espectro quantos existem componentes orbitais. O mecanismo que remove a degenerescência é o acoplamento spin-órbita. Por último, a excitação de moléculas que possuem elétrons

desemparelhados, pode produzir muito mais bandas que o número de orbitais ocupados existentes na molécula.

2.3 Ótica Eletrônica

A concepção do funcionamento de um EPEE é baseada em conceitos da ótica eletrônica. Assim, tanto para se projetar seus elementos, como para realizar o processo de sintonia das voltagens aplicadas em seus elementos, ou seja o *tunning*, é fundamental o conhecimento dos princípios físicos envolvidos nesta ótica. A seguir, são apresentados alguns princípios importantes utilizados neste trabalho.

2.3.1 Emissão Termiônica

O efeito de emissão termiônica é o fenômeno de fuga de elétrons de um metal quando este é aquecido. A energia transferida na forma de calor para os elétrons, fazem com que estes ultrapassem a barreira de potencial de ligação, chamada *função trabalho*, que os prendem a superfície do metal. Uma característica importante que deve ser observada é a utilização de materiais emissores que tenham uma temperatura de emissão bem abaixo da temperatura de fusão do material para que não se tenha uma grande degradação deste por evaporação.

A estrutura do mecanismo de emissão dos elétrons utilizada neste trabalho é da seguinte forma:

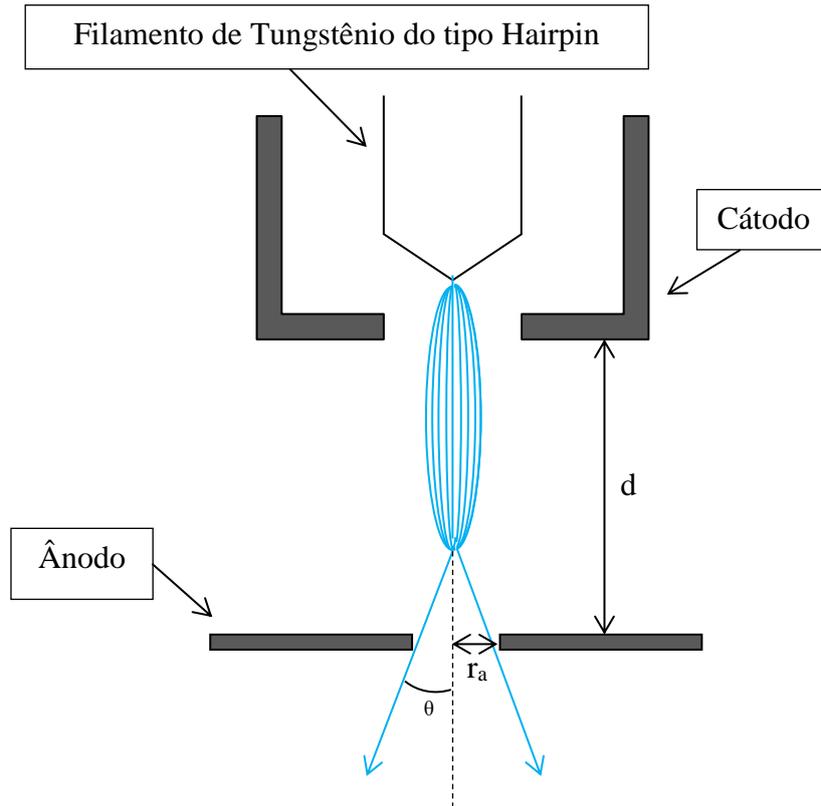


Figura 2.3: Sistema de Produção dos elétrons por emissão termoiônica e primeiro estágio de colimação e foco.

Na figura 2.3 temos um filamento de tungstênio aquecido por uma fonte de alta tensão, que é responsável pelo estágio de emissão dos elétrons. Os elétrons são emitidos em várias direções e são, então, submetidos a uma tensão negativa variável aplicada ao cilindro de Wehnelt, mostrado na Figura 2.3. Este potencial negativo focaliza os elétrons emitidos para dentro do canhão e a diferença de potencial entre este e o ânodo define a energia do feixe eletrônico. A abertura angular do feixe que deixa o cátodo e atinge o ânodo é dada por:

$$\alpha_0 = \frac{r_a}{3d}, \quad (2.5)$$

no qual, r_a é o raio da abertura do ânodo e d é a distância entre o cátodo e o ânodo. Se V_a e V_c são os potenciais aplicados ao ânodo e cátodo respectivamente e as energias dos

elétrons será dado por $E = -qV$, como E_a e E_c . O ângulo pincel característico do feixe de elétrons que passam pela abertura do ânodo será dado por,

$$\theta = \sqrt{\frac{E_c}{E_a}}. \quad (2.6)$$

A máxima corrente produzida é:

$$I_{m\acute{a}x} = \pi r_a^2 J_{m\acute{a}x} \quad (2.7)$$

e $J_{m\acute{a}x}$ será,

$$J_{m\acute{a}x} = 2,34 \frac{V_a^{\frac{3}{2}}}{d^2}, \quad (2.8)$$

que é a lei de Child-Langmuir, que nos dá a máxima corrente por unidade de área que um diodo pode fornecer em função da diferença de potencial entre o anodo e catodo V_a e a distancia d entre estes.

Em 1916 Richardson propôs uma fórmula para a corrente de densidade de emissão termiônica e, pelo qual, ganhou o prêmio Nobel por seu trabalho. Esta fórmula, equação 2.9, foi corrigida por Dushman em 1930 e leva o nome de Lei de Richardson-Dushman.

$$J_0 = AT^2, \quad (2.9)$$

no qual J_0 tem unidades de amperes/cm², A é uma constante (120,4 amperes/cm²), k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura em Kelvin e α é a função trabalho do material em elétron-volt.

O brilho β de um objeto luminoso é determinado pela corrente diferencial que passa através de um elemento de área dA e ilumina em um elemento de ângulo solido $d\Omega$ é definido por:

$$\beta = \frac{dI}{dA d\Omega} \quad (2.10)$$

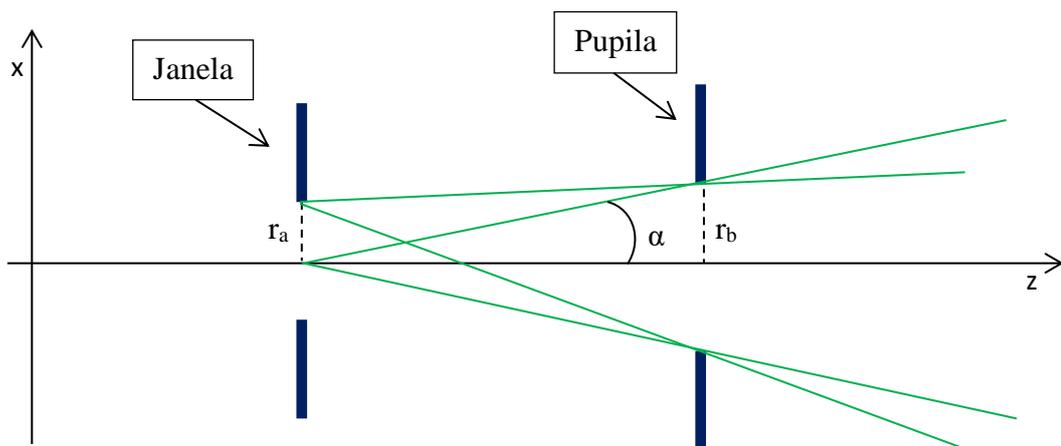


Figura 2.4: Representação de uma janela e pupila limitando o ângulo α .

Se a janela for uniformemente iluminada teremos,

$$\beta = \frac{I}{\pi^2 r_a^2 \alpha^2} \quad (2.11)$$

no qual, temos as variáveis r_a e α representados na figura anterior.

2.3.2 Lei de Snell

Similarmente ao que acontece com a luz ao passar de um meio de índice de refração n_1 para outro meio com índice de refração n_2 , no qual a luz muda a sua direção de propagação, as partículas carregadas também mudam sua direção de propagação quando passam de uma região de potencial V_1 para uma com potencial V_2 .

As partículas carregadas ao serem impelidas a interagirem com um campo elétrico $E_i = -qV_i$, podem ser continuamente aceleradas ou desaceleradas e seus caminhos desviados.

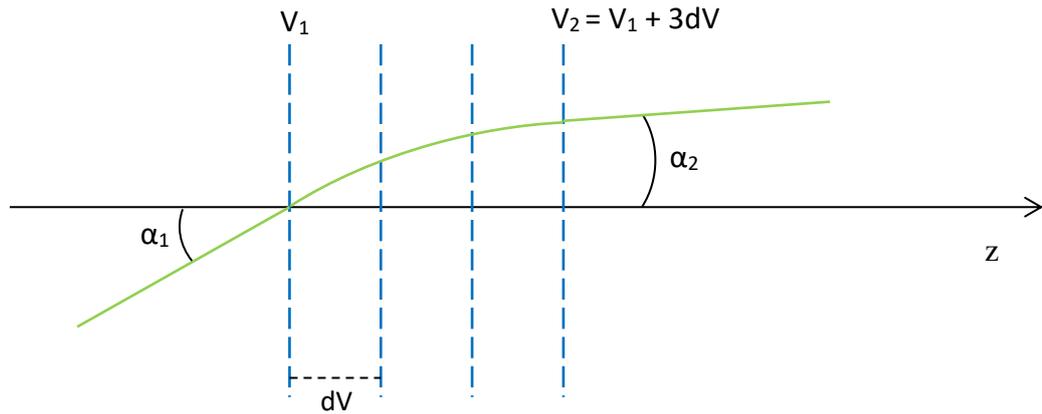


Figura 2.5: Refração de um feixe de partículas carregadas em uma região de diferença de potencial $V_2 - V_1$.

Pode-se mostrar que para uma partícula carregada que passe de uma região com potencial V_1 para outra com potencial V_2 temos o equivalente da Lei de Snell, como:

$$\sqrt{E_1} \sin \alpha_1 = \sqrt{E_2} \sin \alpha_2 \quad (2.12)$$

Portanto, pelo mesmo princípio, do qual podemos construir lentes refratárias para a luz, podemos para um feixe de partículas carregadas, com a vantagem de se poder controlar o equivalente ao índice de refração \sqrt{E} .

2.3.3 Lei de Helmholtz-Lagrange

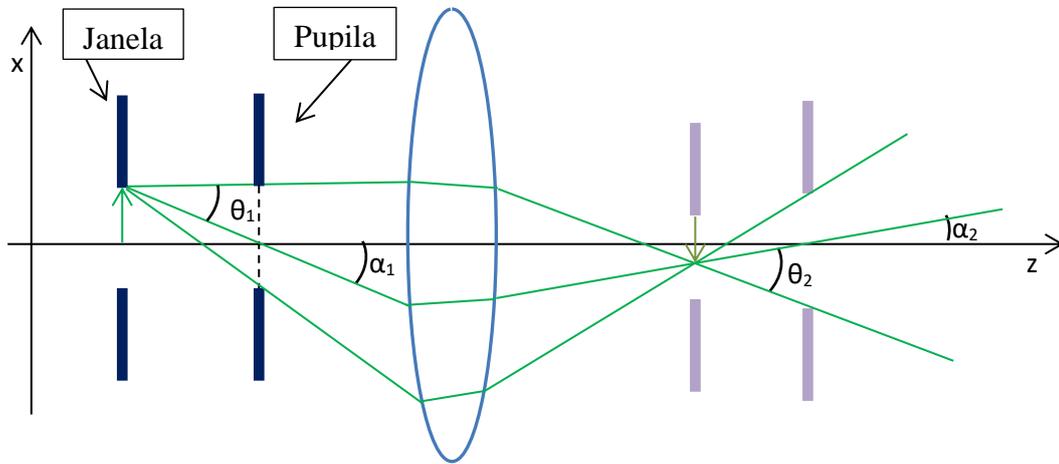


Figura 2.6: Relação entre imagem, ângulo pincel e ângulo do feixe.

Observamos agora a figura 2.6, onde temos um objeto localizado em (z_1, x_1) e sua respectiva imagem em (z_2, x_2) . A pupila limita o feixe e forma um cone de meio ângulo θ_1 e o ângulo α_1 é referente ao ângulo formado pelo raio central e o eixo z. Os respectivos ângulo θ_2 e o ângulo α_2 estão relacionados com a imagem do objeto e a imagem da pupila, indicados na figura. Para o limite da ótica paraxial ou Gaussiana, onde os ângulos θ e α são considerados pequenos, para o qual $\tan \theta \approx \theta$, pode ser demonstrado, como em R.F.C. Neves (2011), a Lei de Helmholtz-Lagrange:

$$\sqrt{E_1} x_1^2 \theta_1^2 = \sqrt{E_2} x_2^2 \theta_2^2 \quad (2.13)$$

2.3.4 Aberrações

No caminho dos feixes de elétrons acontecem sempre efeitos que podem distorcer seu comportamento. As aberrações nos feixes podem ser por efeitos de carga espacial, aberrações geométricas e aberração cromática.

Carga Espacial

Como o feixe é contido por vários elétrons estes podem interagir entre si gerando uma repulsão. A repulsão entre elétrons nos dá um limite para a densidade de corrente em um dado volume causando uma dificuldade em colimar e focar o feixe de elétrons em um ponto. Este efeito se torna cada vez mais apreciável quando temos feixes de elétrons de baixas energias como o referido neste trabalho.

Aberrações Geométricas

Este tipo de aberração acontece quando a condição de feixes paraxiais não é satisfeita, ou seja, o ângulo θ do feixe com o feixe central não é suficientemente pequeno, tal que, $\sin \theta \approx \tan \theta \approx \theta$. Este tipo de aberração causam focos secundários em relação ao primeiro e dificultam as condições de focalização do feixe.

Aberração Cromática

Este se dá devido à dispersão natural em energia do feixe de elétrons e permanece por todo o sistema. Mecanismos de Monocromatização, como os Seletores de Energias são utilizados para diminuir esta dispersão. Tal dispersão compromete as principais características dos Espectrômetros, como a colimação, foco e resolução em energia dos espectros.

2.3.5 Seletor de Energia dos Elétrons

Existem vários tipos de seletores de energia de partículas carregadas, a saber, Seletor de Placas Paralelas, Espelhos Cilíndricos, Cilíndrico Dispersivo 127° (SCD 127°), Campo Retardador, de Simetria Esférica Dispersivo. O seletor de energia dos elétrons utilizado no EEE é o do tipo SCD 127° devido a facilidade de construção e alta transmitância.

O princípio de funcionamento do SCD 127° baseia-se na dispersão espacial em função da energia, pela aplicação de uma diferença de potencial entre duas cascas semi-cilíndricas concêntricas de 127° , como mostrado na figura 2.7. A dispersão, então, pode ocorrer tanto no plano de transmissão do feixe (xy), como no plano perpendicular a este (yz).

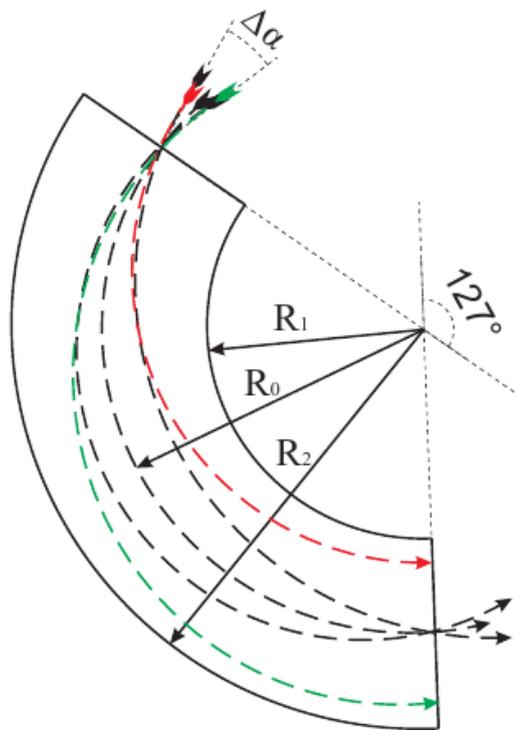


Figura 2.7: Dispersão espacial em função da energia do feixe de partículas carregadas.

Ao passar pela fenda de entrada, o feixe de elétrons com uma distribuição de energias centrada em E_0 e com aberturas angulares $\Delta\alpha$ e $\Delta\beta$, é submetido a uma diferença de potencial entre as cascas semi-cilíndricas de raios R_1 e R_2 , interna e externa respectivamente, sofrendo uma dispersão espacial. O feixe de elétrons viaja, então, através destas cascas semicilíndricas e tem uma posição de refocalização a um ângulo de 127° , descritas em Ibach H (1991) e Tian R(1995). O poder de resolução, definido pela diferença de velocidades dos elétrons transmitidos através do seletor, pode ser encontrado usando as equações das trajetórias dos elétrons no interior do campo radial gerado pelas cascas semicilíndricas.

Se considerarmos uma partícula de carga $-e$, massa m e Energia E_0 , energia de passagem, entrando no seletor com uma coordenada radial R_0 e fazendo um ângulo α com a linha tangente ao círculo formado pelo raio R_0 , a solução da equação diferencial, a seguir, em coordenadas cilíndricas nos dá a trajetória da partícula no plano de dispersão xy :

$$\frac{d^2u}{d\alpha^2} + u = \frac{c^2}{u} \quad (2.14)$$

No qual, $R_0 = \frac{R_2+R_1}{2}$; $u = \frac{R}{R_0}$; $c^2 = \frac{1}{E \cos^2 \alpha}$;

Usando as seguintes condições iniciais,

$$\alpha = 0; \quad u = 1 \quad \text{e} \quad \frac{du}{d\phi} = -\tan \alpha.$$

Resolvendo a equação diferencial anterior por aproximações sucessivas, como em Ibach H (1991), para duas trajetórias distintas, uma com ângulo de entrada no seletor de $+\alpha$ e a outra com $-\alpha$, e com mesma energia de passagem E_0 encontraremos:

$$u_1 = c + (1 - c) \cos \sqrt{2}\phi - \frac{(\tan \alpha \sin \sqrt{2}\phi)}{\sqrt{2}} \quad (2.15)$$

$$u_2 = c + (1 - c) \cos \sqrt{2}\phi + \frac{(\tan \alpha \sin \sqrt{2}\phi)}{\sqrt{2}} \quad (2.16)$$

Fazendo $u_1 = u_2$ encontraremos o ponto de entrecruzamento das partículas que entraram no seletor,

$$\begin{aligned} c + (1 - c) \cos \sqrt{2}\phi - \frac{(\tan \alpha \sin \sqrt{2}\phi)}{\sqrt{2}} \\ = c + (1 - c) \cos \sqrt{2}\phi + \frac{(\tan \alpha \sin \sqrt{2}\phi)}{\sqrt{2}}. \end{aligned} \quad (2.17)$$

Esta relação nos dá,

$$\sin \sqrt{2}\phi = 0 \quad (2.18)$$

E com isso temos um ponto de refocalização em $\sqrt{2}\phi = \pi$,

$$\phi = 127^{\circ}27' \quad (2.19)$$

Por esta condição damos o nome de *Seletor Cilíndrico Dispersivo 127° (SCD-127°)*.

A resolução em energia ΔE , dada pela largura a meia altura da distribuição de energia do feixe de partículas carregadas transmitida através das cascas semi-cilíndricas passando pelas fendas de entrada e saída do seletor, será conforme a equação:

$$\frac{\Delta E}{E_0} = \frac{w}{R_0} + \frac{2}{3}(\Delta\alpha)^2 + \frac{1}{2}(\Delta\beta)^2 \quad (2.20)$$

no qual, w é o diâmetro das fendas de entrada e saída do analisador; E_0 é a energia de passagem; $\Delta\alpha$ é ângulo de abertura do feixe no plano de dispersão; $\Delta\beta$ é o ângulo de abertura do feixe no plano perpendicular ao da dispersão e R_0 é a média dos raios R_1 e R_2 das cascas interna e externa do SCD-127°, respectivamente. Portanto, somente elétrons com energia de passagem $E_0 \pm \frac{\Delta E}{2}$ bem definida conseguem passar através da fenda de saída.

Esta seleção deve ser feita através da escolha dos potenciais aplicados às cascas semi-cilíndricas, mostradas na figura 2.7, que geram os desvios necessários na trajetória do feixe de elétrons. Aqueles elétrons com energia inferior a E_0 colidem com o cilindro interno do seletor e os com energias maiores que E_0 se chocam com sua casca externa. Se $V = E_0/q$ é o potencial aplicado à fenda de entrada do analisador, com E_0 sendo a energia de passagem requerida e q o módulo da carga da partícula, então os potenciais aplicados nas placas interna e externa, V_{interior} e V_{exterior} respectivamente, utilizados para selecionar uma dada energia de passagem E_0 são:

$$V_{\text{exterior}} = V \left(1 - 2 \ln \frac{R_2}{R_0} \right) \quad (2.21)$$

$$V_{\text{interior}} = V \left(1 - 2 \ln \frac{R_1}{R_0} \right) \quad (2.22)$$

Onde V_{interior} é o potencial aplicado à placa interna do analisador, V_{exterior} é o potencial aplicado à placa externa do analisador, $V = \frac{E_0}{e}$ é o potencial aplicado à fenda de entrada do analisador, com E_0 sendo a energia de passagem requerida e “ e ” o módulo da carga do elétron, R_1 raio da placa interna do analisador, R_2 raio da placa externa do analisador, R_0 raio médio do analisador.

Com isso, através da variação dos potenciais V_{interior} e V_{exterior} conjuntamente e de acordo com as equações 2.21 e 2.22 podemos selecionar a energia dos elétrons que atravessam o SCD-127°, de acordo com

$$E_0 = \frac{e(V_{\text{exterior}} - V_{\text{interior}})}{2 \ln \frac{R_2}{R_1}} \quad (2.23)$$

A equação anterior é importante, portanto, pois por meio da geometria do sistema, representados por R_1 e R_2 , e os potenciais aplicados as placas cilíndricas, interna e externa, do seletor é possível selecionar a energia E_0 dos elétrons.

Capítulo 3

Aspectos Experimentais

3.1 Introdução

O objetivo final do presente trabalho é produzir espectros de perda de energia de elétrons de baixas energias produzidos pelas colisões com átomos e moléculas. Estes espectros são de grande importância no estudo da estrutura de átomos e moléculas, bem como para a elucidação do processo de colisão. Com este propósito construímos no Laboratório de Física Atômica e Molecular (LEAM) da UFJF, um espectrômetro de perda de energia de elétrons de baixa energia que está mostrado na figura 3.1 e será descrito em detalhes ao longo deste capítulo, incluindo seus elementos e técnicas utilizadas.

No presente espectrômetro, bem como em várias outras técnicas por nós implementadas no LEAM, é de vital importância que o arranjo experimental apresente certas características, como alta sensibilidade e estabilidade dos aparelhos de aquisição de dados, alta resolução em energia do canhão de elétrons monocromatizado, alta resolução do analisador de energias de partículas carregadas e condições de vácuo limpo.

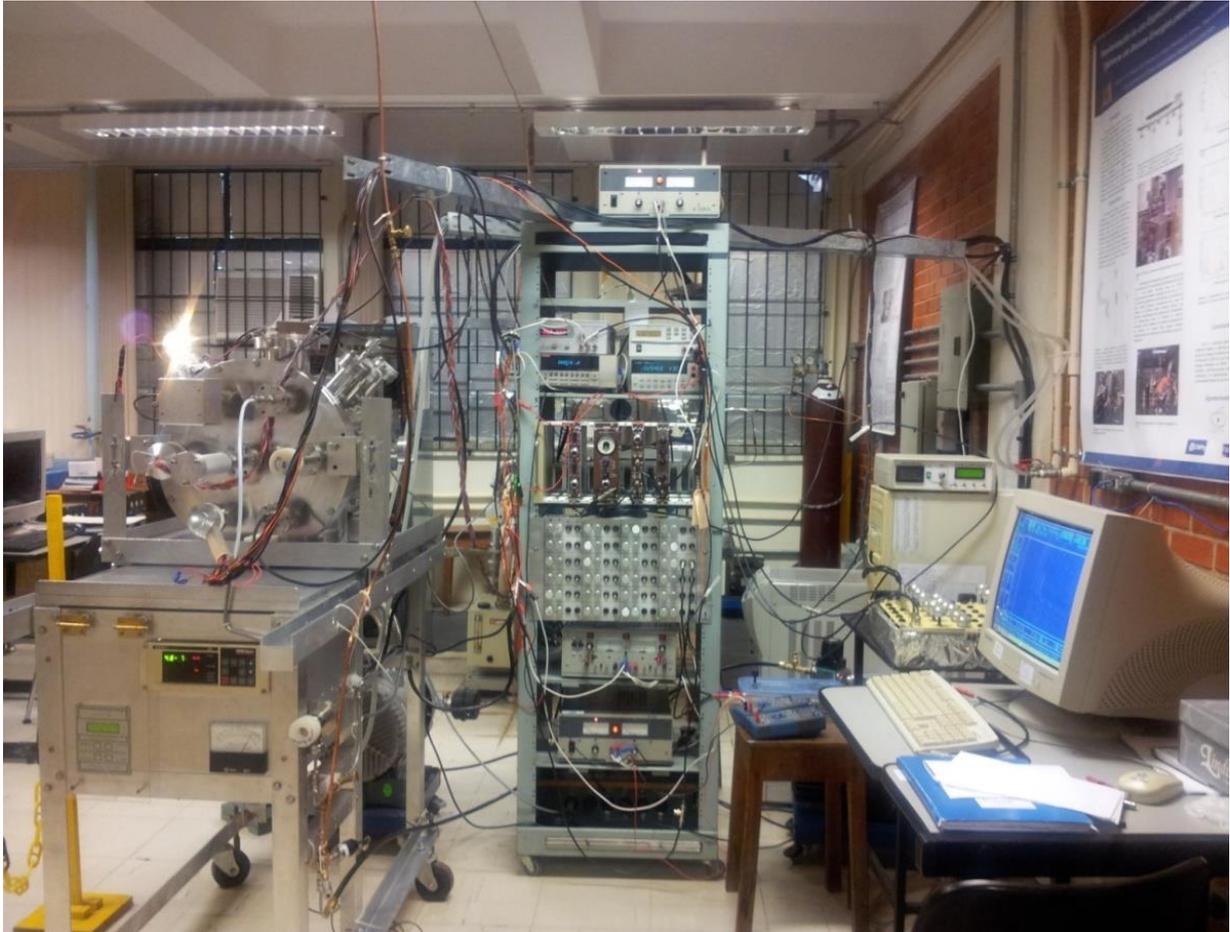


Figura 3.1: Espectrômetro de Perda de Energia dos Elétrons de Baixas Energias.

Para produção e detecção de feixes eletrônicos monocromatizados de baixa energia é necessário ainda que o arranjo experimental apresente características adicionais muito importantes, como blindagem ou cancelamento da ação de campos magnéticos e elétricos espúrios sobre a trajetória dos elétrons e eletrônica de controle do feixe de elétrons sensível e estável.

De um modo geral, o EPEE consiste de um canhão de elétrons monocromatizado, um sistema de admissão de amostras, um analisador de energia e um detector, todos inseridos em uma câmara de alto vácuo como pode ser visto na figura 3.1.

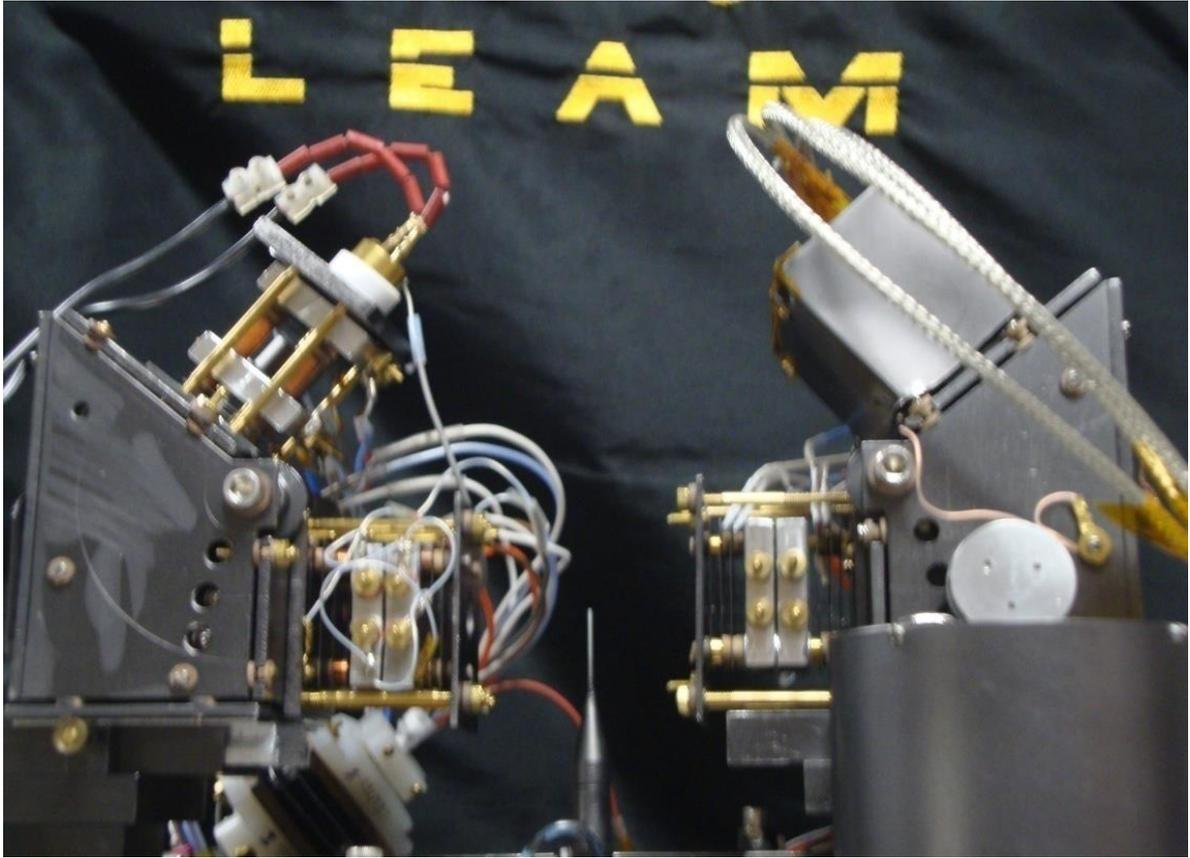


Figura 3.2: Elementos internos do EPEE.

Na construção do espectrômetro foram evitados materiais ferromagnéticos com o intuito de minimizar o máximo possível a ação de campos magnéticos na trajetória do feixe eletrônico, os quais podem distorcer a ação dos elementos do canhão de elétrons e analisador, comprometendo a eficiência do aparelho. No presente experimento aplicou-se a técnica de feixes cruzados como está mostrado nas figuras 3.2 e 3.3, em que o feixe eletrônico incide perpendicularmente sobre o feixe gasoso. Esta técnica, quando comparada aos experimentos de alvos estendidos, apresenta vantagens como: evitar o alargamento das linhas espectrais devido ao efeito Doppler (Hollas M. J., 2004), reduzir ao mínimo o volume de colisão e reduzir as colisões múltiplas.

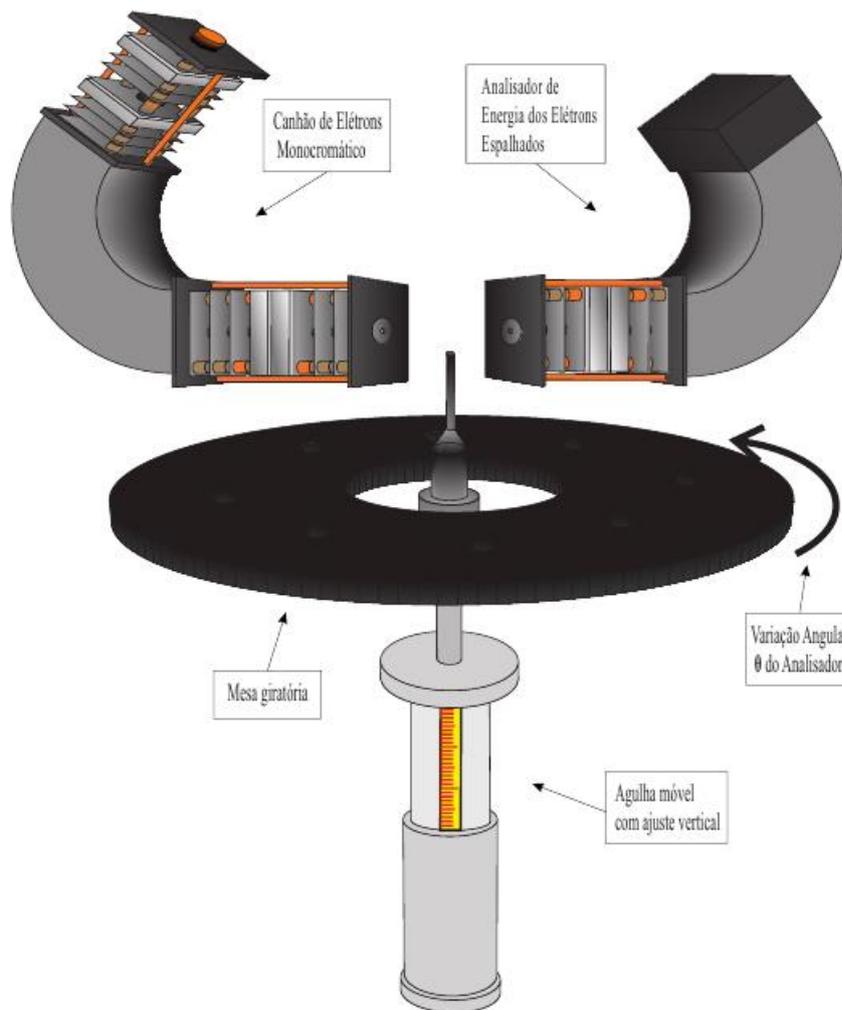


Figura 3.3: Desenho esquemático do EPEE, onde pode-se observar a aplicação a técnica de feixes cruzados.

3.2 Canhão de Elétrons Monocromatizado

O canhão de elétrons monocromatizado de baixa energia é constituído basicamente, por: um filamento de tungstênio, estágio de extração do feixe, lentes eletrostáticas desaceleradoras, um seletor de energia cilíndrico dispersivo 127° e lentes eletrostáticas aceleradoras, como mostram a figura 3.3. Os materiais condutores constituintes do canhão são de alumínio, cobre e molibdênio. E os isolantes são de teflon, capton e celeron.

O feixe de elétrons é produzido por um filamento de tungstênio, por emissão termiônica, através da passagem de uma corrente em torno de 2,3 A. Após a produção dos elétrons, estes são submetidos a um cátodo e posteriormente a um ânodo, que faz a

extração e aceleração do feixe até a energia de impacto desejada. Em seguida, o feixe passa por um conjunto de lentes eletrostáticas desaceleradoras, que definem seu estado de colimação, foco, e energia de passagem no seletor de energias. As condições de foco, colimação (as aberturas angulares, horizontal e vertical) e energia do feixe no estágio de monocromatização são muito importantes, uma vez que são estas variáveis que definem o poder de seleção em energia do monocromador. Os elétrons transmitidos pelo seletor passam por um conjunto de lentes eletrostáticas que reaceleram o feixe até a energia de impacto desejada, na região de colisão.

Os elementos do canhão e seu estágio de monocromatização são conectados a um circuito eletrônico de controle que foi construído durante a execução deste projeto, mostrado na figura 3.4. Este circuito consiste de vinte e quatro conjuntos de pequenos circuitos que fornecem os potenciais desejados aos elementos do canhão e permitem também realizar a leitura de intensidade de corrente do feixe que incide sobre cada elemento. Na construção do circuito foram utilizados potenciômetros de $1M\Omega$ lineares para o ajuste grosso dos potenciais e potenciômetros de $1K\Omega$ lineares multivoltas, para o ajuste fino. Todos os fios utilizados na montagem do circuito de controle foram cabos blindados para uma maior estabilidade deste, soldados com solda de menor teor de chumbo.

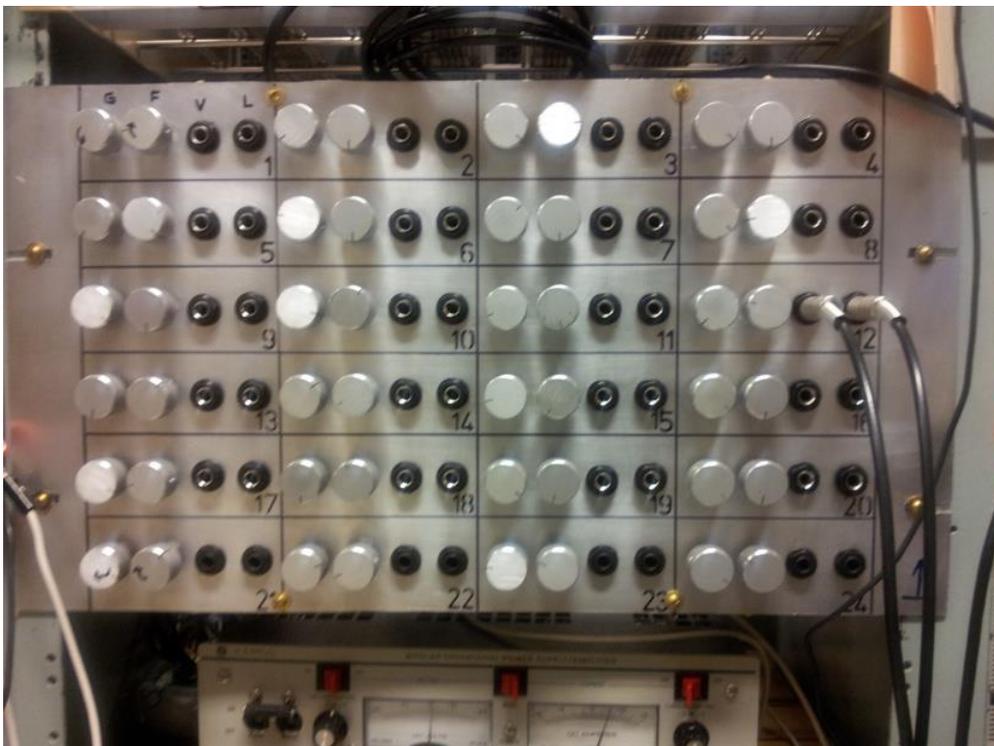


Figura 3.4 – Circuito eletrônico de Controle do Canhão de Elétrons.

Na figura 3.5 são apresentadas duas curvas da eficiência do canhão. Os pontos em azul se referem à primeira versão do canhão e em vermelho, a versão atual, onde foram otimizados diversos parâmetros para aumentar sua eficiência. Foi realizada a troca de diferentes elementos eletrônicos do circuito, visando conseguir maior estabilidade no feixe; foi modificado o projeto do canhão visando melhorar a blindagem das regiões onde os elétrons eram, mesmo que minimamente, expostos a isolantes ou campos eletrostáticos indesejáveis; melhorado o alinhamento das lentes e deflexões do canhão, o que nos permitiu aumentar substancialmente sua eficiência. Pode-se observar também que para baixas energias esse ganho foi significativo.

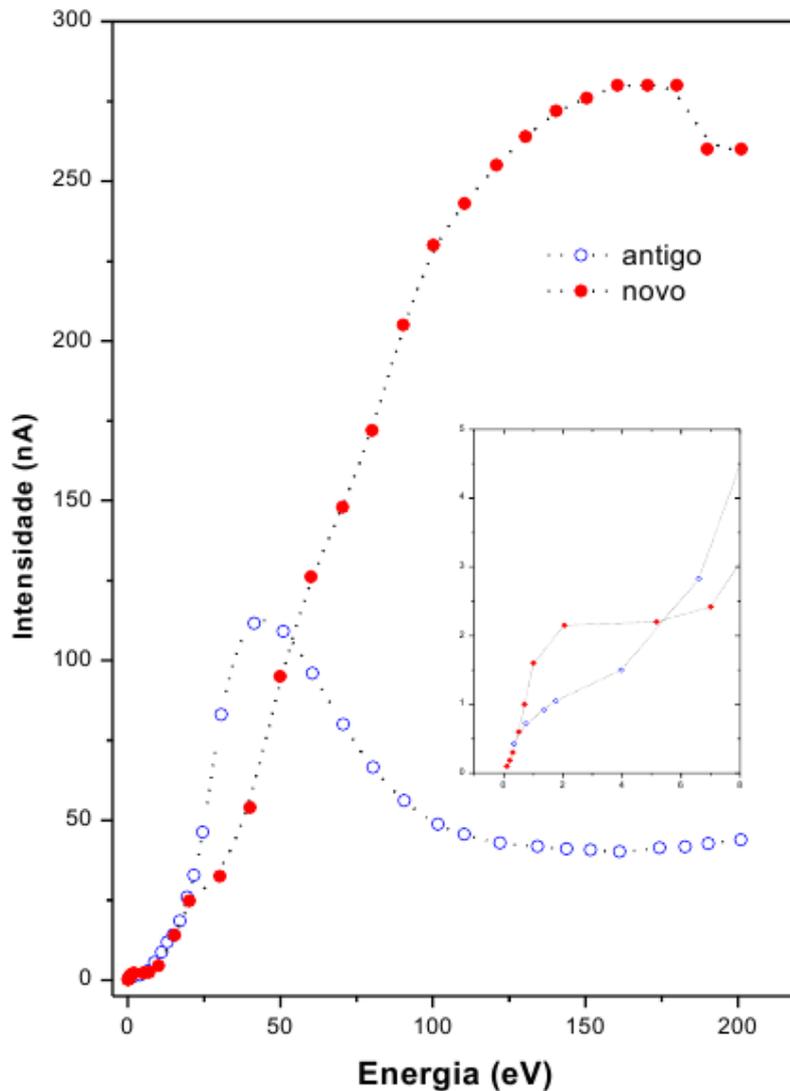


Figura 3.5: Eficiência do Canhão na sua primeira versão e após sua otimização como está discutido no texto.

3.2.1 Seletor Cilíndrico Dispersivo 127⁰.

O princípio do SCD-127⁰ baseia-se na dispersão espacial em função da energia, pela aplicação de uma diferença de potencial entre duas cascas semi-cilíndricas concêntricas de 127⁰, de raio interno R_1 de 11,0 mm e externo R_2 de 45,5 mm e fenda de entrada e saída w de 0,8 mm como mostra a figura 2.7. As fendas de entrada e de saída do seletor são feitas em molibdênio e as cascas semi-cilíndricas, onde se forma o campo radial dispersivo, são constituídas de alumínio e revestidas por grafite aerossol Aerodag, para minimizar a emissão de elétrons secundários e homogeneizar as superfícies equipotenciais.

A eficiência do analisador depende de sua capacidade de transmitir o feixe selecionado, e também de sua resolução relativa definida por $\frac{\Delta E}{E_0}$, que representa sua capacidade de selecionar energia. Por sua vez, a resolução ΔE , depende tanto de sua geometria como das características do feixe eletrônico na sua fenda de entrada, características estas definidas pelo conjunto de lentes eletrostáticas anteriores a fenda de entrada do seletor de energias dos elétrons (energia de passagem do feixe E_0 e do seu estado de colimação que é representado pelos valores de $\Delta\alpha$ e $\Delta\beta$), equação 2.20. Somente elétrons com energia de passagem $E_0 \pm \frac{\Delta E}{2}$ bem definida conseguem passar através da fenda de saída.

Através da escolha dos potenciais aplicados nas cascas cilíndricas geramos desvios nas trajetórias dos feixes de elétrons, de maneira que somente aqueles com energias de passagem E_0 conseguem descrever a trajetória curvilínea, de forma a sair do outro lado pela fenda do seletor. Aqueles elétrons com energia inferior a E_0 colidem com o cilindro interno do seletor e os com energias maiores que E_0 se chocam com sua casca externa.

Como mencionado anteriormente, logo após atravessar o seletor SCD-127⁰, o feixe de elétrons agora monocromatizado, encontra um sistema de lentes eletrostáticas aceleradoras e placas defletoras que elevam a energia do feixe até o valor de impacto desejado, focalizando e colimando o feixe eletrônico na região de colisão com o feixe de gás. As lentes usadas são do tipo de fenda, com diâmetros de 1, 2, 5 e 6 mm, concêntricas, separadas por espaçadores de celeron que dão sustentação a estrutura do canhão.

3.3 Sistema de Admissão de Amostras

O sistema de admissão de amostras é composto por uma linha de gás externa a câmara de alto vácuo, mostrada na figura 3.6, que leva o gás em estudo até a região de colisão através de uma fonte de gás móvel localizada dentro da câmara. Este sistema só entra em uso após atingirmos condições de pressão dentro da câmara de alto vácuo da ordem de 2×10^{-7} Torr e após produzir um feixe de elétrons monocromatizado e estável.

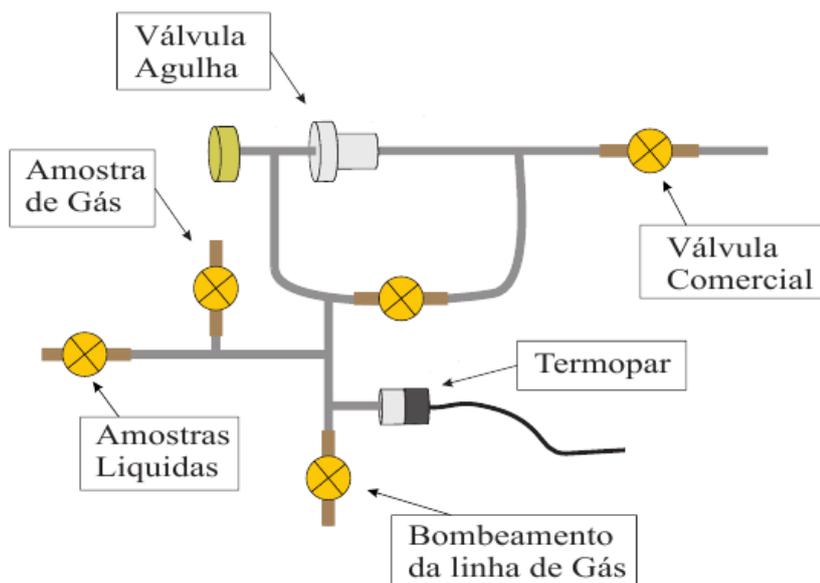


Figura 3.6: Linha externa a câmara de alto vácuo para produção do feixe gasoso das amostras estudadas.

A linha de gás externa, responsável por introduzir o gás na câmara, é formada por tubos de cobre, teflon e silicone de $\frac{1}{4}$ ' com conexões de gás apropriadas, uma válvula de precisão do tipo agulha, para o ajuste fino da pressão do gás dentro da câmara na região de colisão, quatro válvulas tipo abre/fecha, um medidor termopar para o monitoramento da pressão da linha, um manômetro ligado ao cilindro de amostras, uma bomba mecânica específica para o bombeamento a linha de gás. As amostras gasosas são introduzidas na câmara por efusão. Antes de introduzirmos o gás dentro da câmara é necessário realizar o bombeamento da linha de gás separadamente pela bomba mecânica dedicada e executar uma seqüência de três injeções pulsadas do gás em estudo na linha de gás, com o objetivo de eliminar qualquer tipo de molécula adsorvida nas paredes da linha e que possa comprometer a qualidade dos dados espectrais.

3.3.1 Agulha de Inserção de Amostras

A inserção de amostras na região de colisão é feita através de uma cânula de molibdênio com diâmetro de 0,5 mm e comprimento igual a 30 mm. Esta cânula é fixada em uma base de teflon que tem a função de isolá-la eletricamente da câmara de alto vácuo, para que seja possível fazer a leitura de um eventual espalhamento de elétrons pela cânula e também, possibilitar a aplicação de diferentes potenciais nesta.

Para o posicionamento do jato gasoso produzido pela cânula na região de colisão é empregado um manipulador de amostras como está esquematicamente mostrado na figura 3.8. O manipulador, projetado e construído na Oficina Mecânica do DF/UFJF durante a execução deste trabalho, possui um eixo móvel que conecta a agulha no interior da câmara ao exterior, podendo posicioná-la verticalmente em relação à região de colisão, com uma precisão de 0,5 mm. Este sistema é bastante útil para otimizar a interação do feixe eletrônico com o feixe gasoso, dado que pode-se maximizar foco e intensidade do feixe de elétrons na própria agulha, abaixando-a antes de realizarmos a inserção de amostras gasosas. Na realização do EPEE, a agulha é posicionada a 6 mm da região de colisão dos elétrons com o feixe gasoso para que se possa trabalhar com um feixe gasoso colimado, evitando entretanto o espalhamento de elétrons pela agulha.

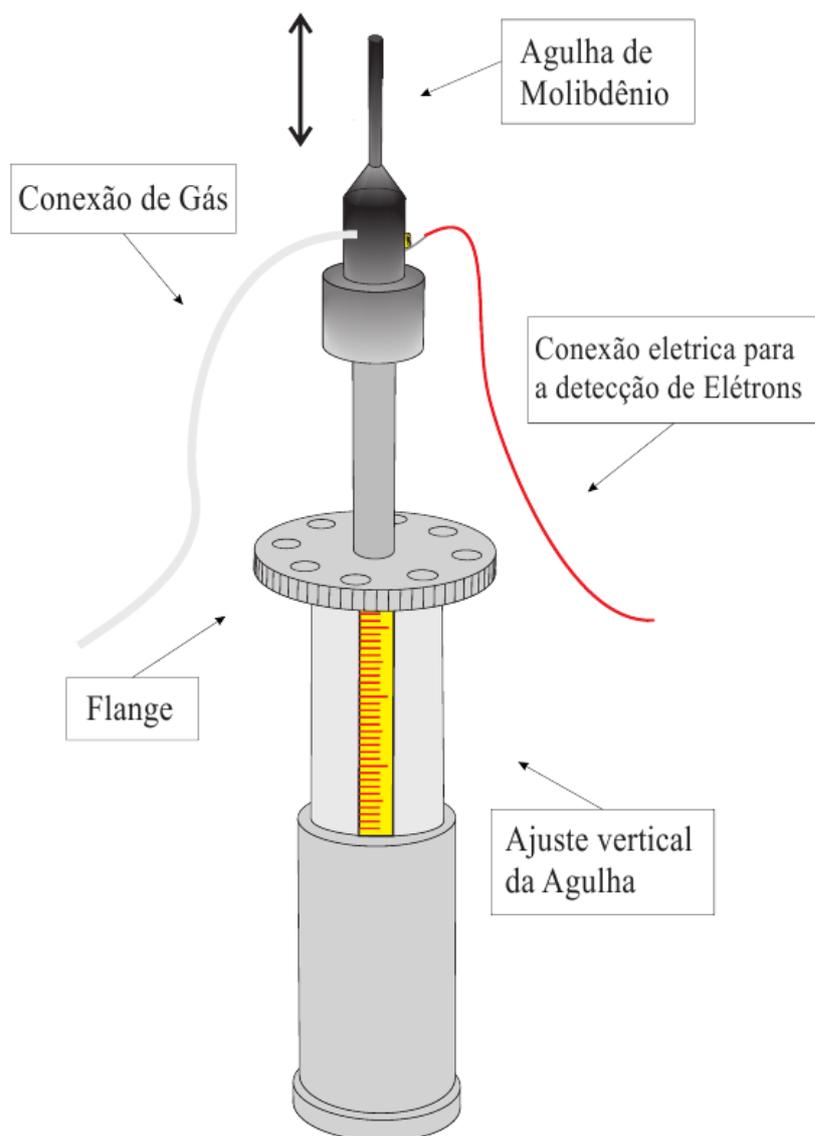


Figura 3.7: Agulha de inserção de amostras na região de colisão com sistema de ajuste vertical da posição.

3.4 Analisador de Energias dos Elétrons

Após a colisão dos elétrons com o feixe gasoso, os elétrons espalhados podem ser coletados por um analisador de energias localizado a um ângulo θ com relação à direção do feixe primário produzido pelo canhão. O analisador é fixado em uma mesa giratória que é movimentada através de um sistema de engrenagens ligado a um eixo que se estende do interior para o meio externo a câmara de alto vácuo, como é mostrado na figura 3.8.

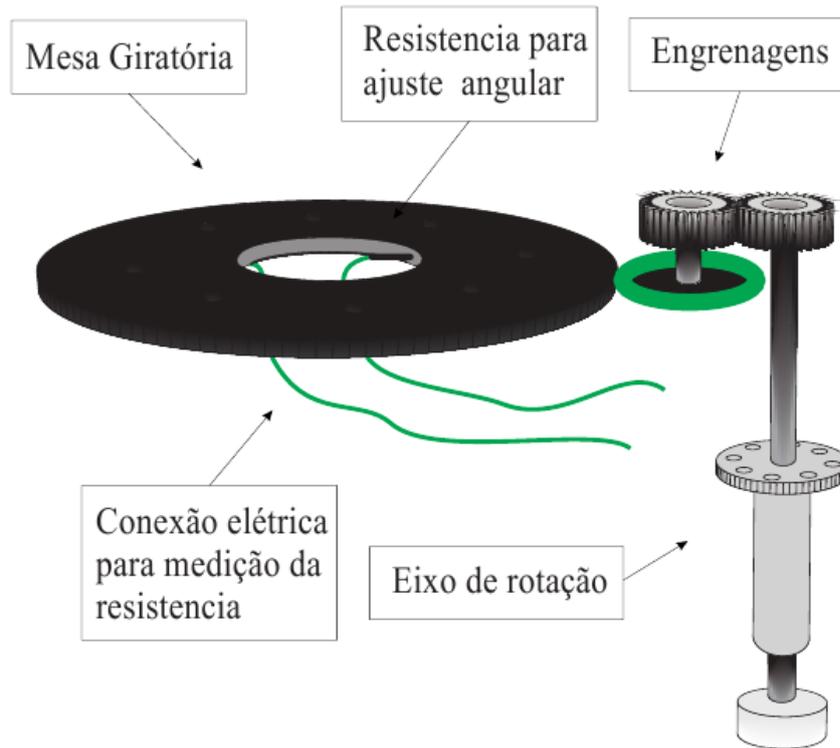


Figura 3.8: Mesa giratória

A mudança angular é monitorada com a câmara fechada, através da medida de uma resistência fixada no orifício central interno da mesa giratória, como pode ser visto na figura 3.9. Na tabela 3.1 tem-se a relação do valor da resistência medida e a correspondente posição do ângulo de espalhamento dos elétrons coletados pelo analisador.

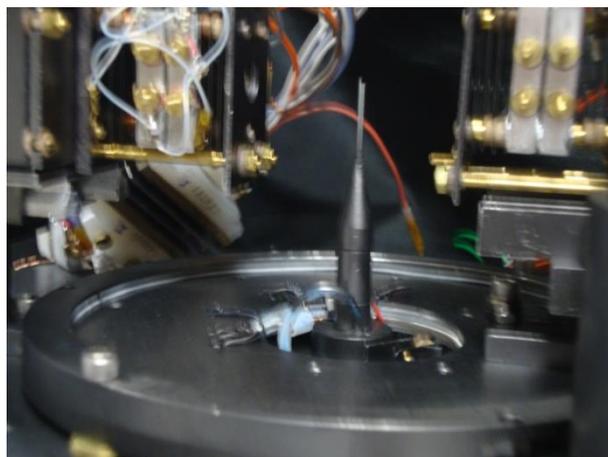


Figura 3.9: Mesa giratória para varredura angular dos elétrons espalhados.

Tabela 3.1: Relação da resistência medida com o posicionamento angular do analisador.

Resistência (Ohm)	Ângulo (graus)
46,2	0
45,3	5
44,1	10
42,9	15
41,9	20
40,0	30
37,5	40
35,2	50
33,0	60

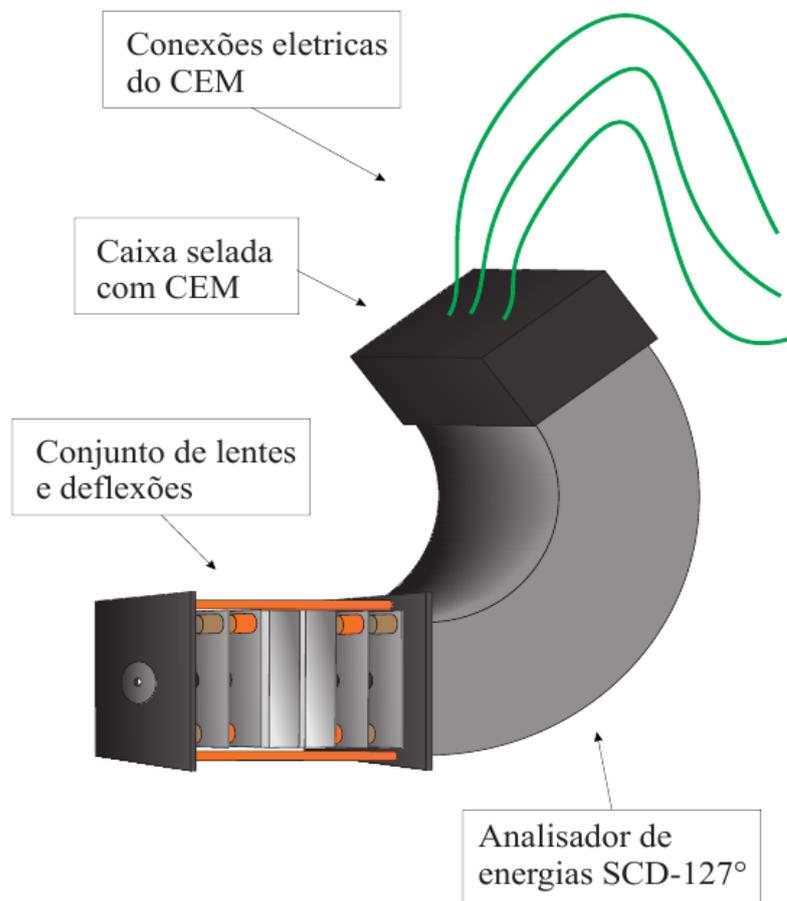


Figura 3.10: Analisador de Energia dos Elétrons SCD-127°.

O princípio de funcionamento do analisador de energia é muito semelhante à monocromatização do feixe aplicada no canhão de elétrons. O analisador de energias

contém um conjunto de lentes eletrostáticas e deflexões, um analisador cilíndrico dispersivo 127° , SCD- 127° , e um multiplicador de elétrons de um canal – channel electron multiplier (CEM) localizado após o SCD- 127° . Os potenciais aplicados aos elementos do analisador de energia são controlados por um circuito eletrônico de controle, conforme está mostrado na figura 3.10.

Todo o seletor de energias SCD- 127° foi recoberto com grafite aerodag, para que não houvesse emissão de elétrons secundários, e ainda, tomamos o cuidado de não utilizar materiais ferromagnéticos na elaboração deste, uma vez que esse tipo de material poderia interferir na trajetória dos elétrons.

3.5 Aquisição de Dados

Os elétrons produzidos no processo de colisão, depois de passarem pelo seletor de energias SCD- 127° são detectados por um CEM, um eficiente dispositivo de detecção de íons negativos e positivos, elétrons e fótons. Este detector em formato tubular, tem a capacidade de multiplicar partículas incidentes que colidem com a sua superfície, produzindo de 1 a 3 elétrons secundários em cada colisão que são acelerados por um potencial mais positivo aplicado na sua extremidade final. Os elétrons secundários assim produzidos são acelerados se chocando sucessivamente com a superfície mais a frente, conforme mostra a figura 3.11, criando uma avalanche de elétrons que são coletados por um ânodo no final do tubo, produzindo um sinal.

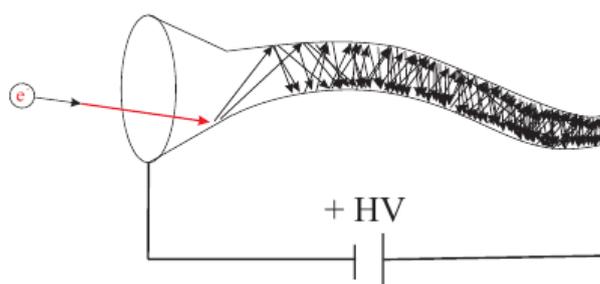


Figura 3.11: Princípio de funcionamento de um detector de elétrons tipo CEM.

O CEM utilizado em nosso experimento é o de modelo KBL5RS/90, o qual possui um funil de entrada de 5 mm e uma alta tensão de trabalho de 2.5 kV. O circuito coletor do sinal gerado pela detecção dos elétrons espalhados é mostrado na figura 3.12. Este circuito é montado externamente à câmara, em um flange próprio para aplicação de alta voltagem.

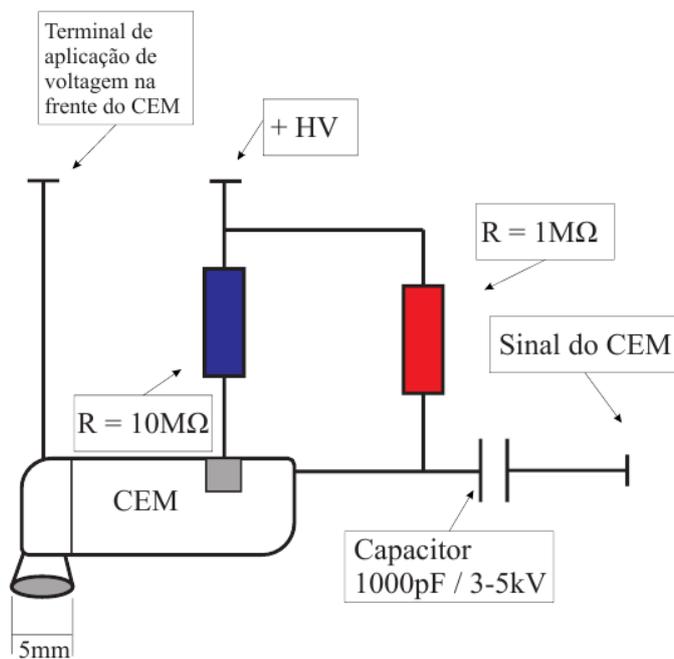


Figura 3.12: Circuito de detecção dos elétrons coletados pelo Sistema analisador.

Antes de realizarmos a aquisição de espectros é necessário produzir um feixe eletrônico com boas condições de foco, colimação e monocromatização para a energia de impacto a ser estudada. Para tal, utilizamos o circuito de controle do canhão para ajustar tais condições, como descrito anteriormente. A intensidade de corrente do feixe é monitorada através de um eletrômetro Keithley - modelo 602, maximizando-se inicialmente o valor da intensidade na região de colisão, utilizando a agulha adequadamente posicionada.

Após este estágio a agulha é reposicionada a uma distância de 6 mm da região de colisão. Com o analisador posicionado a um ângulo zero, alinhado com o canhão, é feita a sintonia do analisador para leitura dos elétrons espalhados com energia igual ao do feixe incidente. Feito isso o analisador é deslocado para o ângulo de interesse e é realizada a introdução da amostra gasosa o que é feito através de uma válvula agulha. A amostra é introduzida até que se obtenha valores de vácuo interno na câmara da ordem de 7×10^{-5} Torr, e é mantido constante durante todo o tempo de duração do experimento.

Para a aquisição dos espectros é feito uma varredura linear na tensão referência dos elementos do analisador de energias, sendo a velocidade de varredura e a faixa de energia controlada por um circuito rampa linear mostrado na figura 3.14, item (F). A parte frontal do CEM, figura 3.11, é conectada a uma fonte de alta tensão Agilent, no qual é

aplicada uma voltagem em torno de 20 V. O sinal gerado passa por um pré-amplificador (ORTEC-113), por um amplificador de sinais (ORTEC-474), um discriminador (ORTEC-584), sendo este último responsável pela eliminação de ruído do espectro como pode ser observado na Figura 3.13. O frequencímetro (ORTEC-661) é responsável pelo monitoramento do sinal gerado, fornecendo o número de elétrons que chega por segundo. O espectro é obtido varrendo-se continuamente e linearmente a energia do analisador de energias SCD-127° e o sinal gerado, isto é o espectro, é armazenado em um Multicanal MCS (Multi Channel Slater), mostrado na figura 3.15. É necessário realizar a varredura do analisador de energias inúmeras vezes, sendo esses dados adicionados e analisados, para obtenção de espectros, com alta razão do sinal/ruído.

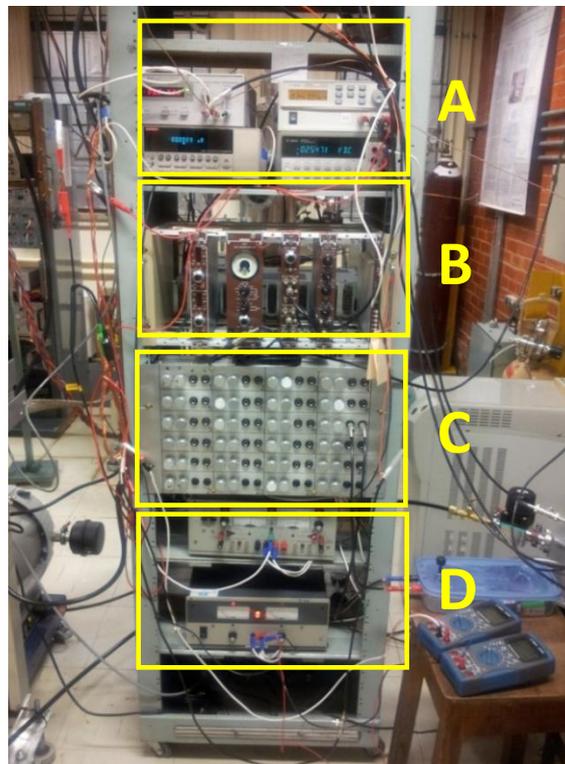


Figura 3.13: Eletrônica de alimentação do canhão (D) e analisador (A), controle do canhão de elétrons (C) e contagem de pulsos rápidos do sistema de detecção dos elétrons espalhados (B).

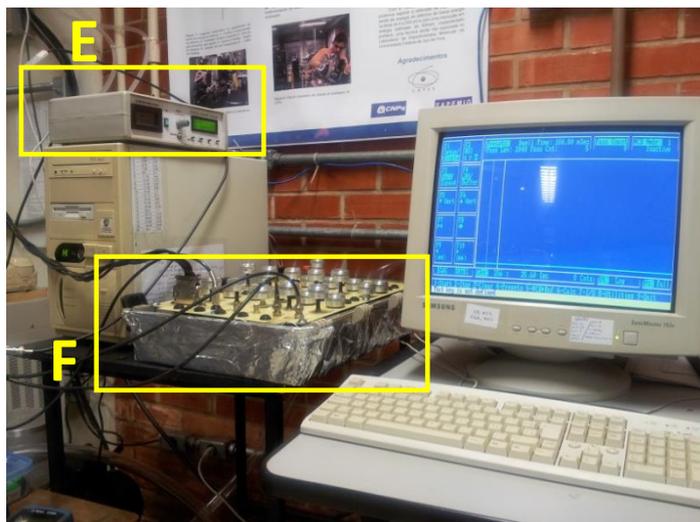


Figura 3.14: Eletrônica de controle do analisador de elétrons, circuito de controle das varreduras das energias dos elétrons espalhados e aquisição dos espectros de perda de energia de elétrons.

Na figura 3.15 é apresentado um diagrama esquemático na eletrônica de controle e aquisição de dados do EPEE.

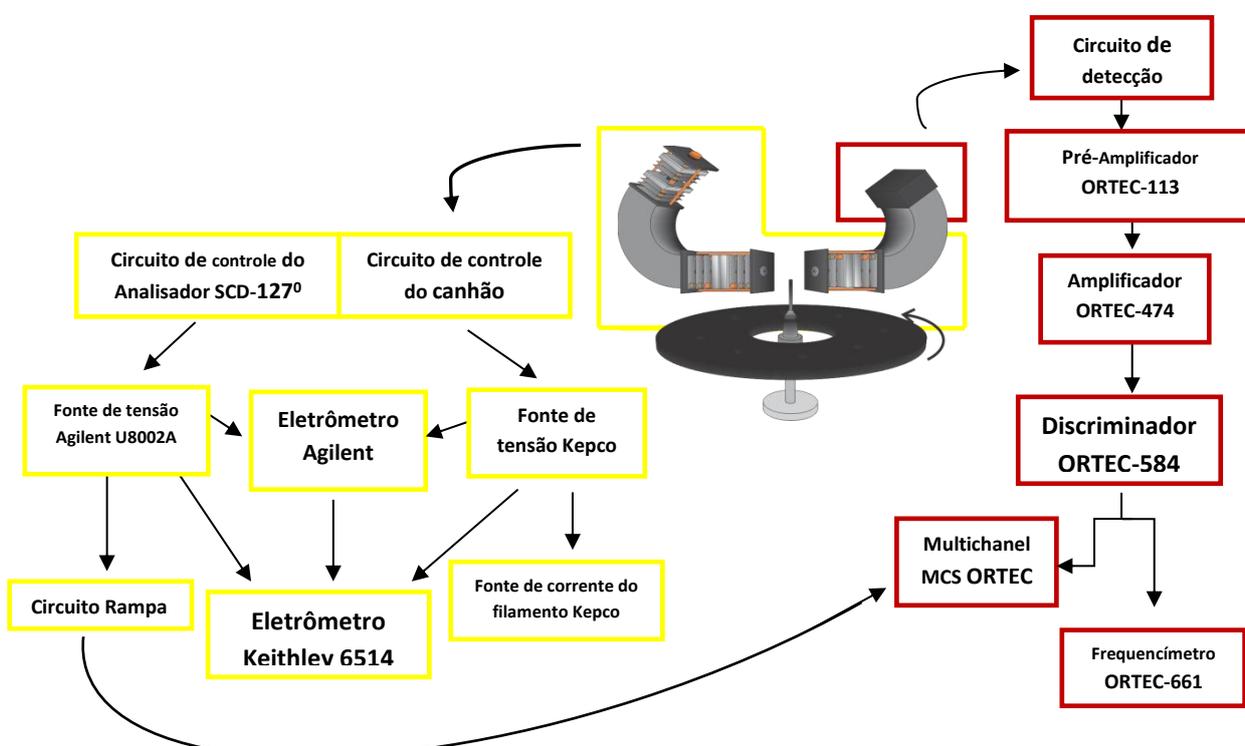


Figura 3.15: Diagrama esquemático da eletrônica de controle e aquisição de dados do EPEE.

3.6 Sistema de Vácuo

O espectrômetro foi instalado dentro de uma câmara de alto vácuo, com 43 cm de diâmetro na base e 46,5 cm de comprimento, confeccionada em aço inoxidável não magnético, fechada em uma de suas extremidades por um flange removível. Este flange sustenta o disco em que todos os elementos internos câmara de vácuo do espectrômetro estão instalados (figura 3.16). Este flange removível está equipado com 7 flanges CF40 onde se encontram a conexão de gás, o eixo de giro da mesa giratória, a agulha com movimento vertical, um flange para aplicação de HV, 2 “feedthroughs” através dos quais se faz a alimentação de voltagem e corrente dos elementos do canhão e do analisador, o contato da fonte de gás, monitoramento do feixe de elétrons e do circuito de controle e posicionamento angular do analisador de energias SCD-127°.



Figura 3.16: Espectrômetro de Perda de Energia de Elétrons, com uma fonte gasosa móvel.

A câmara, que é eletricamente aterrada, é revestida internamente por cinco camadas de μ -Metal para blindagem de campos magnéticos espúrios que podem perturbar a trajetória do feixe eletrônico, principalmente na região de baixas energias. Com esta

blindagem, o campo magnético residual na região dos analisadores e da região de colisão é em torno de 3m Gauss.

O sistema de bombeamento utilizado no espectrômetro, mostrado na figura 3.17, é composto por uma bomba mecânica de levitação magnética, a qual seu eixo de rotação gira sem uso de rolamentos o que a deixa livre de qualquer óleo lubrificante que possa vir a ser transferido para a câmara, e a conseqüente contaminação do sistema, e uma bomba turbo molecular VARIAN, com velocidade de bombeamento de 2000 l/s. Para o sistema de refrigeração da bomba turbo molecular, utiliza-se um circuito fechado de água destilada, que é resfriado por um Chiller MECALOR.

Para a medida da pressão em regime de pré-vácuo é utilizado um sensor do tipo termopar VARIAN. Quando a pressão no interior da câmara atinge valores da ordem de 1mTorr, a bomba turbo-molecular é acionada, para que se possa atingir níveis de pressão de alto vácuo (10^{-7} Torr), em aproximadamente 2 horas. Neste momento, a medida da pressão é feita, através de uma válvula de ionização tipo Bayard Alpert VARIAN. A pressão residual atingida pela câmara é cerca de 4×10^{-7} Torr.



Figura 3.17: Sistema de Vácuo do EPEE.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

O objetivo do presente capítulo é a apresentação dos resultados obtidos na implantação e caracterização de um Analisador Cilíndrico Dispersivo 127^o (ACD-127^o) no Espectrômetro de Perda de Energia de Elétrons de Baixas Energias que estamos implantando no Laboratório de Espectroscopia Atômica e Molecular da UFJF. A primeira etapa de implantação deste espectrômetro foi objeto da dissertação de Neves (2011), e envolveu o projeto e construção do canhão de elétrons monocromatizados, cobrindo a região de energia de 0.5 a 200 eV. Nesta segunda etapa, que envolve esta dissertação de mestrado, foram realizados diversos trabalhos para a instalação do EPEE, a saber: a otimização do circuito eletrônico do canhão de elétrons, implantação de um sistema analisador dispersivo 127^o, caracterização do analisador, movimento de rotação do analisador em torno do centro de colisão com leitura de seu posicionamento externo à câmara, sistema de injeção do feixe gasoso através de uma cânula de molibidênio isolada eletricamente com movimento vertical em relação ao disco onde estão instalados o canhão e analisador.

4.1 Otimização do Circuito eletrônico do Canhão Eletrônico

Após uma análise cuidadosa da primeira versão do circuito eletrônico do canhão de baixas energias, foi observada que era possível aumentar sua eficiência e estabilidade, condições estas imprescindíveis para o trabalho com feixes eletrônicos de baixas energias, uma vez que tal característica influencia diretamente nos aspectos de aberrações associadas ao feixe, como mencionado anteriormente no capítulo 2. Foi construído um novo circuito, utilizando componentes eletrônicos de melhor qualidade e mais sensíveis,

soldas com baixo teor de chumbo, cabos blindados em toda fiação do circuito, principalmente no cabo de alimentação que conecta o circuito à câmara de alto vácuo, que fornecem os potenciais desejados a cada elemento do canhão. Este circuito consiste essencialmente de um simples divisor de tensão em paralelo, com capacitores para minimizar ruídos introduzidos no sistema pela operação dos potenciômetros. Com estas modificações foi possível atingir uma notável melhora na estabilidade do canhão, tornando mais simples o processo de sintonia das voltagens de seus elementos. É fato que, este aumento na eficiência deve-se, além do circuito eletrônico, ao eficiente processo de sintonia das voltagens do EPEE, uma arte ou técnica que vem sendo refinada sistematicamente no LEAM.

A Figura 4.1 apresenta uma vista do circuito construído. São empregados para alimentação deste circuito, uma fonte de voltagem Kepco e baterias de 9 V para as deflexões. Uma fonte de corrente também Kepco é utilizada para alimentação de corrente do filamento que é tipicamente de 2,3 A.

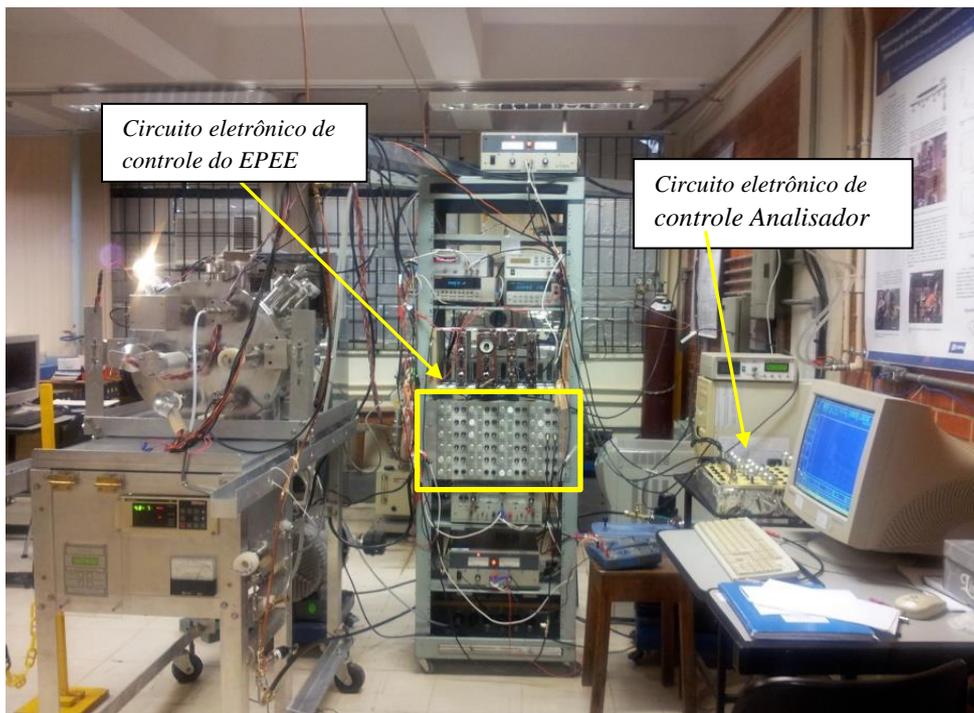


Figura 4.1: Vista panorâmica do Espectrômetro de Espalhamento de Elétrons.

Nas Figuras 4.2 e 4.3 são apresentadas as intensidades de corrente do canhão, sem a utilização do mecanismo de monocromatização do feixe, ACD 127⁰. Podemos observar

que obteve-se uma melhoria para todos os valores de intensidade na faixa de energia de 0,1–100 eV, e para as energias de 10 eV o aumento de corrente foi de 15 vezes, para 5 eV de 18 vezes e para 0,1 eV de 5,3 vezes. É a primeira vez no país que se produz feixes eletrônicos na região de energia menor que 100 eV. Ainda, a intensidade de corrente obtida para esta região de energia nos coloca entre os poucos grupos no mundo capaz de realizar medidas de impacto de elétrons para energias tão baixas.

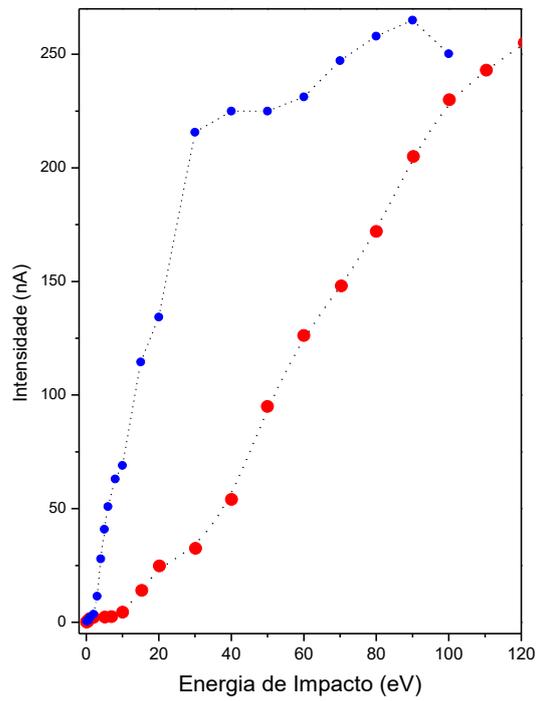


Figura 4.2: Intensidade de corrente produzida pelo canhão de elétrons não monocromatizado antes (vermelho) e após (azul) a utilização do novo circuito eletrônico construído neste trabalho.

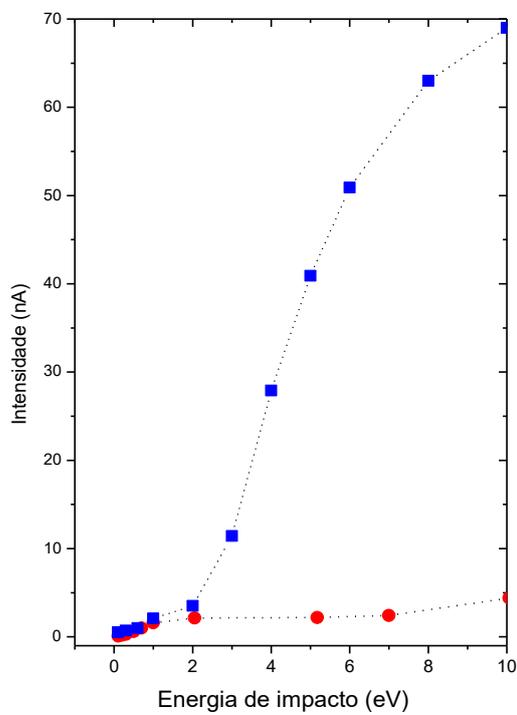


Figura 4.3: Comparação da eficiência do canhão para energias menores que 10 eV.

Acrescentando-se o estágio de monocromatização do feixe, a intensidade do feixe eletrônico cai consideravelmente. Na figura 4.4 está apresentado a intensidade de corrente obtida para o canhão monocromatizado. Verificou-se que na região em torno de 3 eV a eficiência do canhão aumenta, o que atribuímos as características do projeto deste canhão que foi elaborado para ter maior eficiência nesta faixa de energia.

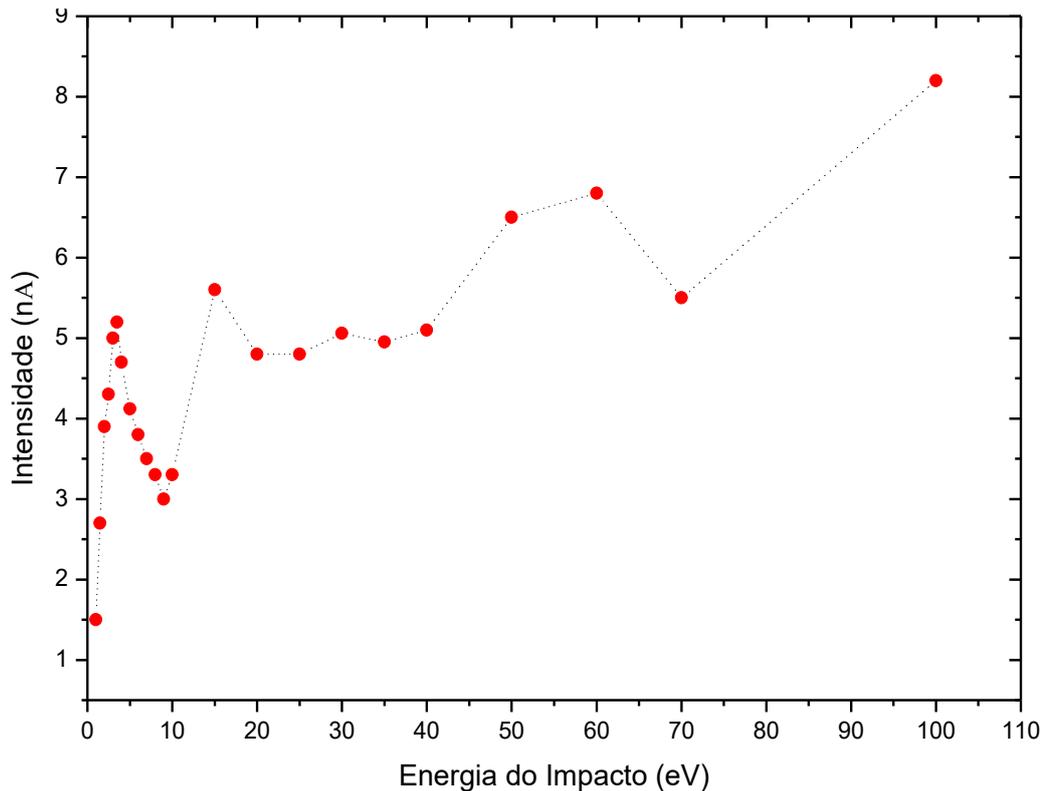


Figura 4.4: Corrente do feixe eletrônico monocromatizado produzido pelo canhão do EPEE que está sendo implantado no LEAM.

De um modo geral observa-se que as correntes obtidas na região de colisão com o feixe gasoso é acima de 1,5 nA, valor suficientemente alto para a aquisição de espectros de perda de energia, e portanto, a obtenção de valores de seção de choque elásticas e inelásticas. Outro ponto importante a ser observado é a queda da intensidade do feixe aplicando-se o estágio de monocromatização. Esta se dá com o aumento de energia, o que pode ser justificado pela lei de Helmholtz e Lagrange (equação 2.112) que preconiza que o aumento da taxa de desaceleração do feixe implica no aumento da dispersão angular do feixe.

4.2 Análise da energia do canhão de elétrons com o Analisador Cilindrico Dispersivo 127⁰

Com o objetivo de avaliar o desempenho do analisador ACD-127⁰ realizamos medidas de resolução do sistema Canhão-Analisador, que consiste na resolução do EPEE. Estas medidas foram realizadas com o analisador posicionado em ângulo zero, com relação à direção do feixe incidente de tal forma que se pudesse realizar a sintonia das voltagens de seus elementos. A sintonia é realizada tal que o feixe de elétrons produzido pelo canhão passa pela primeira lente desaceleradora que o focaliza em um fenda de 1mm. Esta fenda tem o objetivo de excluir do feixe elétrons com trajetórias que não obedecem a Ótica Gaussiana, levando a aberrações geométricas. O feixe transmitido passa então pela segunda lente eletrostática que desacelera o feixe até a energia de passagem do ACD-127⁰ e o focaliza em sua fenda de entrada. O feixe é então analisado e somente aqueles elétrons com a energia igual a do feixe incidente, que foram desacelerados até a energia de passagem, definida pela sintonia, são transmitidos pela sua fenda de saída, sendo coletados pelo cone de entrada do detector CEM. A leitura da intensidade de corrente dos elétrons coletados é feito por um eletrômetro Kethley modelo 6514. Foram produzidos e analisado feixes com energias na região de 10 a 32 eV, com intensidades em torno de 4 nA na região de colisão. Na figura 4.5 é apresentado o gráfico das intensidades medidas em função das energias e na Tabela 4.3, os valores registrados no cone de entrada do CEM, para a região de energia de 10 a 32 eV.

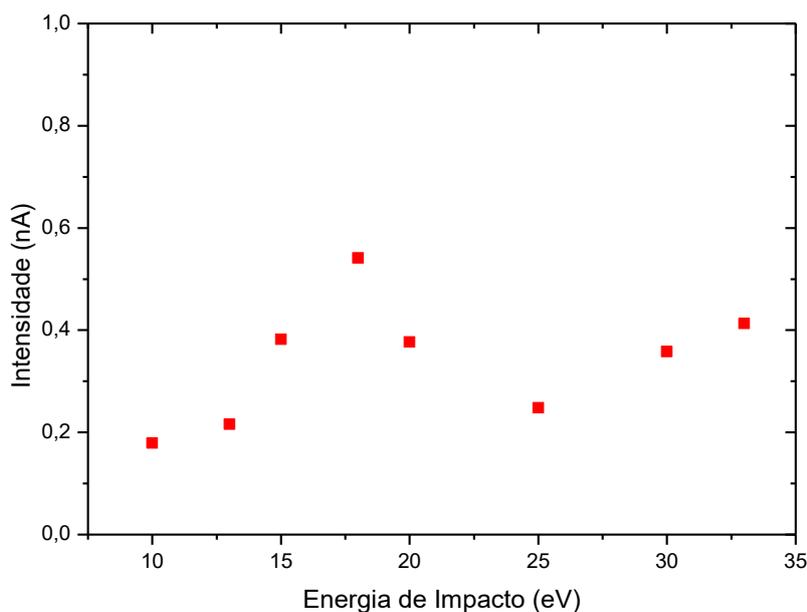


Figura 4.5. Corrente eletrônica observada no cone de entrada do CEM.

Tabela 4.1: Intensidade de corrente observadas no cone de entrada do CEM.

E_i(eV)	I (nA)
10	0,179
13	0,216
15	0,382
18	0,541
20	0,377
25	0,248
30	0,358
33	0,413

O seletor de elétrons utilizado em nosso analisador possui fendas de entrada e saída do feixe de Molibdênio com 0,8 mm de diâmetro e raio interno e externo das cascas cilíndricas iguais a $R_1=11,0$ mm e $R_2= 41,5$ mm, respectivamente. Considerando que as dimensões de nosso seletor aplicadas à equação 3.1, para um feixe ideal, com abertura angulares $\Delta\alpha$ e $\Delta\beta$ iguais a zero, tem-se que o poder de resolução máximo possível é igual a 0,03. A tabela 4.2 apresenta a resolução do analisador esperada em condições ideais para a energia de passagem de 10 eV e os potenciais aplicados nas cascas interna e externa.

Tabela 4.2.- Resolução máxima ΔE esperada do seletor em função da energia de passagem E_0 e voltagens aplicadas nas cascas cilíndricas.

E₀(eV)	V_{ext}(V)	V_{int}(V)	ΔE(meV)
10	0,839	27,395	300

A resolução ΔE do EPEE, ou seja, do sistema Canhão-Analisador dada pela largura a meia altura ((FWHM-*Full width at half maximum*)) da distribuição de energia do feixe transmitido pelo sistema é dada pela convolução das resoluções do canhão e a resolução do analisador, descrita por:

$$\Delta E_{EPEE} = \sqrt{(\Delta E_{Canhão})^2 + (\Delta E_{Analisador})^2}, \quad (4.1)$$

Para obtermos ΔE_{EPEE} o procedimento adotado foi a variação do potencial de referência do circuito de alimentação do analisador, medindo-se a intensidade de corrente no cone do CEM. Da distribuição gerada a largura total a meia altura pode ser calculada da seguinte forma:

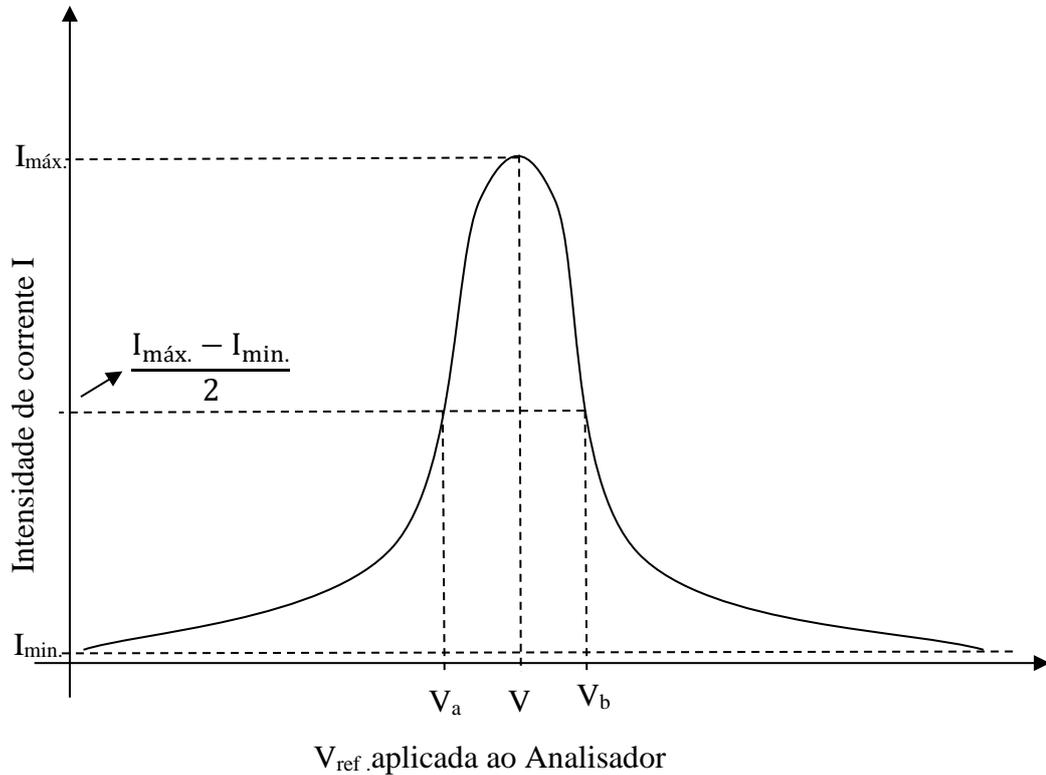


Figura 4.6: Determinação da largura a meia altura (FWHM) de uma distribuição em energia.

São apresentados a seguir as distribuições ΔE_{EPEE} para energias de impacto variando de 10 a 32 eV, mostrando a eficiência do analisador implantado. A primeira coisa a ser destacada nestes gráficos é a forma das Gaussianas obtidas, evidenciando o bom desempenho do analisador implantado. Em segundo lugar, destacamos os valores dos feixes transmitidos, outro aspecto importante que evidencia a eficiência do analisador quanto a sua transmitância. É importante notar que os valores obtidos são suficientemente altos, para aquisição de espectros de perda de energia com o feixe monocromatizado.

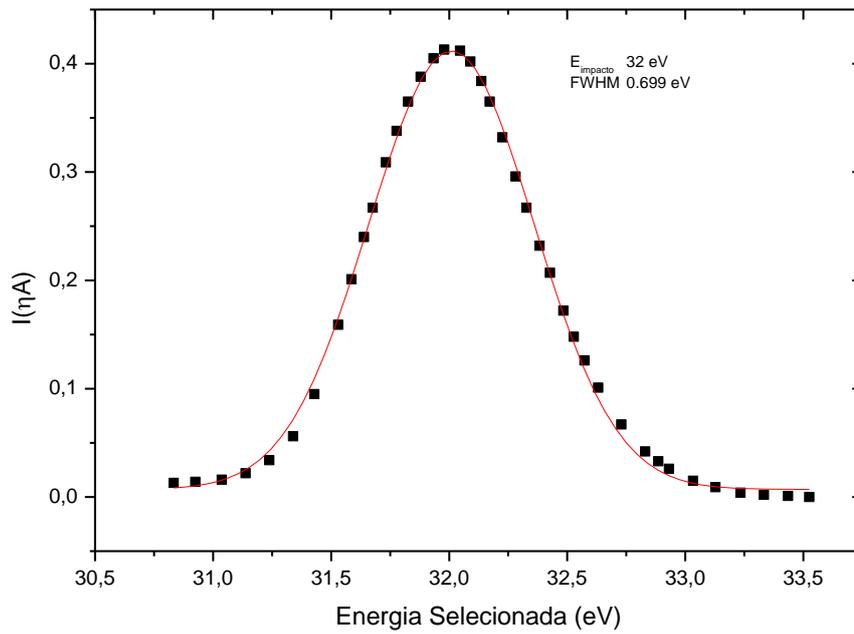


Figura 4.7: Distribuições ΔE_{EPEE} para energias de impacto de 32 eV. Resolução obtida igual a 699meV.

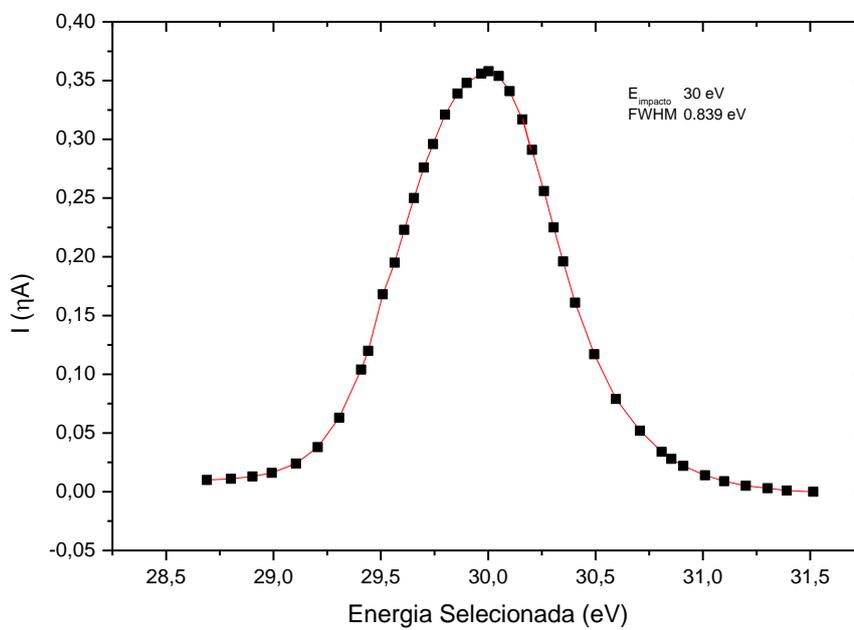


Figura 4.8: Distribuições ΔE_{EPEE} para energias de impacto de 30 eV. Resolução obtida igual a 839 meV.

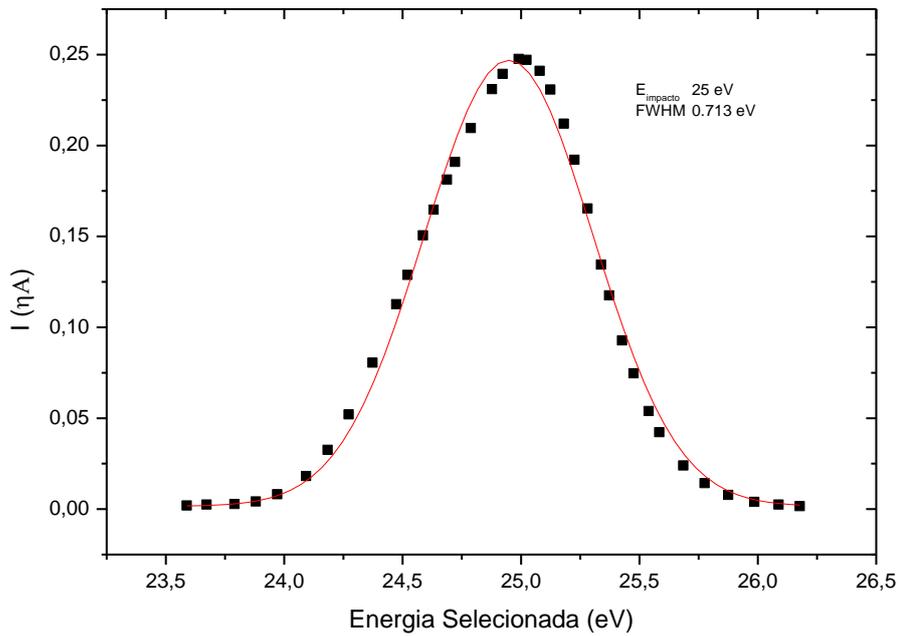


Figura 4.9: Distribuições ΔE_{EPEE} para energias de impacto de 25 eV. Resolução obtida igual a 731 meV.

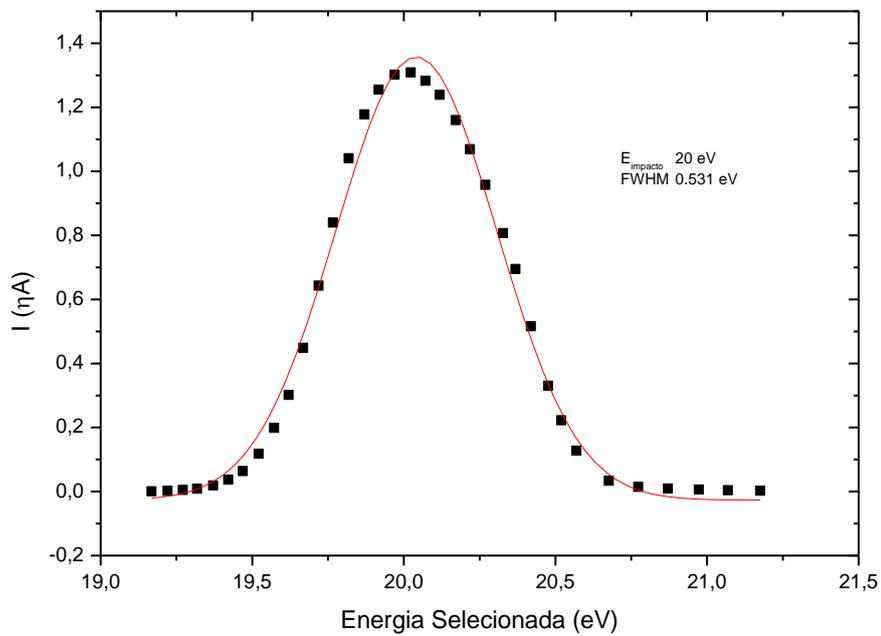


Figura 4.10: Distribuições ΔE_{EPEE} para energias de impacto de 20 eV. Resolução obtida igual a 531 meV

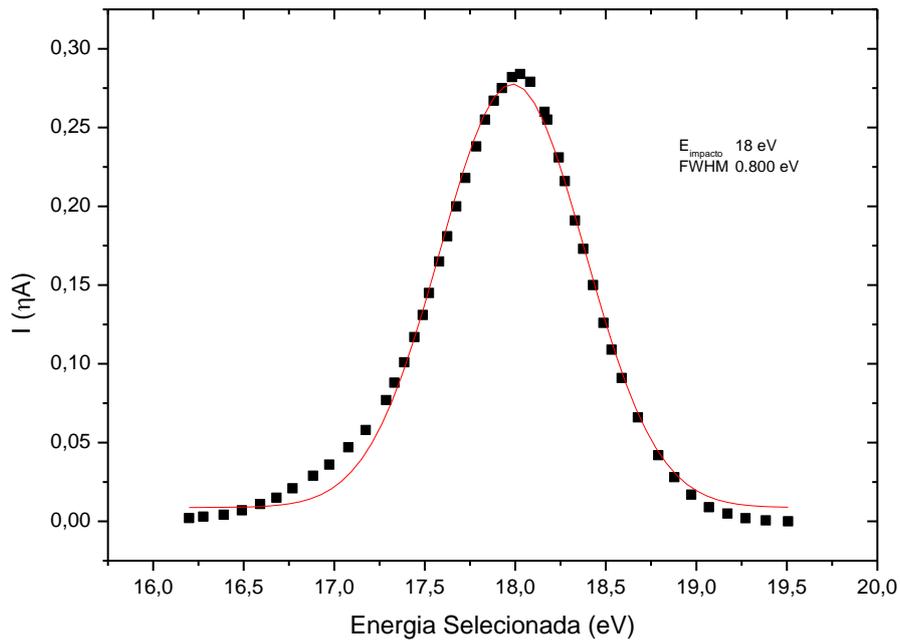


Figura 4.11: Distribuições ΔE_{EPEE} para energias de impacto de 18 eV. Resolução obtida igual a 800 meV

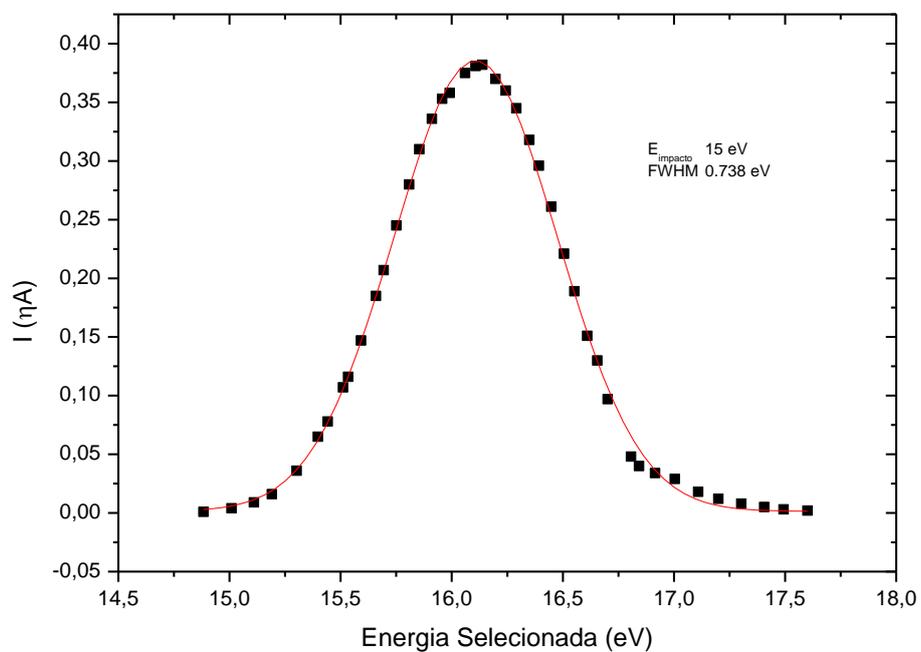


Figura 4.12: Distribuições ΔE_{EPEE} para energias de impacto de 15 eV. Resolução obtida igual a 738 meV.

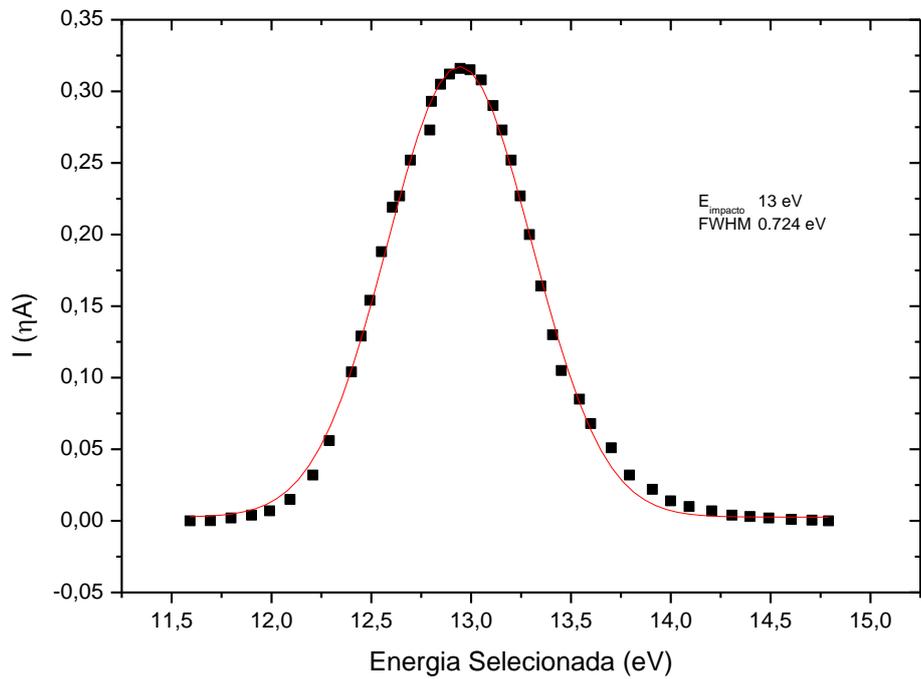


Figura 4.13: Distribuições ΔE_{EPEE} para energias de impacto de 13 eV. Resolução obtida igual a 724 meV.

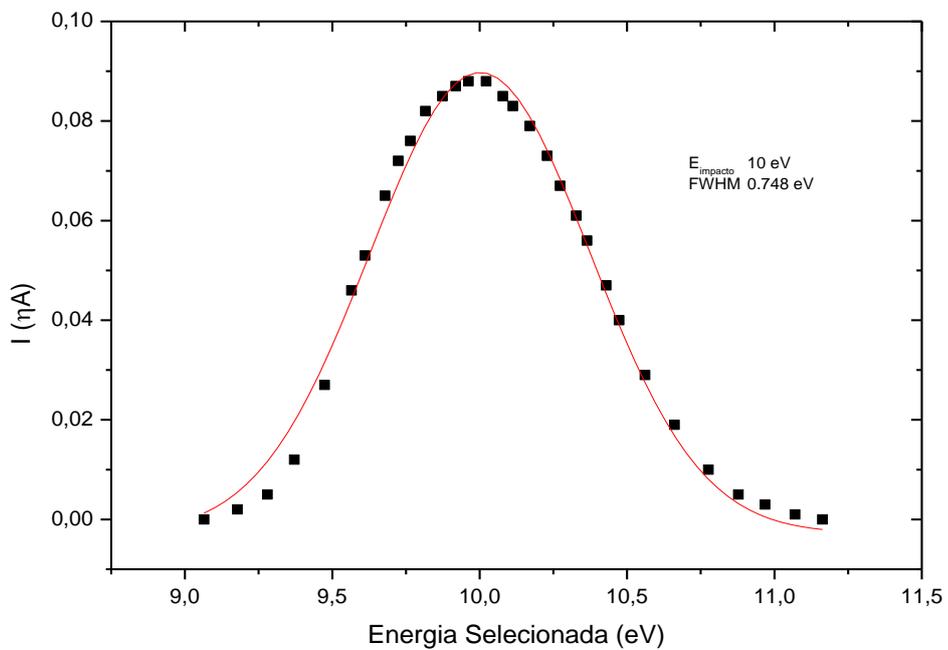


Figura 4.14: Distribuições ΔE_{EPEE} para energias de impacto de 10 eV. Resolução obtida igual a 748 meV.

Para o caso de um feixe de 10 eV, observamos em estudos anteriores que a melhor resolução do feixe eletrônico proporcionada pelo canhão utilizado no EPEE foi de 300 meV. Logo considerando que para o ACD 127° a resolução ideal do analisador para uma energia de passagem igual a 10 eV é dada de 300 meV, a resolução total do EPEE $\Delta E_{\text{Sistema}}$, estimada pela equação 4.1, é de aproximadamente 424 meV. Observa-se, entretanto que para a energia de impacto de 10 eV a resolução observada foi de 748 meV, ou seja 76% maior que a resolução ideal. Por sua vez para feixes de 20 eV observou-se uma resolução de 531 meV, chegando ao um valor muito próximo da resolução ideal, evidenciando boas condições de estados de colimação e foco.

Pela Lei de Helmholtz e Lagrange, para desacelerar o feixe até a energia de passagem desejada no analisador, implica em piorar as condições de colimação e focalização do feixe, levando ao aumento de $\Delta\alpha$ e $\Delta\beta$, da equação 3.1. Desta forma, espera-se que a resolução do canhão e do analisador piorem a medida que a energia de impacto é aumentada. Assim, mesmo com a otimização da sintonia do canhão e do analisador, esta lei física impõe a deteriorização das características de foco e colimação do feixe levando a piora da resolução do feixe produzido e da resolução do analisador. Isto foi verificado em nosso experimento, embora tenhamos trabalhado para minimizar a defocalização e decolimação do feixe devido a outros efeitos, como aberrações, justificando o valor da resolução obtida. Conclui-se com isso que para o feixe de 20 eV onde foi observado uma resolução muito melhor que obtida para 10 eV, as condições de colimação do feixe foram muito superiores aquelas aplicadas ao feixe de 10 eV. E portanto, embora a energia de impacto fosse maior, as condições ópticas estabelecidas na sintonia do EPEE foram muito melhores.

É importante ressaltar ainda que a resolução do analisador não é na realidade sempre constante, pois pode variar, por exemplo, em função das condições de vácuo, da limpeza das superfícies de seus elementos, da sintonia dos potenciais de controle, bem como de sua estabilidade. Ainda, feixes eletrônicos de baixas energias são mais susceptíveis a campos elétricos e magnéticos espúrios, justificando-se a necessidade em se blindar o EPEE de tais campos e escolhendo cuidadosamente os componentes do mesmo.

Capítulo 5

Conclusão e Perspectivas

Foram realizados diversos trabalhos para a implementação da técnica de EPEE, a saber: a otimização do circuito eletrônico do canhão de elétrons, movimento de rotação do analisador em torno do centro de colisão com leitura de seu posicionamento externa à câmara, sistema de injeção do feixe gasoso através de uma cânula de molibdênio isolada eletricamente, com movimento vertical em relação ao disco onde estão instalados o canhão e analisador.

No intuito de avaliar a eficácia das melhorias feitas no circuito de controle do Canhão de Elétrons Monocromatizado, realizamos medidas de intensidade de corrente para energias do feixe de elétrons, sem a utilização do mecanismo de monocromatização, de 0,1-100 eV e comparamos com trabalho anterior realizado em Neves (2011). Observamos uma melhoria significativa na intensidade coletada para todas as energias desta faixa, sendo de 15 vezes maior para energia de 10 eV, 18 vezes para 5 eV e para o valor de energia baixíssimo de 0,1 eV observamos um valor de intensidade de corrente de 0,53 nA, 5,3 vezes maior do que a versão anterior do sistema. É importante ressaltar que os dados obtidos neste trabalho são inéditos no Brasil e qualificam o grupo do LEAM da UFJF para uma posição de pioneirismo no âmbito da espectroscopia eletrônica, uma vez que até então dados de energia de impacto de elétrons inferiores a 100 eV não foram obtidos por outros grupos brasileiros de pesquisa. A importância destes dados se dá principalmente devido ao fato de feixes eletrônicos de baixíssimas energias serem importantes na elucidação de processos como distorções da nuvem eletrônica do alvo, efeitos de polarização, efeito de troca e captura eletrônica.

Com o objetivo de avaliar o desempenho do analisador ACD-127⁰ realizamos medidas de resolução do sistema Canhão-Analisador. Estas medidas foram realizadas com o analisador posicionado em ângulo zero, com relação a direção do feixe incidente. Foram produzidos e analisados feixes com energias na região de 10 a 32 eV, com intensidades em torno de 4nA na região de colisão. Para a obter ΔE_{EPEE} o procedimento adotado foi a variação do potencial de referência do circuito de alimentação do analisador, medindo-se a intensidade de corrente no

cone do CEM. Considerando que para o ACD 127° a resolução ideal do analisador para uma energia de passagem igual a 10 eV é dada de 300 meV, a resolução total do EPEE $\Delta E_{\text{Sistema}}$ é estimada em 424 meV. Observou-se, entretanto, que para a energia de impacto de 10 eV a resolução observada foi de 748 meV, ou seja 76% maior que a resolução ideal. Por sua vez para o feixes de 20 eV observou-se uma resolução de 531 meV, chegando ao um valor muito próximo da resolução ideal teórica do aparelho.

O objetivo final de todo este trabalho é produzir espectros de perda de energia de elétrons gerados pelas colisões com átomos e moléculas a baixas energias, tal objetivo está próximo de ser atingido por nosso grupo. Não atingimos, ainda, tal objetivo por não alcançarmos condições ideais de alinhamento entre o sistema Canhão de Elétrons-Amostra-Analisador de Energias dos Elétrons, esta dificuldade se dá pelo fato de trabalharmos com feixes de elétrons menores que 1 mm, no qual o menor desvio no alinhamento faz com que o feixe não atinja adequadamente o alvo gasoso que é inserido pela cânula de molibdênio com diâmetro de 0,5 mm e os elétrons espalhados coletados pelo Analisador de Energias SCD-127° que tem fendas também de alguns milímetros.

A resolução encontrada atualmente para o EPEE ainda pode ser melhorada, e para isso, será futuramente implantado um segundo seletor 127° acoplado ao primeiro do Canhão de Elétrons, técnica já utilizada em técnicas como HREELS (High Resolution Electron Energy Loss), onde se observa resoluções em energia da ordem de alguns milielectronvolts.

Uma melhoria que rapidamente poderá ser feito no EPEE será no Circuito de Controle do Analisador Cilíndrico Dispersivo 127°, análogo ao que foi realizado no Circuito de Controle do Canhão de Elétrons Monocromatizado, a fim de se melhorar seu poder de seleção e transmissão do feixe.

No intuito de obtenção de secções de choque diferenciais das colisões elétrons-átomos/moléculas, será implantada uma fonte móvel ao invés da cânula atualmente utilizada, para aplicação do novo método de fluxo relativo.

Ainda, para uma eficiente aquisição de dados, todo sistema será automatizado via ferramentas virtuais de aquisição e tratamento de dados, utilizando o software LabView.

Estes trabalhos permitirão a obtenção de espectros de perda de energia de elétrons com energias de impacto baixíssimas, de 10 a 200 e V, a vários ângulos de dispersão, utilizando o novo método de fluxo relativo. Com isso poderemos gerar dados de Seções de Choque diferenciais elásticas e inelásticas na UFJF.

Apêndices

Aspectos Teóricos da Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons

O presente trabalho dedica-se à obtenção de medidas de perda de energia de elétrons de baixa energia a partir da colisão destes em alvos gasosos atômicos e moleculares utilizando um analisador cilíndrico dispersivo 127^0 . Estes dados espectroscópicos serão posteriormente analisados e interpretados através dos conceitos teóricos fundamentais do experimento de colisão de elétrons e observação dos possíveis estados moleculares e atômicos gerados neste tipo de interação, conceitos teóricos estes que serão discutidos nos Apêndices que se seguem.

Apêndice A. Conceitos Fundamentais

Quando nos referimos a colisões entre elétrons e átomos ou moléculas, podemos ter diferentes tipos de reações entre estes. E as várias partículas produzidas após a colisão constituem, então, o estado final do nosso sistema, que será medido e analisado. Em prática não podemos analisar todo o estado final do sistema, por se tratar de alvos muito compostos, podendo ocorrer uma infinidade de reações, levando o alvo a vários estados diferentes e muitos subprodutos da reação elétron-alvo, com isso, este tipo de experimento se torna muito complexo e o experimentador deve escolher o melhor parâmetro que irá satisfazer a informação requerida.

Em nosso caso o parâmetro escolhido para análise posterior a interação elétrons-alvo é a perda de energia dos elétrons após a interação com um potencial de interação, o alvo. Neste caso, se torna imperativo que se produza um feixe de elétrons colimado e de energia cinética dentro de um intervalo ΔE estreito conhecido e pré-determinado, característica esta discutida no capítulo 3.

Em decorrência da interação dos elétrons com o alvo, estes podem ser espalhados em diferentes direções e ocasionando vários tipos de reações, em decorrência disto o choque, interação, pode ser elástico ou inelástico. O choque é dito ser elástico quando nenhuma das partículas troca seu estado durante a colisão e há apenas a troca de momento entre ambas, e a

conservação de momento é observada. Já no choque inelástico ocorre troca de energia entre a partícula incidente e o alvo, que pode ser levado a estados finais diferentes, bem como, estados excitados, estados ionizados, dissociação, entre outros.

Podemos perceber, então, que o processo de colisão é devido ao espalhamento individual da partícula incidente I, no caso o elétron, com coordenada \vec{r}_I e massa m_I por uma partícula alvo A, com coordenada \vec{r}_A e massa m_A . Por simplicidade, supõe-se que as interações entre as partículas são descritas por uma energia potencial $V(\vec{r}_I - \vec{r}_A)$, que apresenta uma dependência apenas da posição relativa $\vec{r} = \vec{r}_I - \vec{r}_A$. O problema é reduzido ao estudo de uma única partícula relativa com massa reduzida μ no referencial do centro de massa do sistema.

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_I} + \frac{1}{m_A} \quad (\text{A.1})$$

É a esta partícula que estamos relacionando o fato do processo de espalhamento ser elástico ou inelástico.

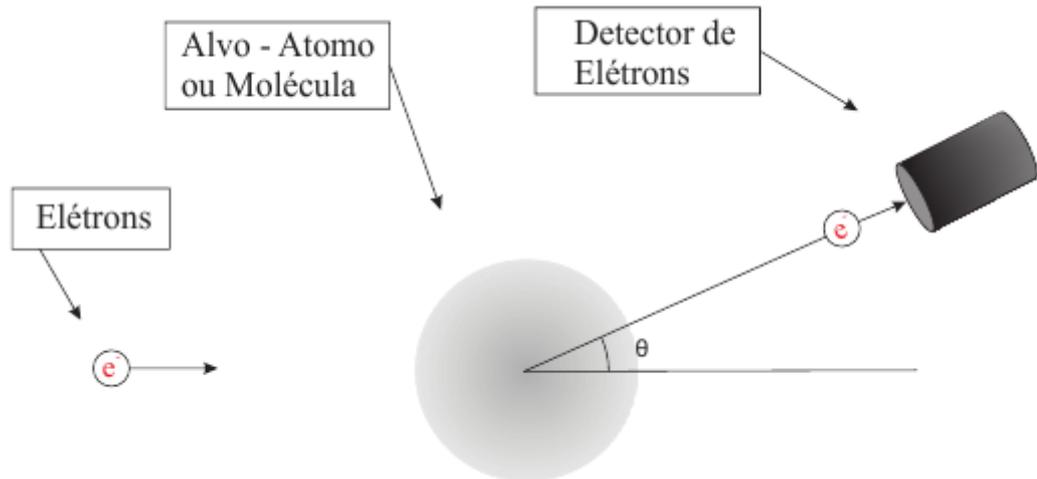


Figura A.1: Processo de espalhamento entre duas partículas: I é a partícula incidente; θ é o ângulo de espalhamento; $V(\vec{r}_I - \vec{r}_A)$ é o potencial efetivo de interação da partícula incidente com o alvo observado.

Dizemos que o choque é elástico quando observamos a conservação de energia e momento antes e depois do choque. Para o caso do choque ser de caráter inelástico observaremos uma transferência de energia do elétron para o alvo e esta perda poderá ser

analisada, obviamente a conseqüente perda de energia do elétron no choque estará associada ao conseqüente ganho de energia do alvo em questão. Este ganho de energia do alvo pelo elétron terá como resultado uma infinidade de processos possíveis.

Nos decorrentes apêndices irá ser discutido aspectos teóricos introdutórios necessários ao estudo e entendimento dos processos realizados no experimento, bem como dos espectros adquiridos.

Apêndice B - Átomos Multieletrônicos

B.1 O Método de Hartree-Fock

Para uma partícula simples, como o átomo de hidrogênio, possuindo apenas um elétron interagindo com o núcleo nós conhecemos a função de onda exata a partir da solução da equação de Schrödinger, átomos com numero atômico pequenos, $Z < 4$, conseguimos funções de onda bem aproximadas. Para átomos com numero atômico mais elevado o melhor procedimento para se obter boas funções de onda é usar o método de Hartree-Fock.

A fim de representar sistemas com uma estrutura eletrônica mais complexa, utilizaremos o modelo idealizado por D.Hartree e V.Fock, conhecido como método Hartree-Fock, este método nos fornecerá funções de onda $\psi(r, \theta, \varphi)$ para átomos de muitos elétrons. O método de Hartree-Fock é o ponto de partida para a utilização de orbitais atômicos e moleculares de sistemas polieletrônicos. O Hamiltoniano para um átomo com n elétrons, pode ser escrito da seguinte forma:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Ze'^2}{r_i} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{e'^2}{r_{ji}}, \quad (B.1)$$

onde:

$\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 \Rightarrow$ Energia cinética dos elétrons; $\sum_{i=1}^n \frac{Ze'^2}{r_i} \Rightarrow$ energia de interação dos elétrons com o núcleo e $\sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{e'^2}{r_{ji}} \Rightarrow$ termo de repulsão entre os elétrons. Onde assumimos que o núcleo possa ser considerado como uma carga pontual de massa infinita e os termos de

interações spin-orbita foram negligenciados, termos estes considerados pequenos. Devido à presença do termo de repulsão entre os elétrons no Hamiltoniano, a equação de Schrödinger não é separável. Se desprezarmos o termo de repulsão intereletrônica obteremos um Hamiltoniano da forma:

$$\hat{H} = H_1 + H_2 + H_3 + \dots + H_n, \quad (B.2)$$

onde:

$$H_n = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_n^2 - \frac{Ze^2}{r_n}. \quad (B.3)$$

A equação de Schrödinger fica:

$$(H_1 + \dots + H_n)\psi(q_1, \dots, q_n) = (E_1 + \dots + E_n)\psi(q_1, \dots, q_n). \quad (B.4)$$

Esta equação se separa em n equações Hidrogenoides monoelétricas e a função de onda de ordem zero se torna um produto de n funções monoelétricas:

$$\psi(q_1, \dots, q_n) = \varphi_1(q_1)\varphi_2(q_2) \dots \varphi_n(q_n). \quad (B.5)$$

As funções de onda de cada elétron φ , serão então, orbitais hidrogenóides que podem ser escritos como:

$$\varphi = h(r)Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (B.6)$$

onde $h(r)$ é uma função radial que depende da distância do elétron ao núcleo não sendo necessariamente uma função do átomo hidrogenóide, e $Y_l^m(\theta, \varphi)$ os harmônicos esféricos do átomo de hidrogênio.

Esse procedimento gera bons resultados qualitativos, porem deixa a desejar quantitativamente. Com isso necessitamos de refinamentos do método. Podemos obter inicialmente uma aproximação melhorada se para o número atômico efetivo do átomo considerássemos números atômicos diferentes para diferentes orbitais, essa necessidade surge, pois à medida que elétrons são adicionados ao sistema, estes vão blindando o núcleo. Desta forma, um elétron mais externo “enxergará” uma carga nuclear menor e assim por diante. A próxima etapa do método será utilizar o método variacional a partir de uma função variacional, como a equação (B.7), e buscaremos as funções φ_i 's, equação (B.6), que minimizam a integral variacional a seguir:

$$\frac{\int \psi^* H \psi dv}{\int \psi^* \psi dv} \geq E \quad (B.7)$$

Este procedimento é de alto custo operacional, já que no método variacional os parâmetros variacionais não serão constantes e sim as funções de onda hidrogenóides φ_i 's.

Prosseguindo com o aprimoramento do método, Douglas R. Hartree desenvolveu o método olhando inicialmente para dois elétrons no sistema. Quando o elétron 1 é colocado em uma determinada posição do espaço, a energia potencial de repulsão desse elétron em relação ao elétron 2 será:

$$V_{12}(ee) = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} = \frac{Q_1 Q_2'}{r_{12}} \quad (B.8)$$

onde Q_1 é a carga do elétron 1, Q_2 a carga do elétron 2 e r_{12} a distância relativa entre eles. Se tomarmos agora a carga Q_2 como uma distribuição contínua de cargas de forma que ρ_2 seja a correspondente densidade de carga, ou, carga por unidade de volume, então a carga infinitesimal que terá um volume infinitesimal dv_2 será $\rho_2 dv_2$. Somando as interações entre Q_1 e os elementos infinitesimais de carga, teremos:

$$V_{12}(ee) = \frac{Q_1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho_2}{r_{12}} dv_2 \quad (B.9)$$

Para o elétron 2 (com carga $-e$), a densidade de carga da nuvem eletrônica é então dada por $\rho_2 = -e|\varphi_2|^2$, e para o elétron 1 $Q_1 = -e$. Portanto,

$$V_{12}(ee) = e'^2 \int \frac{|\varphi_2|^2}{r_{12}} dv_2 \quad (B.10)$$

com $e'^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$. Logo, se considerarmos que o sistema possui um número n de elétrons, a energia de repulsão do elétron 1 em relação a todos os outros mais a atração nuclear deverá ser:

$$V_1(r_1, \theta_1, \varphi_1) = \sum_{j=2}^n e'^2 \int \frac{\varphi_j^* \varphi_j}{r_{1j}} d\tau_j - \frac{Ze'^2}{r_1} \quad (B.11)$$

Assim, podemos utilizar a equação .B.1, mas com o termo de repulsão eletrônica e o de atração nuclear substituído por B.11 para obtermos a energia, assim como a distribuição eletrônica de qualquer átomo multieletrônico.

Vamos fazer agora uma aproximação adicional além de supor que a função de onda é um produto de orbitais monoelétrônicos. Supomos que o potencial efetivo que atua sobre um elétron em um átomo pode ser aproximado adequadamente por uma função que dependa apenas de r . Pode demonstrar-se que esta aproximação de campo radial é, em geral, válida. Portanto, obtemos a média de $V_1(r_1, \theta_1, \varphi_1)$ sobre os ângulos, para obter uma energia potencial que depende somente de r_1 :

$$V_1(r_1) = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi V_1(r_1, \theta_1, \varphi_1) \sin\theta_1 d\theta_1 d\varphi_1}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin\theta d\theta d\varphi} \quad (B.12)$$

Assim, usamos $V_1(r_1)$ como a energia potencial na equação de Schrödinger monoelétrica,

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} + V_1(r_1) \right) t_1 = \varepsilon_1 t_1 \quad (B.13)$$

e resolvemos esta equação para obter a função orbital melhorada t_1 e ε_1 é a energia do orbital do elétron 1 nesta fase da aproximação. Fazendo isto, partimos para o próximo elétron e repetimos o processo com um potencial $V_2(r_2)$ e obtemos os seus respectivos orbital t_2 e energia ε_2 , este algoritmo deverá ser então repetido para todos os elétrons da configuração eletrônica e reiniciado até que convirja.

A equação de Schrödinger para a componente eletrônica que correspondia a uma equação diferencial torna-se representada por equações integro-diferenciais e dependem do conhecimento de funções orbitais tentativas para poderem ser resolvidas. Desta maneira, para resolver as equações de Hartree, basta partir de um conjunto de funções orbitais aproximadas e usar o resultado da solução da equação B.4 como funções tentativas para obter novas soluções para esta equação e assim sucessivamente. Com este procedimento, as equações de Hartree são autoconsistentes, o que significa que elas geram soluções que são utilizadas para refinar os próprios resultados, por isso este procedimento é chamado de Método SCF (*Self Consistent Field*) de Hartree. Além disso, é necessário observar que o somatório que aparece na equação B.13 é sobre todos os elétrons diferentes de i na equação B.14, de maneira que quando a repulsão intereletrônica sobre o elétron j for considerada, tal elétron levará em consideração a

interação entre todos os outros elétrons, incluindo o elétron i , ou seja o processo estabelece a relação entre eles duas vezes. Assim, quando é necessário calcular a energia eletrônica total do sistema através das energias individuais ε_i , a repulsão intereletrônica será contada em dobro. Logo, para obtermos corretamente a energia eletrônica total através do método de Hartree, torna-se necessário a utilização da equação:

$$E_{el} = \sum_{i=1}^{2n} \varepsilon_i - \sum_{i=1}^{2n} V_i(ee) \quad (B.14)$$

Podemos ressaltar ainda que a equação (B.5), que é a função de onda do método de Hartree, ainda contem um erro significativo, uma vez que ainda não consideramos o spin e o Princípio de Pauli. Para tal, deveremos incluir um termo explícito de spin e usar funções de onda anti-simétrica com respeito à troca de elétrons, teremos agora spin-orbitais. A inclusão dessas exigências foi introduzida por Fock e Slater em 1930, e o calculo SCF que utiliza spin-orbitais anti-simetrizados se denomina calculo de Hartree-Fock. A anti-simetria dos spins-orbitais será obtida através de determinantes de Slater de spins-orbitais.

As equações diferenciais para calcular os spins-orbitais de Hartree-Fock são então:

$$\hat{F}u_i = \varepsilon_i u_i \quad , i = 1, 2, 3, \dots, n \quad (B.15)$$

que tem forma similar ao da equação (B.13), u_i é o i -ésimo spin-orbital, \hat{F} é o operador de Fock, que representa o Hamiltoniano de Hartree-Fock efetivo, e o autovalor ε_i é a energia do spin-orbital i . O autovalor de energia ε_i é ainda uma boa aproximação do negativo da energia necessária para ionizar um átomo de subcamada fechada arrancando um elétron do spin-orbital i .

O método de Hartree-Fock produz bons resultados principalmente para átomos, para os quais as equações podem ser resolvidas numericamente. No entanto, para moléculas este procedimento torna-se inadequado. Roothaan, em 1951, propôs um método aplicável para qualquer sistema de muitos elétrons, ele sugeriu representar os orbitais de Hartree-Fock como combinações lineares de um conjunto completo de funções conhecidas, **funções de base**. Este método ficou conhecido como LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*). Portanto, é possível dizer que orbitais atômicos ou moleculares podem ser obtidos de forma auto-consistente como combinações lineares de determinadas funções matemáticas ou funções de base.

B.2 Orbitais Atômicos

São denominados orbitais atômicos o conjunto de funções de onda espaciais e independentes do tempo de um elétron, equação (B.6), que seja solução da equação de Schrödinger do átomo hidrogenóide, equação (B.3). Estas funções são, em suma, a parte espacial de um chamado spin-orbital. No qual, $h(r)$ representa a distribuição radial da densidade eletrônica, e $Y_l^m(\theta, \varphi)$ os harmônicos esféricos representantes da parte angular da distribuição eletrônica.

Então, cada orbital atômico é descrito pelos números quânticos, n , l , m_l e m_s , e pelo princípio de exclusão de Pauli não existem dois elétrons com quatro números quânticos iguais, e a decorrência disto é que dois elétrons em um mesmo orbital têm spin opostos, cada qual com número quântico m_s diferentes entre si.

Os números quânticos n , l , m_l e m_s se referem a:

Tabela B.1: Relações de Números quânticos

Número Quântico	Nome	Referência	Possíveis Autovalores
N	Principal	Energia do $E_n = \frac{-Z^2 \mu e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}$	1, 2, 3, 4,...
L	Orbital	Módulo $ L ^2 = l(l+1)\hbar^2$	0, 1, 2, ... , $n-1$
m_l	Magnético	Momento angular no eixo z $L_z = m_l \hbar$	-1, ... , -1, 0, +1, ... , +1
m_s	Quântico de Spin	Momento angular de Spin	-1/2 ou +1/2

Os níveis de energia associados ao número quântico principal n recebem os seguintes nomes de nível, ou camadas:

Tabela B.2: Números quânticos principais

	K	L	M	N	O	P
N	1	2	3	4	5	6

Os números quânticos l nos fornecem também uma notação espectroscópica correlacionada com as linhas do espectro de um dado elemento, da seguinte forma:

Tabela B.3: Correspondência dos valores de l com sua respectivas notações

	S		P	D	f	g	H
L	0		1	2	3	4	5

Estas letras se devem ao seus respectivos nomes em inglês, *sharp*, *principal*, *diffuse* e *fundamental*, a partir daí, segue-se em ordem alfabética **g**, **h**, **i** etc. Exceto por **j** que o omitimos.

Com isso, quando dizemos que o elétron está no orbital 2s, isso significa que a função de onda que o descreverá será aquela que corresponde aos números quânticos $n = 2$, $l = 0$ e $m = 0$. E $\psi_{200}(r, \theta, \varphi) = \psi_{2s}$, ou simplesmente 2s.

Os orbitais atômicos, são assim chamados para significar a região do espaço onde o elétron pode se mover. E esse orbital em Mecânica Quântica é uma função de onda, que tem significado de amplitude de probabilidade. O módulo quadrado da função de onda do elétron é uma densidade de probabilidade. Então, a probabilidade de encontrar um elétron num elemento de volume $d\tau = r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$, será:

$$|\psi(r, \theta, \varphi)|^2 d\tau = |\psi(r, \theta, \varphi)|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi. \quad (B.16)$$

Em uma aproximação mais simples desprezamos as repulsões intereletrônicas obtemos orbitais hidrogenóides. Portanto, temos a representação dos orbitais atômicos dados pela combinação das funções $h(r)$ e $Y_l^m(\theta, \varphi)$ e os seus dados números quânticos n , l , m_l e m_s . As funções $h(r)$ e $Y_l^m(\theta, \varphi)$ são representadas por:

$$R_{nl}(r) = -\sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}} \left(\frac{2Z}{na}\right)^{3/2} \left(\frac{2}{n}\rho\right)^l L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2}{n}\rho\right) e^{-\rho/n}, \quad (B.17a)$$

no qual, L_{n+l}^{2l+1} são os chamados polinômios associados de Laguerre de grau $n-l-1$ e de ordem $2l+1$, $a = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{\mu e^2}$ e $\rho = \frac{Zr}{a}$.

Os harmônicos esféricos, ou funções esféricas de Laplace serão:

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = (2\pi)^{-\frac{1}{2}} P_{lm}(\theta) e^{im\varphi}, \quad (B.17b)$$

com

$$P_{lm}(\theta) = (-1)^l \frac{1}{2^l l!} \sqrt{\frac{2l+1}{2}} \sqrt{\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} (\sin\theta)^{|m|} \frac{d^{l+|m|}}{d(\cos\theta)^{l+|m|}} (\sin\theta)^{2l}, \quad (B.18)$$

as funções associadas de Legendre.

Como podemos ver em (B.17b), os harmônicos esféricos tem um termo complexo $e^{im\varphi}$, porem, seria conveniente usarmos funções de onda reais a fim de representarmos graficamente os orbitais. Podemos, de um modo conveniente, fazermos combinações lineares de autofunções degeneradas, uma vez que, temos um teorema em Mecânica Quântica que diz que:

Qualquer combinação linear de autofunções de um nível de energia degenerado é uma autofunção do Hamiltoniano com o mesmo autovalor.

Como a energia do átomo de hidrogênio não depende de m , podemos fazer combinações lineares de funções de onda com mesmo n , l e $|m|$, para obtermos funções reais.

Para os orbitais do tipo p, por exemplo, temos:

$$\psi_{np_x} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{np_{+1}} + \psi_{np_{-1}}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{nl}(r) \sin\theta \cos\varphi, \quad (B.19)$$

$$\psi_{np_y} = \frac{1}{i\sqrt{2}} (\psi_{np_{+1}} - \psi_{np_{-1}}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{nl}(r) \sin\theta \sin\varphi, \quad (B.20)$$

De modo semelhante prosseguimos com as funções $\psi_{3d_{xz}}$ e $\psi_{3d_{yz}}$, que é a combinação linear de $\psi_{3,2,-1}$ e $\psi_{3,2,1}$ e as funções $\psi_{3d_{x^2-y^2}}$ e $\psi_{3d_{xy}}$, a combinação linear de $\psi_{3,2,-2}$ e $\psi_{3,2,2}$, e assim por diante.

Com a combinação das formulas (B.17a), (B.17b) e (B.18) e com as combinações lineares necessárias, teremos algumas das funções de onda do átomo hidrogenóide, como na tabela (B.2).

Tabela B.4: Funções de onda reais do átomo hidrogenóide para n=1, 2 e 3.

N	Camada	l	m	Função de onda
1	K	0	s 0	$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\rho}$
2	L	0	s 0	$\psi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (2 - \rho)e^{-\rho/2}$
		1	p 0	$\psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2} \cos \theta$
			p ± 1	$\psi_{2p_x} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2} \sin \theta \cos \varphi$ $\psi_{2p_y} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2} \sin \theta \sin \varphi$
3	M	0	s 0	$\psi_{3s} = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (27 - 18\rho + 2\rho^2)e^{-\rho/3} \sin \theta \sin \varphi$
		1	p 0	$\psi_{3p_z} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (6 - \rho)\rho e^{-\rho/3} \cos \theta$
			p ± 1	$\psi_{3p_x} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (6 - \rho)\rho e^{-\rho/3} \sin \theta \cos \varphi$ $\psi_{3p_y} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (6 - \rho)\rho e^{-\rho/3} \sin \theta \sin \varphi$
		2	d 0	$\psi_{3d_{x^2}} = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/3} [3(\cos \theta)^2 - 1]$
			d ± 1	$\psi_{3d_{xy}} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/3} \sin \theta \cos \theta \cos \varphi$
				$\psi_{3d_{yz}} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/3} \sin \theta \cos \theta \sin \varphi$
		d ± 2	$\psi_{3d_{x^2-y^2}} = \frac{1}{81\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/3} (\sin \theta)^2 \cos 2\varphi$ $\psi_{3d_{xy}} = \frac{1}{81\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/3} (\sin \theta)^2 \sin 2\varphi$	

A fim de representarmos graficamente os orbitais $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$, primeiramente representamos a funções radiais, $R_{nl}(r)$, que não contem informações angulares de ψ , e então representamos graficamente as superfícies de contorno de densidade de probabilidade constante dos seus respectivos harmônicos esféricos $|Y_l^m(\theta, \varphi)|^2$.

No Figura B.1 representamos as funções de distribuição radial $P_{nl}(r) = 4\pi r^2 |R_{nl}(r)|^2$, para os orbitais 1s, 2s e 2p, estas, por sua vez, definem a probabilidade de encontrar o elétron a uma distância r do núcleo para os seus respectivos estados.

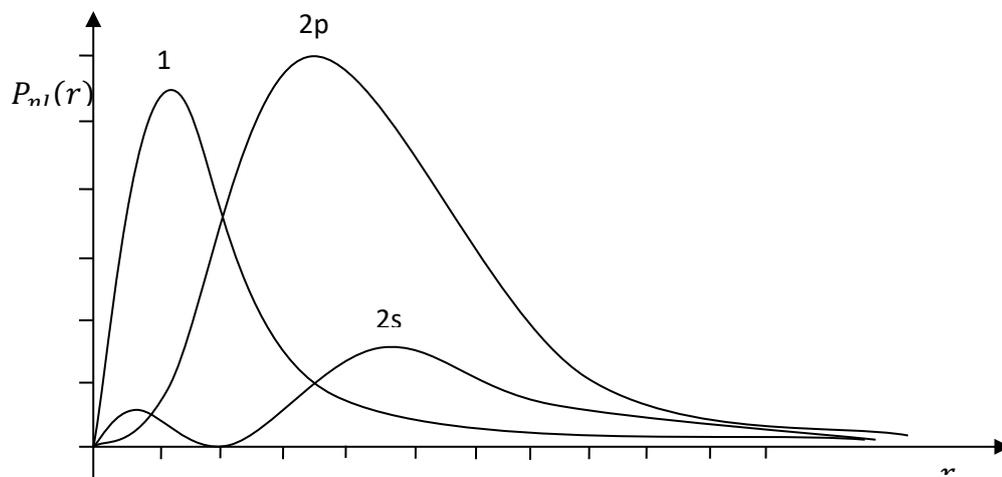


Figura B.1: Função de Probabilidade das funções hidrogenoides 1s, 2s e 2p.

Nas Figuras B.1 e B.2 estão representados graficamente todas as superfícies de contorno de densidade de probabilidade constante dos harmônicos esféricos $|Y_l^m(\theta, \varphi)|^2$ para orbitais atômicos 1s, 2s, 2p e 3d.

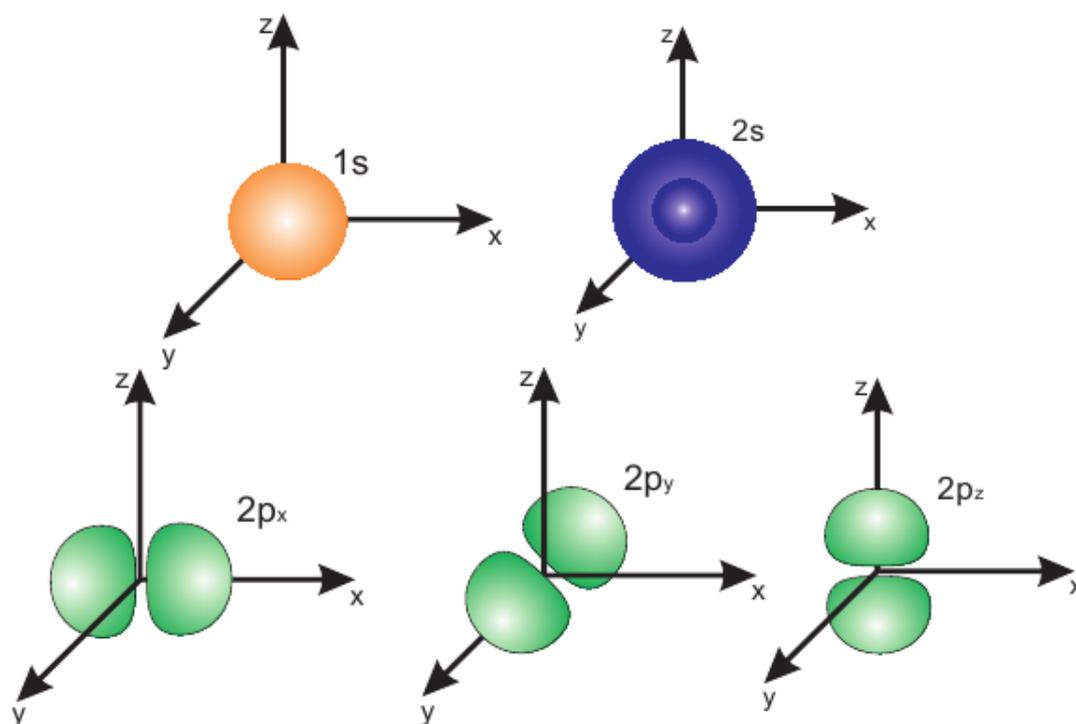


Figura B.2: Orbitais s e p

Nas figuras supracitadas dos orbitais atômicos podemos notar que as distribuições de probabilidade de encontrar o elétron dependem da direção do espaço, como bem observado nos orbitais $2p_z$, $2p_x$, $2p_y$, $3d_{x^2-y^2}$, $3d_{xy}$, $3d_{xz}$ e $3d_{yz}$, no qual os três primeiros apenas se diferenciam pelo eixo de orientação, caso semelhante acontece com os respectivos outros, $3d_{x^2-y^2}$, $3d_{xy}$, $3d_{xz}$ e $3d_{yz}$, no qual se diferenciam pelos seus planos de simetria e respectivas orientações. Na figura 2.1 observamos que o orbital 2s contém um nodo de acordo com o gráfico 2.1, em $r=2$.

É importante notar que à medida que aumenta o valor do número quântico principal n , a probabilidade de encontrar o elétron afasta-se do seu núcleo atômico.

B.3. Termos Atômicos

De um modo geral, uma única configuração eletrônica permite a existência de vários estados atômicos diferentes, que podem possuir energias idênticas ou diferentes. Os estados provenientes de uma mesma configuração eletrônica que possuem a mesma energia apresentam valores exatamente iguais do momento angular orbital total L e do momento angular intrínseco S . Portanto é importante saber como obter os valores de momento angular para átomos de muitos elétrons.

B.3.1 Adição de Momento Angular

Quando consideramos átomos multieletrônicos, os operadores momento angular orbital individual de cada elétron não comutam com o operador Hamiltoniano, porém a soma dos operadores pode comutar. Precisamos então trabalhar no problema de adicionar momentos angulares arbitrários, já que podemos ter momentos angulares orbitais e ainda de spin.

Iniciaremos nosso raciocínio com dois vetores de momento angular qualquer \vec{J}_1 e \vec{J}_2 , no qual, podem ser tanto momento angular de spin, quanto momento angular orbital destes dois elétrons. Admitamos ainda que \vec{J}_1 e \vec{J}_2 comutam:

$$[\vec{J}_1, \vec{J}_2] = 0 \quad (B.21)$$

Os respectivos autovalores de J_1^2 , J_2^2 , J_{1z} e J_{2z} serão então:

$$j_1(j_1 + 1)\hbar^2 \quad (B.22)$$

$$j_2(j_2 + 1)\hbar^2 \quad (B.23)$$

$$m_1\hbar \quad (B.24)$$

$$m_2\hbar \quad (B.25)$$

Os números quânticos mencionados anteriormente satisfazem as condições usuais respectivas, e as componentes de \vec{J}_1 e \vec{J}_2 cumprem as relações de comutação do momento angular, ou seja:

$$[J_{1i}, J_{1j}] = \varepsilon_{ijk} i\hbar J_{1k} \quad e \quad [J_{2i}, J_{2j}] = \varepsilon_{ijk} i\hbar J_{2k} \quad (B.26)$$

É possível definir o vetor momento angular total dos dois elétrons através da soma vetorial dos vetores momento angular individuais de cada um, como:

$$\vec{J} = \vec{J}_1 + \vec{J}_2 \quad (B.27)$$

Assim sendo, cada componente do vetor momento angular total é a soma das respectivas componentes dos vetores momento angular de cada elétron,

$$J_x = J_{1x} + J_{2x} \quad (B.28a)$$

$$J_y = J_{1y} + J_{2y} \quad (B.28b)$$

$$J_z = J_{1z} + J_{2z} \quad (B.28c)$$

Com isso o operador J^2 , se torna:

$$J^2 = \vec{J} \cdot \vec{J} = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2 \quad (B.29)$$

$$J^2 = (\vec{J}_1 + \vec{J}_2) \cdot (\vec{J}_1 + \vec{J}_2) \quad (B.30)$$

$$J^2 = J_1^2 + J_2^2 + \vec{J}_1 \cdot \vec{J}_2 + \vec{J}_2 \cdot \vec{J}_1 \quad (B.31)$$

Assim, se \vec{J}_1 e \vec{J}_2 referem-se a elétrons diferentes, logo comutam, uma vez que cada um deles atua somente sobre as coordenadas de um elétron, não afetando as coordenadas dos outros elétrons. Isto será válido mesmo que \vec{J}_1 e \vec{J}_2 se referir à momento angular orbital e de spin, respectivamente, do mesmo elétron, pois afetariam coordenadas diferentes, uma vez que um

atua apenas nas coordenadas espaciais, e, o outro somente sobre as coordenadas de spin. Assim a equação B.31 torna-se:

$$J^2 = J_1^2 + J_2^2 + 2\vec{J}_1 \cdot \vec{J}_2 \quad (B.31a)$$

Desta maneira, pode-se concluir que as componentes do momento angular total respeitam todas as relações de comutação usuais para momento angular, ou seja:

$$[J_i, J_j] = \varepsilon_{ijk} i\hbar J_k \quad e \quad [J^2, J_i] = 0 \quad (B.32)$$

Logo, pode-se quantizar J^2 e J_z simultaneamente para um átomo de muitos elétrons. Como as componentes do momento angular total obedecem às relações de comutação para momento angular, pode-se concluir que os autovalores de J^2 e J_z devem ser respectivamente:

$$j(j+1)\hbar^2 \quad \text{com } j = 0, 1/2, 1, 3/2, 2, \dots \quad (B.33)$$

$$m\hbar \quad \text{com } m = -j, -j+1, \dots, j-1, j \quad (B.34)$$

Uma vez que conhecemos as relações de comutação para o momento angular total e seus respectivos autovalores, devemos agora encontrar qual é a relação de j e m com j_1, j_2, m_1 e m_2 . Além disso, também deveremos encontrar as autofunções de J^2 e J_z , que serão descritas por $|jm\rangle$.

Pode-se demonstrar que:

$$[J_x, J_1^2] = [J_y, J_1^2] = [J_z, J_1^2] = [J^2, J_1^2] = 0 \quad (B.35)$$

Relações similares para J_2^2 podem ser obtidas. O que nos leva, a saber, que podemos ter autofunções simultâneas dos quatro operadores, J_1^2, J_2^2, J_z e J^2 , no qual designaremos por $|j_1 j_2 j m\rangle$. Como J^2 não comuta com J_{1z} e J_{2z} ,

$$[J^2, J_{1z}] \neq 0 \quad e \quad [J^2, J_{2z}] \neq 0 \quad (B.36)$$

A autofunção $|j_1 j_2 j m\rangle$ não é necessariamente autofunção de J_{1z} e J_{2z} .

O conjunto completo das autofunções dos operadores J_1^2 , J_{1z} e J_2^2 , J_{2z} , $\{|j_1 m_1\rangle\}$ e $\{|j_2 m_2\rangle\}$, elétron um e elétron dois respectivamente, formam uma base, assim como $\{|j_1 j_2 j m\rangle\}$ forma uma base para os operadores J_1^2 , J_2^2 , J_z e J^2 . O problema de adicionar dois momentos angulares arbitrários fica resolvido, quando determinarmos a expansão das novas autofunções, $|j_1 j_2 j m\rangle$, nas autofunções antigas, $|j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle$.

Cada autofunção $|j_1 j_2 j m\rangle$ pode então, ser expandida em termos deste conjunto completo, através de:

$$|j_1 j_2 j m\rangle = \sum C(j_1 j_2 j m; m_1 m_2) |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle \quad (B.37)$$

As funções $|j_1 j_2 j m\rangle$ são autofunções dos operadores que comutam J_1^2 , J_2^2 , J^2 e J_z , com os seguintes autovalores:

Tabela B.5 Autovalores de J_1^2 , J_2^2 , J^2 e J_z

J_1^2	J_2^2	J^2	J_z
$j_1(j_1 + 1)\hbar^2$	$j_2(j_2 + 1)\hbar^2$	$j(j + 1)\hbar^2$	$m\hbar$

As funções $|j_1 m_1\rangle$ e $|j_2 m_2\rangle$ são autofunções dos operadores que comutam J_1^2 , J_2^2 , J_{2z} e J_{1z} , com os seguintes autovalores:

Tabela B.6: Autovalores de J_1^2 , J_2^2 , J_{2z} e J_{1z} .

J_1^2	J_2^2	J_{1z}	J_{2z}
$j_1(j_1 + 1)\hbar^2$	$j_2(j_2 + 1)\hbar^2$	$m_1\hbar$	$m_2\hbar$

Com $|j_1 j_2 j m\rangle$ expandida como na equação 2.83, sendo uma autofunção de J_1^2 com autovalor $j_1(j_1 + 1)\hbar^2$, incluímos na soma apenas termos que contém o mesmo valor de j_1 que o da função $|j_1 j_2 j m\rangle$. Da mesma maneira, só se incluem na soma termos com mesmo valor de

j_2 da função $|j_1 j_2 j m\rangle$. Logo, a soma se estende apenas para valores de m_1 e m_2 . Usando a relação $J_z = J_{1z} + J_{2z}$, demonstra-se que o coeficiente C se anula a não ser que:

$$m_1 + m_2 = m \tag{B.38}$$

Agora, será determinado os valores possíveis para o número quântico j do momento angular total que são obtidos quando é somado os momentos angulares com números quânticos individuais j_1 e j_2 . Para isso é útil discutir o caso especial em que $j_1=1$ e $j_2=2$. Então os valores para m_1 devem ser -1,0 e 1, e os valores para m_2 devem ser -2,-1,0,1 e 2. Então se o sistema é descrito por j_1, j_2, m_1 e m_2 , então existem 15 estados possíveis:

Tabela B.7 15 estados possíveis para $j_1=1$ e $j_2=2$.

$m_1 =$	-1	0	+1	m_2
	-3	-2	-1	-2
	-2	-1	0	-1
	-1	0	1	0
	0	1	2	1
	1	2	3	2

Assim, podemos calcular cada valor de m através da soma dos valores de m_1 e m_2 . O número de vezes que cada valor de m aparece é dado por:

Tabela B.8 Número de aparições de cada valor de m

Valor de m	3	2	1	0	-1	-2	-3
Número de aparições	1	2	3	3	3	2	1

Como m vai de $-j$ até $+j$, o valor máximo de j deve ser 3. Assim para:

$$\begin{array}{l}
 j=3 \rightarrow m = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3 \\
 j=2 \rightarrow m = -2, -1, 0, 1, 2 \\
 j=1 \rightarrow m = -1, 0, 1
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} j=3 \\ j=2 \\ j=1 \end{array}} \right\} \begin{array}{l} \text{Ent\~{a}o para } j_1=1 \text{ e } j_2=2, \text{ os valores poss\~{i}veis para } j \\ \text{s\~{a}o } 3, 2 \text{ e } 1. \end{array}$$

Para o caso geral, pode-se verificar que existem $2j_1+1$ valores poss\~{i}veis para m_1 , e $2j_2+1$ valores poss\~{i}veis para m_2 , de modo que isso resulta em $(2j_1+1)(2j_2+1)$ estados poss\~{i}veis $|j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle$ com j_1 e j_2 fixos. Os valores m\~{a}ximos para m_1 e m_2 s\~{a}o respectivamente j_1 e j_2 , o que implica no fato de que o valor m\~{a}ximo de $m = m_1 + m_2$ seja de $j_1 + j_2$. Como m vai de $-j$ at\~{e} j , ent\~{a}o:

$$j_{\text{m\~{a}x}} = j_1 + j_2 \quad (\text{B.39})$$

O segundo mais alto \eacute; $j_1 + j_2 - 1$, continuando:

$$j_1 + j_2, \quad j_1 + j_2 - 1, \quad j_1 + j_2 - 2, \quad \dots, \quad j_{\text{min}} \quad (\text{B.40})$$

onde j_{min} \eacute; o menor valor poss\~{i}vel de j . Temos que o n\~{u}mero total de estados poss\~{i}veis \eacute;

$$\text{n\~{u}mero de estados} = \sum_{j_{\text{min}}}^{j_{\text{max}}} (2j + 1) \quad (\text{B.41})$$

Da equa\~{c}o\~{e} B.40, pode-se chegar \~{a}:

$$j_{\text{min}} = |j_2 - j_1| \quad (\text{B.42})$$

Ent\~{a}o, a soma dos momentos angulares caracterizados pelos n\~{u}meros qu\~{a}nticos j_1 e j_2 , gera um momento angular total cujo n\~{u}mero qu\~{a}ntico j tem os valores poss\~{i}veis:

$$j = j_1 + j_2, \quad j_1 + j_2 - 1, \quad \dots, \quad |j_2 - j_1| \quad (\text{B.43})$$

B.3.1.1 Momento Angular Orbital Total

O momento angular eletrônico orbital total de um átomo multieletrônico pode ser definido como a soma vetorial dos momentos angulares individuais dos elétrons, sendo:

$$\vec{L} = \sum_{i=1}^n \vec{L}_i \quad (B.44)$$

Via de regra, os momentos angulares individuais dos elétrons \vec{L}_i não comutam com o Halmiltoniano atômico, equação B.1, no entanto, se desprezarmos a interação spin-orbita, pode ser demonstrado que \vec{L} , equação B.44, comuta com o hamiltoniano atômico. Desse modo, podemos caracterizar um estado atômico através de um número quântico l , onde $\sqrt{l(l+1)}\hbar^2$ é o módulo do momento angular eletrônico orbital total e, assim, a função de onda ψ de um átomo multieletrônico obedece a equação de autovalor:

$$L^2\psi = L(L+1)\hbar^2\psi \quad (B.45)$$

A correspondência entre o número quântico do momento angular eletrônico orbital total l de um átomo e sua respectiva letra indicativa é dado segundo a tabela a seguir:

Tabela B.9: Correspondência entre l suas respectivas letras.

L	0	1	2	3	4	5	6
Letra	S	P	D	F	G	H	I

Na representação do momento angular orbital total usa-se letras maiúsculas, o que difere dos momentos angulares de elétrons individuais, que são especificados por letras minúsculas.

B.3.1.2 Momento Angular de Spin Eletrônico Total

Pode-se definir o momento angular de spin eletrônico total \vec{S} de um átomo como o vetor soma dos spins eletrônicos individuais:

$$\vec{S} = \sum_{i=1}^n \vec{S}_i \quad (B.46)$$

Como dito anteriormente, o Hamiltoniano atômico dado na equação B.1 não contém termos de interação spin-órbita, portanto, comuta com qualquer operador que dependa apenas de coordenadas de spin, inclusive os operadores do momento angular de spin total S^2 e S_z . Apesar do operador S^2 comutar com o Hamiltoniano H , as funções de onda atômica ψ podem não ser autofunções do operador S^2 . Para que isto ocorra é necessário que obedecemos o princípio de anti-simetria de Pauli, no qual cada autofunção ψ seja também autofunção de P_{ik} , o operador de troca, com autovalor -1 . A função de onda ψ será também autofunção de S^2 quando $[S^2, P_{ik}] = 0$. Assim, temos:

$$S^2\psi = S(S + 1)\hbar^2\psi \quad (B.47)$$

Com isso cada estado atômico pode caracterizar-se também por um número quântico de spin S .

B.3.2 Termos Atômicos

Uma configuração eletrônica qualquer pode gerar vários estados atômicos diversos, com diferentes autofunções de onda e autovalores de energia degenerados ou não degenerados. É de grande valia, então, sistematizar um método de terminologia para os estes vários estados atômicos diferentes.

Inicialmente será designado termo atômico o conjunto de estados atômicos de uma mesma configuração eletrônica degenerados em energia, estes estados, desprezando-se a interação spin-orbita, possuem os mesmos valores para L e S , autovalores do momento angular eletrônico orbital total e momento angular de spin eletrônico total respectivamente. Como a energia não depende das componentes L_z e S_z , a degenerescência ligada aos autovalores M_L e M_S são contabilizadas, e como estes variam de $-L, \dots, +L$ e $-S, \dots, +S$ respectivamente, cada termo, então, será formado por $(2L + 1)(2S + 1)$ estados atômicos de igual energia e numero de degenerescência do termo.

Portanto, o símbolo do termo atômico será representado por uma letra maiúscula, letra esta representativa do autovalor L , como mostrado na tabela B.9, e um superíndice à esquerda com o valor $2S + 1$, que é a multiplicidade do termo. O símbolo do termo atômico fica, então:

$$^{2S+1}L \quad (B.48)$$

Em configurações de subcamadas fechadas, teremos sempre pares de elétrons com número quântico magnético $+m$ e outro com $-m$, por este fato o único valor possível para M_S será zero, pois $M_S = \sum_i m_{si} = 0$, e, portanto, L deverá ser igual a zero para subcamadas fechadas. Isso faz com que configurações de subcamadas fechadas, ou abertas, só contribuam com termos do tipo:

$$^1S \quad (B.49)$$

Neste caso, como não há contribuição nem a L nem a S , podemos ignorar tais termos, e, conseqüentemente, tais subcamadas na hora de encontrarmos os termos da configuração.

Para elétrons não equivalentes, que se encontram em diferentes subcamadas, não precisamos nos preocupar com o princípio de anti-simetria de Pauli, pois, tais elétrons possuem diferentes valores de n , ou de l ou ambos. Os valores possíveis de L serão obtidos a partir de l_1 e l_2 , como em (B.43), o mesmo processo é realizado com S , s_1 e s_2 . Quando existirem mais de dois elétrons não equivalentes, devemos realizar o processo anterior, e após, repeti-lo com todos os valores obtidos e l_3 , e assim sucessivamente. O mesmo vale para S .

Para elétrons equivalentes, que se encontram em uma mesma subcamada, encontramos um problema adicional em se obter o símbolo do termo, este problema se dá pelo fato de não podermos ter todos os números quânticos iguais, previsto pelo princípio de Pauli. Como estão na mesma subcamada possuem os mesmos valores de números quânticos n e l , e é imprescindível que evitemos que dois elétrons tenham todos os mesmos números quânticos. Este fato exclui a possibilidade de fazermos todas as combinações possíveis. Logo, é conveniente montarmos uma tabela a fim de realizar as possíveis combinações.

B.3.2.1 Momento angular eletrônico total e níveis atômicos

O vetor momento angular eletrônico total é definido pela soma dos vetores \vec{L} e \vec{S} :

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (B.50)$$

este operador comuta com o Hamiltoniano atômico, seu número quântico associado varia como a regra B.40:

$$J^2\psi = J(J + 1)\hbar^2\psi, \quad (B.51)$$

$$J = L + S, \dots, |L - S|. \quad (B.52)$$

Como mencionado anteriormente, todos os estados que pertencem ao mesmo termo atômico têm a mesma energia. No entanto, quando levamos em conta a interação spin-orbita, podemos perceber que o valor do número quântico J afeta ligeiramente o a energia. A fim de discriminar tais termos com mesmos valores de L e S , devemos incluir um subíndice a direita do termo atômico:

$${}^{2S+1}L_J, \quad (B.53)$$

e cada termo está, então, $2J + 1$ vezes degenerado, correspondente aos autovalores M_J da componente J_z .

Apêndice C - Acoplamento Russel-Saunders e Acoplamento jj

Como descrito anteriormente, os momentos angulares e de spin dos elétrons individuais não comutam com o Hamiltoniano atômico, mas sim a soma vetorial destes. Porém, existem interações magnéticas entre os momentos angulares orbitais e de spin que afetam os níveis de energia. Neste caso devemos considerar dois esquemas de acoplamentos, o Acoplamento Russel-Saunders, que é importante em átomos que tem até cerca de 50 elétrons, e o acoplamento jj , válido para átomos com número atômico Z grandes.

O Hamiltoniano atômico, equação B.1, pode ser reescrito como:

$$H = H^0 + H_{rep} + H_{S.O.} \quad (C.54)$$

no qual, H^0 é a soma dos Hamiltonianos hidrogenoides:

$$H^0 = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{Ze'^2}{r_i} \right) \quad (C.55)$$

H_{rep} representa as repulsões intereletrônicas, sendo:

$$H_{rep} = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{e'^2}{r_{ji}}, \quad (C.56)$$

e $H_{S.O.}$ representa o termo de interação spin-orbita:

$$H_{S.O.} = \sum_{i=1}^n \zeta_i L_i \cdot S_i. \quad (C.57)$$

C.1 Acoplamento Russel-Saunders

No caso de átomos de muitos elétrons, com número atômico Z menores que 50, a energia de repulsão intereletrônica H_{rep} é grande comparada com a energia de interação spin-orbita $H_{S.O.}$. Desta forma, são geradas no espectro atômico estruturas adicionais não previstas se não considerarmos tal efeito, como por exemplo, no espectro do Argônio, pelo qual se podem observar dois picos atribuídos ao mesmo termo atômico 2P , gerados pelo acoplamento.

O acoplamento Russel-Saunders, também conhecido como acoplamento LS é a combinação que acontece entre o momento angular orbital total \vec{L} , e o momento angular de spin total \vec{S} de um átomo, e através deste obtemos \vec{J} pela soma dos anteriores, e este representa a própria interação spin-órbita. Os operadores \vec{L} e \vec{S} comutam com $H^0 + H_{rep}$, como dito anteriormente, no entanto, quando adicionamos o termo de interação spin-orbita $H_{S.O.}$, \vec{L} e \vec{S} não comutam mais com o operador Hamiltoniano H descrito em C.54. Se a interação spin-orbita é pequena, então, \vec{L} e \vec{S} quase comuta com H de C.54 e o acoplamento LS será válido. Para este acoplamento os bons números quânticos serão: L, M_L, S, M_S, J e M_J .

C.2 O acoplamento jj

Quando o número atômico Z é muito grande, para átomos do fim da tabela periódica, os efeitos relativísticos do movimento dos elétrons se torna importantes, e com isso as interações spin-orbita aumentam sua intensidade e $H_{S.O.}$ supera o termo de repulsão intereletrônica H_{rep} . Agora se torna necessário primeiro considerar o Hamiltoniano com a soma de $H^0 + H_{S.O.}$ e depois considerarmos o termo H_{rep} . Para esta situação os bons números quânticos são: L_i, S_i, J_i e j_i . Os momentos angulares não serão somados como anteriormente. Primeiro precisamos combinar os momentos angulares orbitais e de spin de cada elétron como:

$$\vec{J}_i = \vec{L}_i + \vec{S}_i \quad (C.58)$$

e então obter \vec{J} :

$$\vec{J} = \sum_{i=1}^n \vec{J}_i. \quad (C.59)$$

Apêndice D – Moléculas

D1 A Aproximação Born – Oppenheimer

Na seção anterior nosso sistema era composto apenas por um núcleo com número atômico Z e seus elétrons, nesta seção nos interessaremos por um sistema mais complexo composto por vários núcleos e muitos elétrons, ou seja, moléculas.

Desconsiderando o caráter relativístico do movimento dos elétrons, as interações spin-orbita, e se considerarmos os elétrons e núcleos como massas pontuais o Hamiltoniano tem a seguinte forma:

$$\hat{H} = T_e + T_n + V_{en} + V_{ee} + V_{nn} \quad (D.60)$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e'^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e'^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i > j} \frac{e'^2}{r_{ji}} \quad (D.61)$$

onde α e β denotam os núcleos e i e j denotam os elétrons. O primeiro termo da equação (D.60) é o operador energia cinética dos núcleos; o segundo termo é o operador energia cinética referente ao movimento dos elétrons; o terceiro termo é a energia potencial referente à repulsão entre os núcleos, sendo $r_{\alpha\beta}$ a distância entre os núcleos α e β , cujos números atômicos são Z_α e Z_β ; o quarto termo é a energia potencial de atração entre os elétrons e os núcleos, sendo $r_{\alpha i}$ a distância entre o elétron i e o núcleo α , e, o último termo é a energia potencial de repulsão entre os elétrons, sendo r_{ij} a distância entre os elétrons i e j .

Toda a discussão sobre o Hamiltoniano de sistemas tais como átomos e moléculas, foi analisada pelo físico americano J. Oppenheimer e por seu orientador M. Born através do que ficou conhecida como A Aproximação de Born-Oppenheimer, proposta em 1927. O objetivo desta aproximação é tornar possível encontrar uma solução aproximada para a equação de Schrödinger para sistemas extremamente complexos como moléculas. O ponto de partida de tal abordagem é o fato de que a massa do núcleo é da ordem de 2.000 vezes maior que a massa do elétron, o que faz com que os elétrons se movam muito mais rápido que os núcleos e se ajustem de maneira imediata a qualquer alteração na posição nuclear. Qualquer mudança na configuração nuclear é, portanto desprezível comparativamente ao movimento dos elétrons. A partir desse argumento podemos considerar a posição dos núcleos como sendo fixa, e o termo T_n , que corresponde à energia cinética dos núcleos no Hamiltoniano, será então desprezível, com essa condição resolvemos a equação de Schrödinger para os elétrons em um dado potencial eletrostático, parametrizado para uma dada configuração nuclear, dissociando assim, a parte eletrônica da equação de Schrödinger da parte nuclear.

Resolvendo a equação de Schrödinger independente do tempo, uma vez que o potencial do sistema é estacionário,

$$H \psi(q_i, q_\alpha) = E \psi(q_i, q_\alpha) \quad (D.62)$$

obtemos as funções de onda e a energia vibracional, rotacional e eletrônica da molécula. Inicialmente podemos supor a função de onda do sistema $\psi(q_i, q_\alpha)$ (onde q_i representa as coordenadas eletrônicas e q_α as coordenadas nucleares), como sendo:

$$\psi(q_i, q_\alpha) = \psi_e(q_i, q_\alpha) \psi_n(q_\alpha) \quad (D.63)$$

onde ψ_e corresponde a uma função de onda relativa somente à solução da parte eletrônica da equação de Schrödinger para uma dada configuração nuclear e ψ_n correspondendo a uma função de onda associada aos movimentos nucleares. Assim, a equação de Schrödinger pode ser reescrita como:

$$H \psi_e(q_i, q\alpha) \psi_n(q\alpha) = E \psi_e(q_i, q\alpha) \psi_n(q\alpha) \quad (D.64)$$

ou ainda, se separarmos no Halmiltoniano a parte eletrônica da parte nuclear, teremos então:

$$(T_n + V_{nn} + H_{el}) \psi_e \psi_n = E \psi_e \psi_n \quad (D.65)$$

onde $H_{el} = T_e + V_{en} + V_{ee}$ é o Hamiltoniano eletrônico, e portanto a energia eletrônica é dada pela equação de Schrödinger:

$$(T_e + V_{en} + V_{ee}) \psi_e \psi_n = E_{el} \psi_e \psi_n \quad (D.66)$$

Para que a resolução desta equação se torne viável, utilizamos a aproximação de Born-Oppenheimer, no qual o termo T_n de energia cinética dos núcleos na equação (D.65) se torna desprezível. E o termo V_{nn} se torna independente das coordenadas eletrônicas e deve ser uma constante para uma configuração nuclear fixa. Desta forma, a equação de Schrödinger eletrônica deve ser resolvida para cada configuração dos núcleos e o Hamiltoniano resultante consiste em um Hamiltoniano puramente eletrônico, incluindo a energia potencial de repulsão nuclear V_{nn} :

$$(H_{el} + V_{nn}) \psi_{el} = U \psi_{el} \quad (D.67)$$

onde U é a energia eletrônica somada a energia potencial de repulsão nuclear, $U = E_{el} + V_{nn}$. O Hamiltoniano puramente eletrônico H_{el} torna-se:

$$H_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_\alpha \sum_i \frac{Z_\alpha e'^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i>j} \frac{e'^2}{r_{ji}} \quad (D.68)$$

e a energia potencial de repulsão internuclear dada por:

$$V_{nn} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e'^2}{r_{\alpha\beta}} \quad (D.69)$$

Assim, como existem infinitas configurações nucleares possíveis, para cada uma delas devemos resolver (D.67), através da qual encontra-se um conjunto de funções de onda e energias eletrônicas, onde cada membro deste conjunto corresponde a um estado eletrônico molecular diferente. Assim como as funções de onda, as energias dependem parametricamente da configuração nuclear $U = U_n(q_{\alpha})$, onde n é o número quântico principal eletrônico.

Na equação D.67, as variáveis são as coordenadas eletrônicas. Logo V_{nn} sendo fixo para uma dada configuração nuclear, pode ser omitido do Hamiltoniano, o que não afeta as funções de onda, tendo como único efeito apenas um decréscimo em todos os autovalores de energia por um valor V_{nn} . Logo, uma vez que podemos omitir a repulsão internuclear, a equação D.67 fica:

$$H_{el} \psi_{el} = E_{el} \psi_{el} \quad (D.70)$$

Assim sendo, E_{el} é a energia puramente eletrônica. Logo podemos resolver a equação D.70 no lugar de D.67. As funções de onda permanecerão as mesmas e o autovalor U da equação D.67 é facilmente encontrado somando-se E_{el} ao valor V_{nn} dado por D.69, admitindo a mesma configuração particular dos núcleos, então:

$$U = E_{el} + V_{nn} \quad (D.71)$$

Se representarmos U graficamente em função da distância internuclear R para uma configuração nuclear dada de uma molécula diatômica, podemos obter dois estados, ou a molécula pode estar num estado ligado, ou num estado dissociativo, não ligado. No estado ligado, a curva de energia apresenta um ponto de mínimo em torno da separação de equilíbrio. Já no estado não ligado a curva de energia não apresenta um ponto de mínimo. Esses dois tipos de curva estão representados na figura D.3, no qual a curva em verde representa os estados ligados e a marrom representa os estados não ligados.

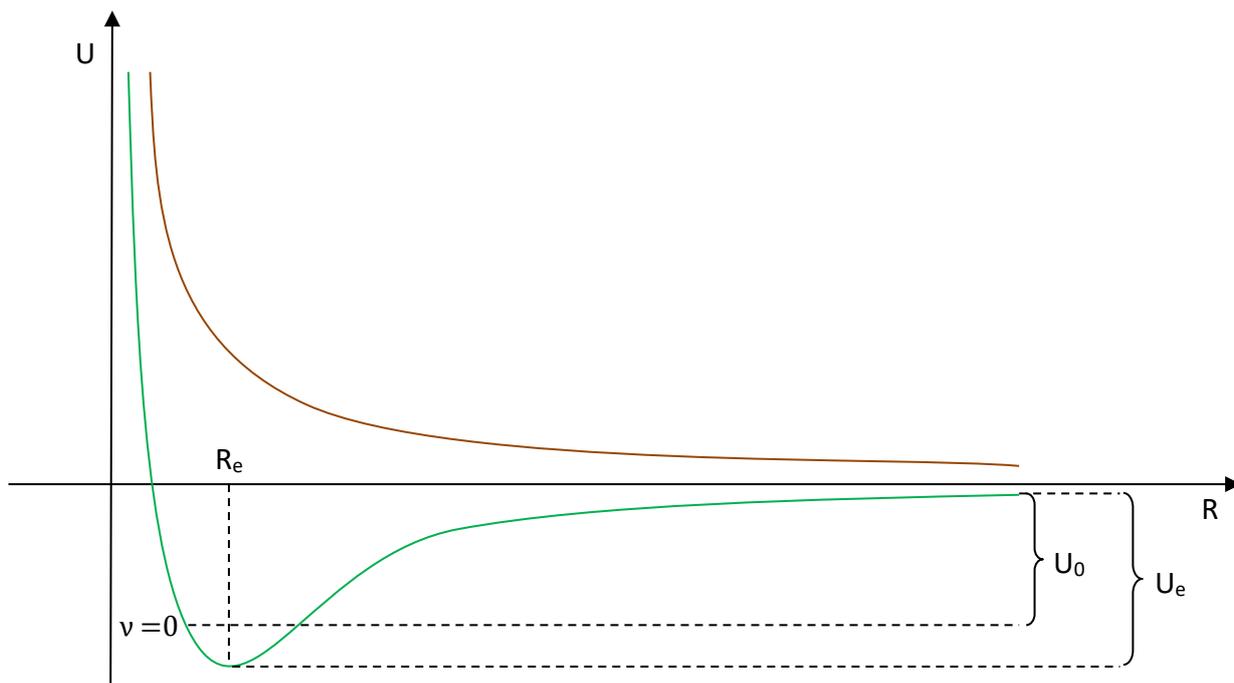


Figura D.3: Curvas de energia para uma molécula diatômica incluindo a repulsão internuclear em função da distância R entre os núcleos para um estado ligado (curva verde) e para um estado não ligado (curva marrom).

É possível observar que quando $R \rightarrow 0$, a repulsão internuclear faz $U \rightarrow \infty$ para os dois casos, estado ligado e não ligado. O valor R_e , que é dado pelo mínimo da curva do estado ligado, é chamado de distância de equilíbrio internuclear. A diferença entre o valor de U no limite da separação internuclear infinita e seu valor em R_e é chamada de energia de dissociação U_e :

$$U_e = U(\infty) - U(R_e) \quad (\text{D.72})$$

Se olharmos agora o movimento nuclear, observamos que a energia de dissociação de equilíbrio U_e , difere da energia de dissociação do estado vibracional fundamental U_0 , $U_0 < U_e$. Para o caso de uma molécula com energia rotacional nula podemos empregar a aproximação do oscilador harmônico para a vibração não nula da molécula diatômica, com isso, a energia do ponto zero é $\frac{1}{2} h\nu$. Esta energia aumenta a energia do estado fundamental do movimento nuclear em $\frac{1}{2} h\nu$ acima do mínimo da curva U do estado ligado, de forma que:

$$U_0 \approx U_e - \frac{1}{2} h\nu \quad (\text{D.73})$$

Devemos ressaltar ainda que para cada estado eletrônico seja necessário resolver a equação de Schrodinger D.70 e encontrar o respectivo $U(\mathbf{R})$, equação D.71, no qual será diferente dos outros e terá valores distintos para R_e, U_e e U_o . Com a equação de Schrödinger para os elétrons resolvida, devemos agora considerar os movimentos nucleares. De acordo que o sistema evolui os núcleos se movimentam e suas coordenadas também evoluem de $q'_\alpha \rightarrow q''_\alpha$, com isso a função de onda também evolui, de $\psi(q_i, q'_\alpha) \rightarrow \psi(q_i, q''_\alpha)$, e portanto a energia eletrônica varia suavemente segundo uma função dos parâmetros que definem a configuração nuclear. Assim, a equação de Schrödinger para o movimento dos núcleos é dada por:

$$H_n \psi_n = E \psi_n \quad (\text{D.74})$$

E o Hamiltoniano puramente nuclear é dado por:

$$H_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_\alpha \frac{1}{m_\alpha} \nabla_\alpha^2 + U(q_\alpha) \quad (\text{D.75})$$

Como o hamiltoniano da equação D.75 inclui $U(q_\alpha)$, equação D.71, que é a energia de configuração eletrônica mais o potencial de interação internuclear, o autovalor de energia E na equação D.74 é a energia total da molécula. Então, para cada estado eletrônico deve-se resolver uma equação de Schrödinger nuclear diferente, uma vez que U é diferente para cada estado.

A aproximação de Born – Oppenheimer que separa o movimento eletrônico do nuclear introduz pequenos erros para estados eletrônicos fundamentais de moléculas diatômicas. Correções para estados eletrônicos excitados são maiores do que para estados fundamentais, mas ainda sim são menores comparados aos erros gerados pelas aproximações usadas para resolver a equação de Schrödinger eletrônica para um sistema multieletrônico.

D.2 Orbitais Moleculares de Moléculas Diatômicas Homonucleares

Assim como no caso de átomos, no qual, descrevemos os átomos através dos orbitais atômicos, classificando os estados eletrônicos de acordo com seus números quânticos, se torna de grande necessidade e valia que realizemos tais procedimentos também para moléculas. Sendo assim, um **Orbital Molecular** será a parte espacial monoelétrica de um spin-orbital molecular. Estes foram estudados inicialmente por F.Hund e R.S. Mulliken nos anos de 1927 e 1928.

O caso mais simples de uma molécula diatômica é o íon molecular H_2^+ , para este caso podemos obter soluções exatas de suas autofunções e respectivos autovalores. No entanto, para qualquer outra molécula diferente desta a equação de Schrödinger não pode ser resolvida. Para isso devemos utilizar métodos aproximativos para resolver tais sistemas, bem como a aproximação de Born – Oppenheimer.

Na aproximação de Born – Oppenheimer a função de onda pode ser resolvida mediante a separação em uma função de onda eletrônica e outra nuclear. A função de onda eletrônica, que será denominado orbital molecular, é formada pela combinação linear de orbitais atômicos. Este procedimento é conveniente, uma vez que, os orbitais moleculares ψ se assemelham com a função de onda dos orbitais atômicos φ_i . A combinação linear toma a forma, como:

$$\psi = \sum_i c_i \varphi_i \quad (D.76)$$

No qual, c_i indicam os coeficientes da expansão.

Seguiremos nosso raciocínio para moléculas diatômicas homonucleares, uma vez que não é de nosso interesse chegar a tais conclusões para moléculas complicadas. Sendo assim, denotaremos os dois núcleos pelos subíndices 1 e 2, daqui em diante.

A fim de formar orbitais moleculares com a combinação de orbitais atômicos, é de grande importância que escolhamos orbitais atômicos com energias próximas, de forma que possam se sobrepor suavemente formando um orbital molecular ligante ou antiligante. A função de onda da molécula diatômica fica então:

$$\psi = c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2. \quad (D.77)$$

Os coeficientes de expansão c_1 e c_2 também servirão como parâmetros variacionais da equação B.7, no qual, desenvolvesse como se segue:

$$E = \frac{\int \psi^* H \psi \, d\tau}{\int \psi^* \psi \, d\tau} \quad (D.78)$$

Substituindo a equação D.77 nos integrandos de D.78, e se as funções φ_1 e φ_2 não são complexas, obtemos:

$$E = \frac{\int (c_1^2 \varphi_1 H \varphi_1 + c_1 c_2 \varphi_1 H \varphi_2 + c_2 c_1 \varphi_2 H \varphi_1 + c_2^2 \varphi_2 H \varphi_2) \, d\tau}{\int (c_1^2 \varphi_1^2 + 2c_1 c_2 \varphi_1 \varphi_2 + c_2^2 \varphi_2^2) \, d\tau} \quad (D.79)$$

Levando em consideração o fato de que cada orbital atômico é normalizado:

$$\int \varphi_1^2 \, d\tau = \int \varphi_2^2 \, d\tau = 1 \quad (D.80)$$

e que o Hamiltoniano H é Hermitiano:

$$\int \varphi_2 H \varphi_1 \, d\tau = \int \varphi_1 H \varphi_2 \, d\tau = H_{12} = H_{21} . \quad (D.81)$$

A integral D.81 é chamada de integral ressonante ou de enlace.

A integral, que se segue:

$$S_{12} = \int \varphi_1 \varphi_2 \, d\tau = S_{21} = S \quad (D.82)$$

é chamada integral de superposição ou integral de “*overlap*” e mede a magnitude de sobreposição entre os estados φ_1 e φ_2 . Além disso:

$$\int \varphi_1 H \varphi_1 d\tau = H_{11} \quad (D.83)$$

$$\int \varphi_2 H \varphi_2 d\tau = H_{22} \quad (D.84)$$

Estas integrais, D.83 e D.84, são chamadas de integrais de Coulomb.

Podemos reescrever D.79 substituindo-se D.80, D.81, D.82, D.83 e D.84, e obteremos:

$$E = \frac{c_1^2 H_{11} + 2c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22}}{c_1^2 + 2c_1 c_2 S + c_2^2} \quad (D.85)$$

Com a finalidade de otimizar os parâmetros variacionais c_1 e c_2 , utilizaremos o principio variacional. Precisamos, portanto, obter $\frac{\partial E}{\partial c_1}$ e $\frac{\partial E}{\partial c_2}$ e igualá-los a zero:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial c_1} = & \frac{2c_1 H_{11} + 2c_2 H_{12}}{c_1^2 + 2c_1 c_2 S + c_2^2} \\ & - \frac{(c_1^2 H_{11} + 2c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22})(2c_1 + 2c_2 S)}{(c_1^2 + 2c_1 c_2 S + c_2^2)^2} \end{aligned} \quad (D.86)$$

Melhorando ficamos com:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial c_1} = & 2 \frac{-c_1^2 c_2 H_{12} + c_2 c_1^2 S H_{11} - c_1 c_2^2 H_{22} + c_1 c_2^2 H_{11} + c_2^3 H_{12} - S c_2^3 H_{22}}{(c_1^2 + 2c_1 c_2 S + c_2^2)^2} \\ = & 0 \end{aligned} \quad (D.87)$$

A equação anterior pode ser rearranjada e ficaremos com:

$$\begin{aligned} c_1 \left[H_{11} - \left(\frac{H_{11} c_1^2 + 2c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22}}{c_1^2 + 2c_1 c_2 S + c_2^2} \right) \right] + \\ + c_2 \left[H_{12} - S \left(\frac{c_1^2 H_{11} + 2c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22}}{c_1^2 + 2c_1 c_2 S + c_2^2} \right) \right] = 0 \end{aligned} \quad (D.88)$$

Os termos entre parênteses podem ser identificados com a equação D.85, de modo que a equação D.88 torna-se:

$$c_1(H_{11} - E) + c_2(H_{12} - SE) = 0 \quad (D.89)$$

Podemos obter semelhantemente $\frac{\partial E}{\partial c_2} = 0$, e o resultado será:

$$c_1(H_{12} - ES) + c_2(H_{22} - E) = 0 \quad (D.90)$$

As equações seculares D.89 e D.90 formam um sistema com solução trivial para os coeficientes c_1 e c_2 . No intuito de evitar-la os valores de E devem ser encontrados resolvendo-se o determinante seguinte:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} - SE \\ H_{12} - ES & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (D.91)$$

Se a integral ressonante H_{12} for denominada por β , e as integrais de Coulomb $H_{11} = H_{22}$ denominadas por α , o determinante D.91, fica:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - SE \\ \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (D.92)$$

Resolvendo o determinante D.92 obtêm-se:

$$(\alpha - E)^2 - (\beta - SE)^2 = 0 \quad (D.93)$$

$$E = \frac{(\alpha - \beta S) \pm (\alpha S - \beta)}{(1 - S)(1 + S)} \quad (D.94)$$

Se no denominador de D.94 considerarmos a soma dos termos entre parênteses, então, teremos a solução:

$$E_+ = \frac{\alpha - \beta S + \alpha S - \beta}{(1 - S)(1 + S)} = \frac{(1 + S)(\alpha - \beta)}{(1 - S)(1 + S)} = \frac{(\alpha - \beta)}{(1 - S)} \quad (D.95)$$

Por outro lado, se considerarmos a subtração, teremos:

$$E_- = \frac{\alpha - \beta S - \alpha S + \beta}{(1 - S)(1 + S)} = \frac{(1 - S)(\alpha + \beta)}{(1 - S)(1 + S)} = \frac{(\alpha + \beta)}{(1 + S)} \quad (D.96)$$

Logo, as equações D.95 e D.96, são as duas soluções não triviais do determinante D.92. Assumindo a hipótese de que $S = 0$, e que o Hamiltoniano H é o mesmo que o atômico, α será idêntica à energia atômica $\alpha = E_A$, o que irá gerar o seguinte resultado:

$$E_{\pm} \approx E_A \pm \beta \quad (D.97)$$

Logo, chega-se a dois orbitais moleculares que são identicamente deslocados em relação a E_A , separados entre si por uma quantidade de energia dada por 2β , estas duas raízes da equação D.93 representam para uma molécula diatômica homonuclear, como o H_2^+ , o estado fundamental e primeiro estado excitado, conforme mostrado na figura D.4, a seguir:

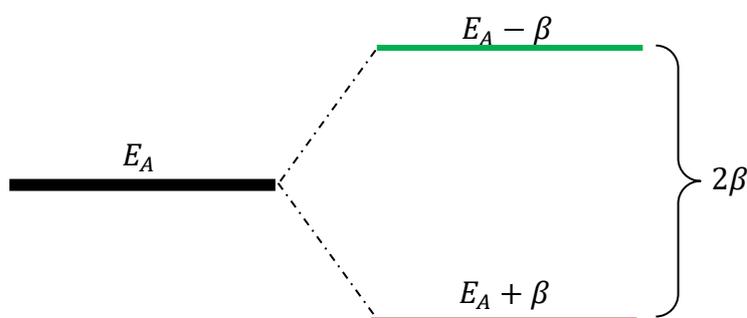


Figura D.4: Dois orbitais atômicos idênticos se juntam para formar dois orbitais moleculares que diferem de 2β em energia.

Com isso, podemos reescrever as equações D.89 e D.90, como:

$$c_1(\alpha - E) + c_2\beta = 0 \quad (D.98)$$

$$c_1\beta + c_2(\alpha - E) = 0 \quad (D.99)$$

Ao substituírmos no sistema de equações acima, os valores de $E = E_+$ ou E_- , encontra-se $c_1/c_2 = +1$ ou -1 , respectivamente, que corresponderão às funções de onda ψ_+ e ψ_- , que podem ser escritas como:

$$\psi_+ = N_+(\varphi_1 + \varphi_2) \quad (D.100)$$

$$\psi_- = N_-(\varphi_1 - \varphi_2) \quad (D.101)$$

Onde N_+ e N_- são as constantes de normalização, que podem ser obtidas através do fato de que a densidade de probabilidade de qualquer função de onda deva ser igual a unidade quando esta é integrada sobre todo o espaço, ou seja:

$$\int \psi_+^2 d\tau = \int \psi_-^2 d\tau = 1 \quad (D.102)$$

Assim, considerando que N_{\pm} sejam constantes não complexas temos:

$$\int \psi_+^2 d\tau = \int N_+^2 (|\varphi_1|^2 + \varphi_1^* \varphi_2 + \varphi_2^* \varphi_1 + |\varphi_2|^2) d\tau = 1 \quad (D.103)$$

$$N_+^2 \left(\int |\varphi_1|^2 d\tau + \int \varphi_1^* \varphi_2 d\tau + \int \varphi_2^* \varphi_1 d\tau + \int |\varphi_2|^2 d\tau \right) = 1 \quad (D.104)$$

A segunda e terceira integrais da equação D.104 são as integrais de sobreposição $S=0$, pois estamos tratando de uma combinação linear de funções de onda atômicas ortogonais. A primeira e a quarta devem ser iguais a unidade, pois as funções de onda atômicas foram consideradas normalizadas, equação D.80. Desta forma a equação D.104 fica:

$$N_+^2 = 1 \quad (D.105)$$

$$N_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (D.106)$$

Analogamente:

$$\int \psi_-^2 d\tau = \int N_-^2 (|\varphi_1|^2 - \varphi_1^* \varphi_2 - \varphi_2^* \varphi_1 + |\varphi_2|^2) d\tau = 1 \quad (D.107)$$

e,

$$N_- = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (D.108)$$

Finalmente, podemos reescrever as equações D.80 e D.81, como:

$$\psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 \pm \varphi_2) \quad (D.109)$$

As funções de onda ψ_{\pm} são soluções da equação de Schrödinger. A função de onda ψ_+ é caracterizada por possuir uma maior densidade de elétrons na região entre os dois núcleos, desta forma, é chamada de orbital molecular ligante uma vez que ligará os elétrons ao núcleo. A função de onda ψ_- possui uma densidade eletrônica maior na região periférica dos núcleos, sendo esta denominada de orbital antiligante.

É sabido que a energia dos orbitais moleculares depende de m^2 , onde m é a componente do momento angular orbital do elétron segundo o eixo molecular, e cada nível eletrônico com $m \neq 0$ está duplamente degenerado, correspondendo a estados com números quânticos $+|m|$ e $-|m|$. Na notação para moléculas diatômicas, o valor absoluto de m é λ . Para especificar o valor absoluto de λ em unidades atômicas, emprega-se um código de letras similar à notação s,p,d,f para os estados atômicos:

Tabela D.10 Especificações dos orbitais moleculares

λ	0	1	2	3	4
Letra	σ	π	δ	φ	γ

Classificamos também os estados quanto a sua paridade. Para funções de onda pares empregamos o sub-índice “g”, da palavra alemã “gerade” que significa par. Para funções de onda ímpares, aplica-se “u” de “ungerade” que significa ímpar. Se a notação $\sigma_g 1S$ indica que este nível se dissocia em átomos $1s$. Além disso, quando denotarmos um orbital molecular com um asterisco, como em $\sigma_u^* 1S$, quer dizer que este orbital é antiligante, caso contrário se o orbital não possuir o asterisco, significa que o orbital é ligante.

Como na teoria de ligações de valência, a teoria dos orbitais moleculares, considera a sobreposição de orbitais de valência. O princípio fundamental da teoria dos orbitais moleculares baseia-se no fato de que orbitais atômicos combinam-se para formar orbitais moleculares, onde estes últimos possuem energias diferentes dependendo do tipo de sobreposição. Por exemplo,

quando um átomo se aproxima do outro, dois orbitais s, dois orbitais p segundo o eixo da ligação, ou um orbital s e um orbital p podem combinar-se, formando um orbital molecular σ . Quando os orbitais combinados não estão segundo o eixo de ligação, mas estão posicionados de modo a possibilitar uma superposição positiva, forma-se um orbital molecular π . No orbital ligante, as funções de onda atômicas que se combinam para formar o orbital molecular, estão em fase e sobrepõem-se construtivamente (se somam). Nos orbitais antiligantes, as funções de onda estão fora de fase e sobrepõem-se destrutivamente (se subtraem).

De um modo geral, os orbitais quanto à energia se classificam por:

- *Orbitais ligantes*: a energia de um orbital molecular ligante equivale a um valor de energia menor do que a dos orbitais atômicos que lhe deu origem. Quando o elétron está neste orbital (elétron ligante), dizemos que ele contribui para a ligação.
- *Orbitais não-ligantes*: a energia de um orbital molecular não-ligante é aproximadamente igual à energia dos orbitais atômicos que lhe deu origem.
- *Orbitais antiligantes*: a energia de um orbital molecular antiligante equivale a um valor de energia maior do que a dos orbitais atômicos que lhe deu origem.

Um exemplo que pode ser dado é o da formação de dois orbitais moleculares a partir de dois orbitais atômicos 1s. A combinação em fase produz um orbital molecular ligante $\sigma_g 1s$ com energia menor que o orbital atômico 1s. A combinação fora de fase, ou seja quando a densidade eletrônica internuclear é baixa, produz um orbital antiligante $\sigma_u^* 1s$ com energia maior que o orbital atômico 1s.

O orbital molecular antiligante possui um plano nodal que é a região onde a probabilidade de encontrar um elétron é nula.

Para uma molécula homonuclear diatômica, podem-se construir orbitais moleculares a partir da combinação dos orbitais atômicos 1s, 2s e 2p como mostra o diagrama da figura 2.9.

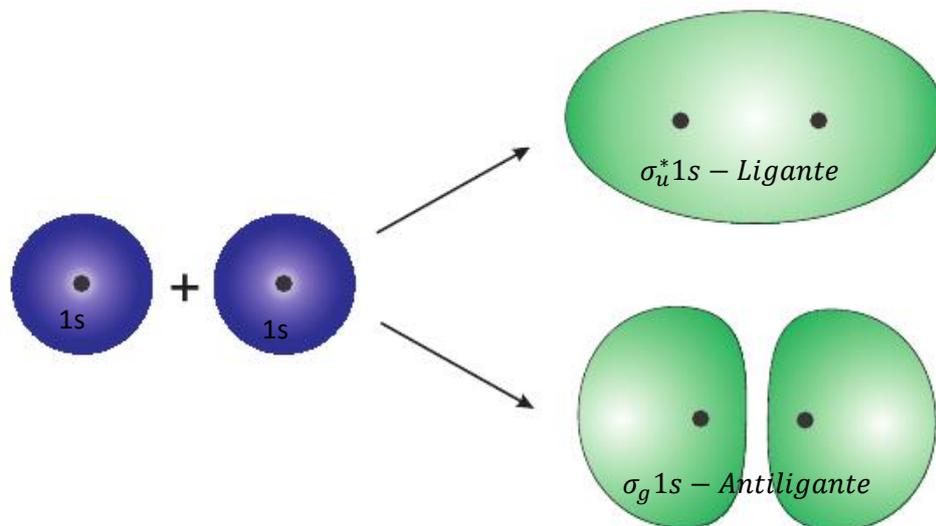


Figura D.10: Orbitais moleculares formados a partir da sobreposição de dois orbitais atômicos 1s.

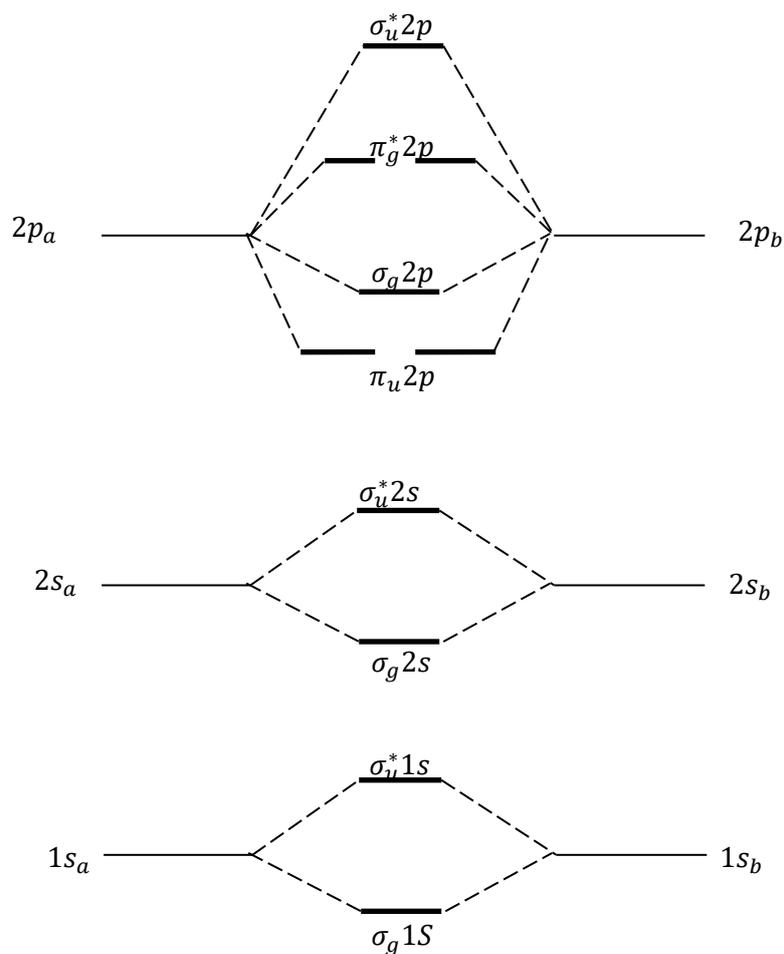


Figura D.11: Formação dos orbitais moleculares a partir dos orbitais atômicos 1s, 2s e 2p.

No diagrama de orbital molecular da figura D.11, cada linha representa um orbital molecular que é o volume dentro do qual é relativamente alta a probabilidade de encontrarmos a carga eletrônica. O volume do orbital molecular cerca a molécula inteira. É assumido que os elétrons ocupam os orbitais moleculares assim como preenchem os orbitais atômicos nos átomos. Desta forma, os orbitais moleculares são preenchidos de modo que a molécula fique com a energia potencial de menor intensidade. Além disso, em cada orbital o apenas dois elétrons podem ocupá-lo, de acordo com o Princípio da exclusão de Pauli. Orbitais de mesma energia parcialmente ocupados possuem spins paralelos antes de eles começarem a se emparelhar (Regra de Hund).

Por exemplo, a configuração do estado fundamental do nitrogênio molecular, é:

$$(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\pi_u 2p)^4 (\sigma_g 2p)^2 \quad (D. 110)$$

O caráter ligante de um elétron em um orbital ligante é aproximadamente cancelado pelo caráter antiligante de um elétron em um orbital antiligante. Logo, no nitrogênio, $(\sigma_g 1s)$ é cancelado por $(\sigma_u^* 1s)$, assim como $(\sigma_g 2s)$ cancela-se com $(\sigma_u^* 2s)$. Portanto, restam seis elétrons nos orbitais ligantes $(\pi_u 2p)$ e $(\sigma_g 2p)$, resultando em uma ligação tripla.

Apêndice E - Termos Eletrônicos de Moléculas Diatômicas

Do mesmo modo que procedemos para átomos, no qual, utilizamos os termos atômicos a fim de representar os níveis atômicos, descreveremos também método semelhante utilizado para caracterizar uma dada configuração eletrônica de moléculas diatômicas.

Para os átomos, cada série de orbitais atômicos degenerados constituem uma subcamada atômica. Por exemplo, os orbitais atômicos $2p_{+1}$, $2p_0$ e $2p_{-1}$ são estados degenerados da subcamada $2p$. Para as moléculas, cada série de orbitais moleculares degenerados constituem uma camada molecular. Assim, os orbitais moleculares $\pi_u 2p_{+1}$ e $\pi_u 2p_{-1}$ constituem a camada $\pi_u 2p$.

Uma configuração eletrônica molecular será, então, definida dando o número de elétrons em cada camada. Por exemplo:

$$(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\pi_u 2p)^4 (\sigma_g 2p)^2 \quad (E. 111)$$

O operador para a componente axial do momento angular orbital eletrônico total comuta com o Hamiltoniano. E seus valores possíveis são $M_L \hbar$, no qual, $M_L = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$. Para calcular M_L somamos os números magnéticos m dos elétrons individuais. A letra do símbolo do termo molecular Λ será definida como:

$$\Lambda \equiv |M_L| \quad (E.112)$$

O seguinte código especifica os valores de Λ :

Tabela E.11 Especificações para Λ .

Λ	0	1	2	3	4
Letra	Σ	Π	Δ	Φ	Γ

Pelo fato dos da energia eletrônica depender de M_L^2 , vemos que há um degenerescência associado à estes valores, sendo $M_L \neq 0$. As letras minúsculas, como retro citado, denotam elétrons individuais e as letras maiúsculas representarão a molécula como um todo.

Os spins eletrônicos individuais seguirão as regras usuais dos átomos e a quantidade $2S + 1$ será chamado multiplicidade de spin, e indicaremos-los como um superíndice esquerdo do símbolo Λ .

$$^{2S+1}\Lambda \quad (E.113)$$

Quando tivermos para uma mesma configuração eletrônica, mesmos Λ e S de um dado estado, teremos o mesmo termo eletrônico.

Uma molécula diatômica com camada eletrônica completa contem um ou mais orbitais moleculares completos. E para cobrir o princípio de exclusão Pauli nos orbitais, devemos ter os elétrons com diferentes m_S . No caso de uma camada cheia $M_S = \sum_{i=1}^n m_i = 0$, conseqüentemente $S = 0$ e $\Lambda = 0$, e o termo correspondente à camada fechada será $^1\Sigma$, não sendo, portanto, necessário considerar elétrons em camada cheias.

Levando em conta agora mais de dois elétrons, no qual, estes estejam em diferentes camadas moleculares, chamados não equivalentes. Neste caso não precisamos nos preocupar com o princípio de exclusão de Pauli, já que pelo menos um de seus números quânticos é diferente um do outro. Então, sejam dois elétrons σ não equivalentes, numa configuração $\sigma\sigma$,

onde ambos possuem m iguais a zero, o que implica em $M_L = 0$, e autovalores de spin $s_1 = 1/2$ e $s_2 = 1/2$, os valores de S poderão assumir os valores 0 ou 1. Esta configuração dará origem aos termos $^1\Sigma$ e $^3\Sigma$. Analogamente, uma configuração do tipo $\sigma\pi$ gerará os termos $^1\Pi$ e $^3\Pi$.

Se analisarmos a configuração $\pi\pi$ de dois elétrons em camadas diferentes, então, cada elétron não equivalente possui $m = \pm 1$ e os valores de $M_L = +2, -2, 0$ e 0 . Os valores de Λ serão 2, 0 e 0 e os termos são $^1\Delta$, $^3\Delta$, $^1\Sigma$, $^3\Sigma$, $^1\Sigma$ e $^3\Sigma$. Os valores $+2$ e -2 correspondem aos dois estados degenerados de mesmo termo Δ . Entretanto, os valores $M_L = 0$ correspondem aos dois termos Σ diferentes, e que não são degenerados (a não ser se considerarmos o spin).

Agora vamos às funções de onda desta configuração, por exemplo.

Esse tipo de configuração com dois elétrons, cada elétron pode assumir dois estados de spin possíveis, e as quatro funções de onda de spin são

$$\alpha(1)\alpha(2), \quad \beta(1)\beta(2), \quad \alpha(1)\beta(2), \quad \alpha(2)\beta(1) \quad (\text{E. 114})$$

Onde α e β podem ser estados de spin “up” ou “down” dos elétrons 1 ou 2. Estas funções, no entanto, não são nem simétrica nem antisimétrica com respeito a troca de elétrons. Para isso, devemos realizar as seguintes combinações lineares:

Tabela E.12 Valores dos números quânticos de spin total

	Funções de Onda de Spin	S	M_s
Tripleto	$\alpha(1)\alpha(2)$	1	1
	$\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]$	1	0
	$\beta(1)\beta(2)$	1	-1
Singleto	$\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$	0	0

A fim de descrever as subcamadas π , como π e π' , e usando subíndices para indicar os valores de m . O termo Δ , os dois elétrons possuem $m = \pm 1$. Desta forma, devemos tomar o mesmo cuidado com as funções de spin 2.116, a respeito da simetria ou antisimetria das funções, deve-se, então, tomar combinações lineares, a menos de constantes de normalização, para ambos os elétrons com $m = +1$ ou $m = -1$, respectivamente:

$m = +1$

$${}^1\Delta: \pi_{+1}(1)\pi'_{+1}(2) + \pi_{+1}(2)\pi'_{+1}(1) \quad (E.115)$$

$${}^3\Delta: \pi_{+1}(1)\pi'_{+1}(2) - \pi_{+1}(2)\pi'_{+1}(1) \quad (E.116)$$

$m = -1$

$${}^1\Delta: \pi_{-1}(1)\pi'_{+1}(2) + \pi_{-1}(2)\pi'_{+1}(1) \quad (E.117)$$

$${}^3\Delta: \pi_{-1}(1)\pi'_{+1}(2) - \pi_{-1}(2)\pi'_{+1}(1) \quad (E.118)$$

As funções E.115 e E.117 são simétricas com respeito à troca dos elétrons, e estes devem ir com o termo singleto $S = 0$ da tabela E.7, este corresponde ao fator de spin de dois elétrons antissimétricos. E as funções E.115 e E.117 são os fatores espaciais das funções de onda dos dois estados do termo ${}^1\Delta$ duplamente degenerado. As funções E.116 e E.118 são antissimétricas com respeito troca eletrônica, estas, então, devem ir com funções de spin simétricas triplete da tabela E.7, gerando, assim, seis estados degenerados para o termo ${}^3\Delta$.

As funções de onda do termo Σ possuem dois elétrons com $m = +1$ e $m = -1$, e através de combinações lineares da seguintes funções:

$$\pi_{+1}(1)\pi'_{-1}(2), \quad \pi_{+1}(2)\pi'_{-1}(1), \quad \pi_{-1}(1)\pi'_{+1}(2), \quad \pi_{-1}(2)\pi'_{+1}(1), \quad (E.119)$$

Podemos obter funções de ondas simétricas e antisimétricas, como se segue:

$${}^1\Sigma^+: \pi_{+1}(1)\pi'_{-1}(2) + \pi_{+1}(2)\pi'_{-1}(1) + \pi_{-1}(1)\pi'_{+1}(2) + \pi_{-1}(2)\pi'_{+1}(1) \quad (E.120)$$

$${}^1\Sigma^-: \pi_{+1}(1)\pi'_{-1}(2) + \pi_{+1}(2)\pi'_{-1}(1) - \pi_{-1}(1)\pi'_{+1}(2) - \pi_{-1}(2)\pi'_{+1}(1) \quad (E.121)$$

$${}^3\Sigma^+: \pi_{+1}(1)\pi'_{-1}(2) - \pi_{+1}(2)\pi'_{-1}(1) + \pi_{-1}(1)\pi'_{+1}(2) - \pi_{-1}(2)\pi'_{+1}(1) \quad (E.122)$$

$${}^3\Sigma^-: \pi_{+1}(1)\pi'_{-1}(2) - \pi_{+1}(2)\pi'_{-1}(1) - \pi_{-1}(1)\pi'_{+1}(2) + \pi_{-1}(2)\pi'_{+1}(1) \quad (E.123)$$

As funções de onda E.120 e E.121 são simétricas e acompanham a função de onda de spin singleto antissimétrica da tabela E.7. As funções E.122 e E.123 são antissimétricas e, portanto, são os fatores espaciais das funções de onda dos dois termos ${}^3\Sigma$.

Os números quânticos L, S e J classificam os estados quânticos e especificam as regras de seleção para átomos de forma correta. Para moléculas diatômicas homonucleares, os números quânticos Λ , S e Ω não são suficientes para esta finalidade, assim, é indispensável observar as propriedades de simetria da função de onda eletrônica.

È possível ressaltar duas propriedades importantes, a primeira é a propriedade de simetria “ g ” ou “ u ” que indica se a função de onda é par ou ímpar, como já discutido. A segunda propriedade de simetria é aplicada em todas as moléculas diatômicas e se preocupa com a simetria da função de onda pela reflexão em torno de qualquer plano que contenha o eixo internuclear. Se a função de onda é simétrica para esta reflexão, o estado será rotulado com “+” e se for antissimétrica será rotulado com “-“. Este simbolismo é normalmente utilizado para os estados Σ .

Tabela E.13 Termos eletrônicos de moléculas diatômicas

Configuração	Termos
$\sigma\sigma$	$^1\Sigma^+, ^3\Sigma^+$
$\sigma\pi; \sigma\pi^3$	$^1\Pi, ^3\Pi$
$\pi\pi; \pi\pi^3$	$^1\Sigma^+, ^3\Sigma^+, ^1\Sigma^-, ^3\Sigma^-, ^1\Delta, ^3\Delta$
$\pi\delta; \pi^3\delta; \pi\delta^3$	$^1\Pi, ^3\Pi, ^1\Phi, ^3\Phi$
σ	$^2\Sigma^+$
$\sigma^2; \pi^4; \delta^4$	$^1\Sigma^+$
$\pi; \pi^3$	$^2\Pi$
π^2	$^1\Sigma^+, ^3\Sigma^-, ^1\Delta$
$\delta; \delta^3$	$^2\Delta$
δ^2	$^1\Sigma^+, ^3\Sigma^-, ^1\Gamma$

Para os elétrons equivalentes de π^2 , o princípio de Pauli assegura que existam menos termos do que para a correspondente configuração para elétrons não equivalentes. Desta forma, para a configuração dos dois elétrons π equivalentes, quatro das oito funções de E.115, E.116, E.117, E.118, E.120, E.121, E.122 e E.123, desaparecem, e as funções restantes geram os termos $^1\Delta, ^1\Sigma^+$ e $^3\Sigma^-$.

A tabela E.7 relaciona os termos que advêm de várias configurações eletrônicas. Uma camada completa sempre gera um termo $^1\Sigma^+$. Uma configuração π^3 gera o mesmo termo que uma configuração π .

Apêndice F - Espectroscopia Eletrônica

F.1 Teorema de Koopman

Em espectroscopia, é de extrema importância que se realize medidas de potenciais de ionização para remover elétrons de diferentes orbitais moleculares. Neste sentido, existe uma abordagem que estabelece a igualdade entre a magnitude do potencial de ionização, I_j , e a energia do orbital molecular ε_j :

$$I_j = -\varepsilon_j \quad (\text{F.124})$$

Esta importante relação é conhecida como Teorema de Koopman e significa que o espectro eletrônico de um átomo ou molécula é uma representação direta do diagrama de energia orbital molecular, e dá não apenas as energias orbitais moleculares, mas também de forma indireta, a mudança da geometria molecular causada pela remoção de um elétron em cada orbital. Tais alterações revelam o caráter dos orbitais, se eles são ligantes, antiligantes ou não-ligantes, assim como suas energias de ligação são localizadas nas moléculas.

F.2 Principais características do espectro eletrônico

Ao transferirmos energia para um átomo ou molécula através do choque de um elétron ou incidência de um fóton, se a energia for suficiente para ionizar elétrons da camada de valência, isto é, de orbitais que estão envolvidos em ligações químicas e são caracterizados pelo maior número quântico principal dos orbitais atômicos ocupados, então a molécula ou o átomo poderá ser ionizar-se.

Em cada orbital, j , de um átomo ou molécula, os elétrons possuem uma energia de ligação característica que é a energia mínima necessária para ejetá-lo ao infinito. Parte da energia incidente é utilizada para superar esta energia de ligação, I_j , e o restante deve aparecer

como energia cinética do elétron ejetado. Os elétrons ejetados são separados de acordo com suas energias cinéticas em um analisador de energias, são detectados e os dados obtidos são armazenados. Assim, o espectro eletrônico é um registro do número de elétrons detectados em cada energia, e um pico é encontrado no espectro a cada energia relacionada à energia de ligação através da energia cinética dos elétrons ejetados, como mostra a figura abaixo:

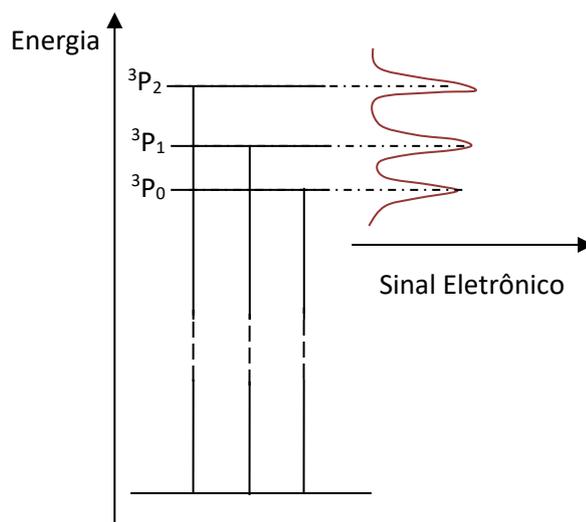


Figura F.12: Espectro Eletrônico

Se a espécie for uma molécula, existem possibilidades adicionais de excitações vibracionais ou rotacionais na ionização, e então a energia dos elétrons ejetados pode ser reduzida. O espectro pode conter algumas linhas vibracionais para cada tipo de elétron ionizado, então o sistema de linhas correspondentes a um único orbital molecular, constitui o que é chamado de banda.

De acordo com o teorema de Koopman, existem duas regras aproximadas que fazem a ligação entre o espectro eletrônico e a estrutura molecular eletrônica:

1. Cada banda encontrada no espectro eletrônico corresponde à ionização de um único orbital molecular;
2. Cada orbital molecular ocupado com energia de ligação menor do que a do elétron incidente produz uma única banda no espectro.

Porém, existem três motivos que mostram a existência de mais bandas no espectro que orbitais de valência na molécula. O primeiro é que 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. Segundo é que a ionização de um orbital molecular degenerado ocupado pode produzir tantas bandas no espectro quantos existem componentes orbitais, pois embora os orbitais sejam degenerados na molécula, eles podem não ser no íon positivo. O mecanismo que remove a degenerescência é o acoplamento spin-órbita. Por último, a ionização de moléculas que possuem elétrons desemparelhados, pode produzir muito mais bandas que o número de orbitais ocupados existentes na molécula, e isto faz com que o teorema de Koopman não seja válido.

F.3 O Princípio De Franck-Condon

Em 1925, Franck pôde explicar os vários tipos de distribuições de intensidades encontradas em transições vibracionais nos espectros de absorção para moléculas. As intensidades relativas das linhas vibracionais em uma banda de ionização são também relacionadas pelo poder de ligação do elétron removido. Excitações vibracionais intensas estão associadas com uma mudança no tamanho na ligação de equilíbrio na ionização, e esta relação é mostrada na figura 1. A ionização por si própria é um processo rápido que dura cerca de 10^{-15} s, tempo que o elétron ejetado demora para sair das proximidades do íon molecular. Os movimentos dos núcleos que compõem as vibrações duram cerca de 10^{-13} s, ou seja, são duas ordens de grandeza mais lentos do que a ionização, portanto como este tempo é tão pequeno, a molécula se comporta durante a transição como se possuísse seus núcleos fixos.

As distâncias nucleares, portanto, permanecem constantes durante a transição e o processo pode ser representado por uma linha vertical no diagrama de energia potencial. Tal consideração é válida para moléculas em geral e é conhecida como princípio de Franck-Condon. O fato de que a extensão da ligação na molécula não possui um valor fixo, mas pode estar dentro de uma faixa com uma probabilidade em cada ponto dada pelo quadrado da função de onda vibracional, é uma consequência do princípio da incerteza de Heisenberg. Transições verticais podem ocorrer a partir de qualquer ponto nesta faixa, de acordo com a posição instantânea dos núcleos no momento da ionização.

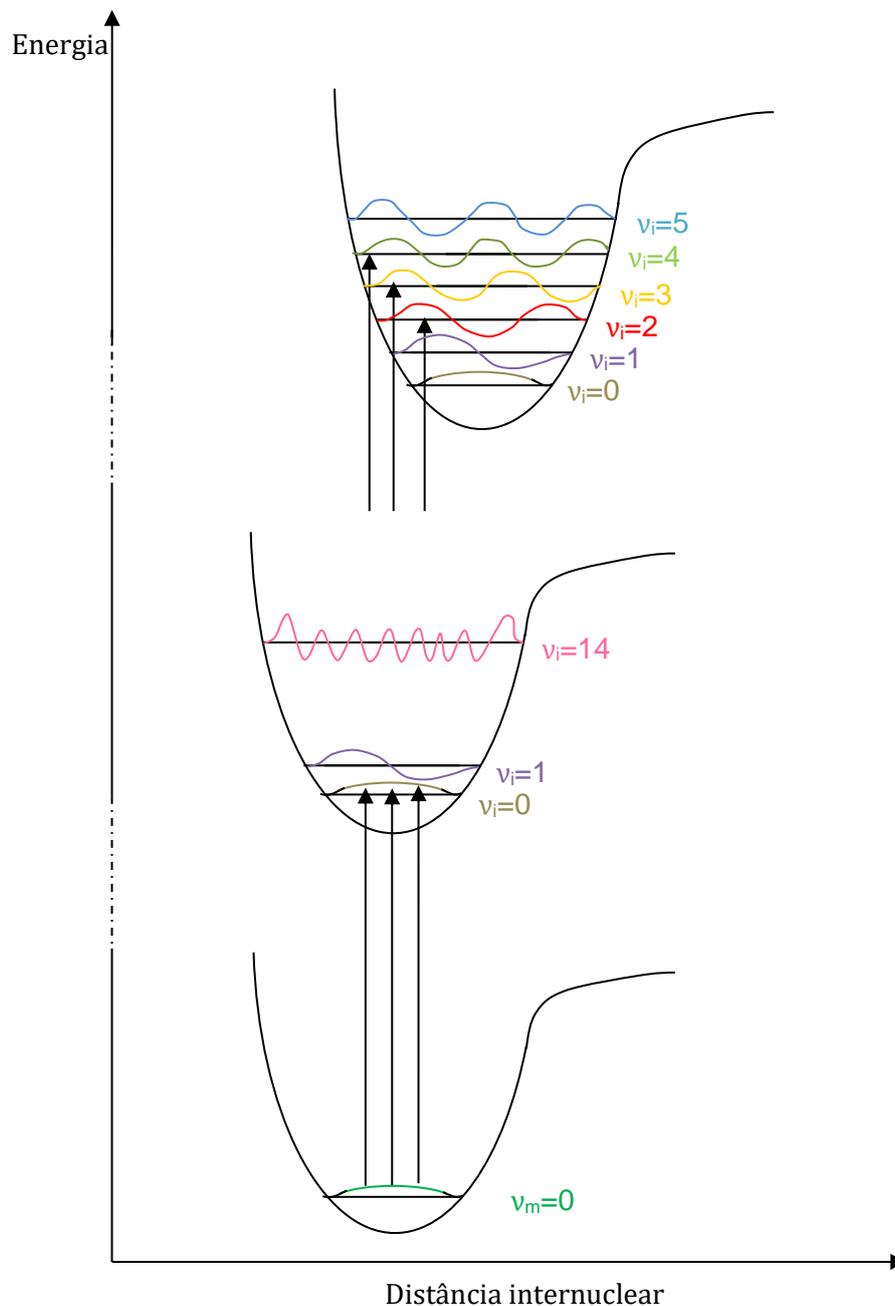


Figura F.13: Curvas de energia potencial mostrando a forma das funções de onda vibracionais. Origem da excitação vibracional em transições eletrônicas.

Na figura 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 vibracionais.

Quase todas as moléculas estão em seu estado fundamental vibracional a temperatura ambiente, e, se elas não mudam o comprimento da ligação durante a ionização, a transição simples a partir deste estado fundamental da molécula para o estado fundamental do íon, é a mais provável, e uma linha única aparece no espectro. A razão para este efeito é que a probabilidade de cada transição individual entre um nível vibracional na molécula e um nível vibracional no íon é proporcional à sobreposição entre as funções de onda dos estados final e inicial. As formas destas funções são dadas pela figura 11 para diferentes valores dos números quânticos vibracionais v_m da molécula e v_i do íon. Se não há alteração no comprimento da ligação na passagem da molécula para o íon, a integral de sobreposição entre o nível $v_m=0$ da molécula e $v_i=0$ do íon é grande, mas todas as integrais de sobreposição entre $v_m=0$ da molécula e níveis vibracionais superiores do íon são pequenas, pois contribuições positivas e negativas cancelam-se. Quando uma mudança no comprimento da ligação ocorre, a maior integral de sobreposição torna-se aquelas relacionadas com níveis vibracionais excitados do íon. Muitos níveis vibracionais do íon podem ser atingidos e uma série de linhas aparecem no espectro.

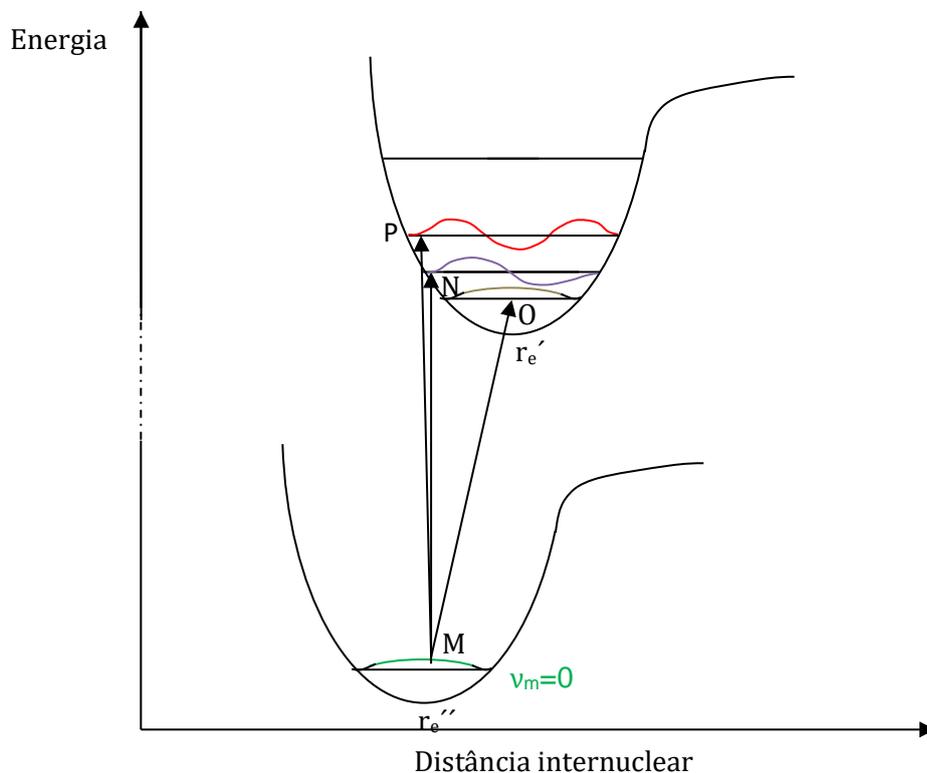


Figura F.14: Princípio Franck – Condon para $r_e' > r_e''$.

Durante a excitação, a transição mais provável é de M para N. A transição de M para O é altamente improvável porque os núcleos estão estacionários em M e O, mas o raio muda

consideravelmente. Uma transição de M para P também é desfavorável, ainda que a distância internuclear não mude, os núcleos estão em movimento no ponto P.

De acordo com a mecânica clássica, a partícula será encontrada, e grande parte do tempo, em regiões onde sua energia cinética é menor, ou seja, onde a curva de potencial é quase semelhante a sua curva de energia total. Desta forma, a possibilidade do núcleo absorver uma determinada quantidade de energia aumenta quando ele está em regime estacionário ou se movendo lentamente. Por outro lado, no estado excitado, o núcleo continua a se mover durante algum tempo com a mesma velocidade do estado inicial e as curvas de energias potencial final e inicial estarão muito próximas.

O problema obteve um tratamento de acordo com a mecânica quântica em 1928 por Condon. A intensidade das transições vibracionais é dada por:

$$R_{ev} = \int \psi_{ev}^* \mu \psi_{ev}'' d\tau_{ev} \quad (F.125)$$

Onde μ é o operador momento de dipolo e ψ_{ev}' e ψ_{ev}'' são as funções de onda vibracionais dos estados mais elevado e mais baixo, respectivamente. Se a aproximação Born – Oppenheimer for válida, as coordenadas eletrônicas e nucleares podem ser descopladas e ψ_{ev} pode ser decomposta em fatores $\psi_e \psi_v$, então a equação F.125 fica:

$$R_{ev} = \int \int \psi_e^* \psi_v^* \mu \psi_e'' \psi_v'' d\tau_e dr \quad (F.126)$$

Resolvendo a integral sobre as coordenadas dos elétrons:

$$R_{ev} = \int \psi_v^* R_e \psi_v'' dr \quad (F.127)$$

Onde r é a distância internuclear e R_e é o momento de transição eletrônica dado por:

$$R_e = \int \psi_e^* \mu \psi_e'' d\tau_e \quad (F.128)$$

A integral F.115 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 veloz. Esta aproximação permite considerar que R_e é constante e independente de r , podendo então ser fatorado:

$$R_{ev} = R_e \int \psi_v'^* \psi_v'' dr \quad (\text{F. 129})$$

A quantidade $\int \psi_v'^* \psi_v'' dr$ é chamada de integral de sobreposição cujo quadrado é conhecido como fator de Franck-Condon.

Apêndice G - Estados de Rydberg

A excitação de estados eletrônicos de moléculas estudadas em espectroscopia é atingida quando há a transferência de um elétron de um orbital ocupado para um orbital desocupado. Assim, existem dois tipos de transições, as transições de intervalência ou sub Rydberg e transições de Rydberg.

Em transições de intervalência, o elétron é estimulado para um orbital molecular construído a partir de dois orbitais atômicos com o mesmo número quântico principal como os que compõem a camada de valência. Os estados excitados produzidos são os estados mais baixos da molécula e são classificados como bandas de emissão e absorção dentro 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 possui um elétron dentro de um orbital com um número quântico principal maior.

Assim, estados de Rydberg eletronicamente excitados são estados com energias que seguem a fórmula de Rydberg, equação G.130, de modo que eles convergem a um estado iônico com uma energia de ionização elevada. Apesar da fórmula de Rydberg ter sido desenvolvida para descrever níveis de energia atômicos, ela pode ser usada para descrever os níveis de energia de muitos outros sistemas. De um modo 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 possuem 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. Do ponto de vista clássico, 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 os estados de Rydberg podem se expressadas pela equação:

$$E = I - \frac{R}{(n - \delta)^2} \quad (G.130)$$

onde I é o potencial de ionização para o qual a série converge, R é a constante de Rydberg, n é o número quântico principal, e δ é chamado de 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. Para átomos e moléculas da segunda camada de valência, temos que para:

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 campo iônico. Cada série de Rydberg converge para 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.

Referências

- Franck J. and Hertz G (1914). *Verh. Dtsch. Phys. Ges.* 16: 457–467.
- M.-T. Lee, G.L.C de Souza, L. E. Machado, L.M. Brescansin, A.S. dos Santos, R.R. Lucchese, R.T. Sugohara, M.G. Homem, I.P. Sanches e I.Iga J. C. Physics 136 114311 (2012).
- H M Boechat-Roberty, C A Lucas, M C A Lopes, M L M Rocco e G G B de Souza, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 42 (2009) 095201 (6pp).
- Rapier G., Senstock K., V. Baev (2006). *Amer. J. Phys.* 74: 423–428.
- Hillier, J and Baker, R.F.. (September 1944). Microanalysis by means of electrons. *J. Appl. Phys.* 15 (9): 663–675; D.L. Mills, EELS history, *Applied Physics A* 87 (2007) 427.
- John H. Moore, F Christopher C. Davis e Michael A. Coplan. *Building Scientific Apparatus*, Cambridge, 2004.
- Neves, R., F., C. 2011. Caracterização de feixes monoenergéticos de baixa energia. Dissertação (Mestrado em Física) – Departamento de Física da Universidade Federal de Juiz de Fora, Minas Gerais.
- Tian, R., Gu Y., Lu, W., Zhang, H., Deflection and Re-focusing of Relativistic Electrons in a Cylindrical Condenser. *China Physics Letters*. Vol. 12, No. 10(1995)585.
- Ibach H. Electron Energy Loss Spectroscopy with Resolution below 1 meV. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 64,65, 819-823 (1993).
- Tannoudji C, (1977), *Quantum Mechanics*, vol. 2, John Wiley & Sons, New York.
- Levine, Ira N., *Quantum Chemistry*, 5th ed.
- Levine, Ira N *Molecular Spectroscopy*. John Wiley and Sons, Chichester, Sussex, England 1975.

- Fischer C.F., *The Hartree-Fock Method for Atoms*, John Wiley & Sons, New York.
- Luís Alcácer, *Introdução à Química Quântica Computacional*, Lisboa, Portugal.
- Ibach H, *Electron Energy Loss Spectrometer*, Springer-Verlag, Berlin-New York – London (1991).
- Hollas J. M. *Modern Spectroscopy*, John Wiley and Sons, Fourth Edition. (2004).
- Chantry, P. J. An Automated Retarding Potential Difference Technique Using a Multichannel Scaler. *Rev. Sci. Instrum.*, v. 40, p. 884, 1969.
- Chutjian A, (2000), *Adv. At. Mol. Opt. Phys.*, 43, 373.
- Electron Molecule Interactions and Their Applications*, edited by L.G. Christophorou, Academic, New York Vol. 1 and 2 (1984).
- Electron Optics and Electron – Beam Device”* , A. Zhigarev, Mir. Publisher Moscow, Moscow (1975).
- Enloe, C. L. High-resolution retarding potential analyzer. *Rev. Sci. Instrum.*, v. 65, p. 507-508, fev. 1994.
- Gohlke, S. and Illenberger E., (2003), *Europhys. News*, 33, 207.
- Golden, D. E.; Zeca, A. Energy Modulated High Energy Resolution Electron Spectrometer. *Rev. Sci. Instrum.*, v. 42, p. 210, 1971.
- Granneman, E. H. A.; Van Der Wiel, M. J. Transport, dispersion and detection of electrons, ions and neutrals. In: *Handbook on Synchrotron Radiation.*, Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1983, p.367-463.
- Ion and Electron Sources*. C.E. Hill CERN, Geneva, Switzerland 1994. CERN Accelerator School "Cyclotrons, Linacs and their Applications", La Hulpe, Belgium, 28 April - 5 May 1994.
- M. A. Khakoo, J. Blumer, K. Keane, C. Campbell, H. Silva, M. C. A. Lopes, C. Winstead, V. McKoy, R. F. da Costa, L. G. Ferreira, M. A. P. Lima, and M. H. F. Bettega, *Physical Rev. A* 77, 042705 (2008).

- 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).
- Moore J H, Davis C C, Coplan M A, *Building Scientific Apparatus*, 3th ed, New York Academic Press, Cambridge University.
- Nenovski, P.; Kutiev, I.; Karadimov, M. Effect of RPA transparency dependence on ion masses upon ion temperature and density determination with direct space measurements. *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, v. 13, p. 1011-1016, 1980.
- N J Mason; W R Newell. The dependence of electron gun performance on filament material. *Meas. Sci. Technol*, 1, 983-985, 1990.
- Ramsey N F, *Molecular Beams*, Oxford University Press, Oxford.(1956) 114.
- Shimazaki T, in: *Molecular Processes in Space*, ed. T Watanabe et. al. (New York: PLenum) 173 (1990).
- Staib, P.; Dinklage, U. Recent Developments on an Improved Retarding-field Analyzer. *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, v. 10, p. 914-921, 1977.
- Tanaka H. and Inokuti M., (2000), *Adv. At. Mol. Opt. Phys.* 43, 1.X. Pan, P. Cloutier, D. Hutting, L. Sanche, *Phys. Rew. Lett.* 90, 20 (2003).
- F. H. Read, A. Adams, e J. R. Soto-Montiel, *Journal of Physics E: Scientific Instruments* 4, 625 (1970).
- E. Harting e F. H. Read, *Eletrostatic Lenses*, Elsevier, Amsterdam, 1976.