

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA
OBSERVATÓRIO DO VALONGO



PARÂMETROS ESPECTROSCÓPICOS
DA MOLÉCULA
 CS_2

Autor: Ana Mónica Ferreira da Silva Napole Rodrigues
Orientador: Heloísa Maria Boechat-Roberty (UFRJ/OV)

Projeto de final de Curso para a obtenção do título de Astrônomo

PARÂMETROS ESPECTROSCÓPICOS
DA MOLÉCULA
 CS_2

Um dia me disseram
que as nuvens não eram de algodão
Um dia me disseram
que os ventos às vezes erram a direção
E tudo ficou tão claro
como um intervalo na escuridão
Uma estrela de brilho raro
Um disparo para o coração

A vida imita o vídeo
garotos inventam um novo inglês
vivendo num país sedento
num momento de embriaguez

Somos quem podemos ser
Sonhos que podemos ter

Um dia me disseram
Quem eram os donos da situação
Sem querer eles me deram
As chaves que abrem essa prisão

E tudo ficou tão claro
o que era raro ficou comum
Como um dia depois do outro
Como um dia um dia comum

A vida imita o vídeo
garotos inventam um novo inglês
vivendo num país sedento
num momento de embriaguez

Somos quem podemos ser
Sonhos que podemos ter

Um dia me disseram
que as nuvens não eram de algodão
Sem querer eles me deram
As chaves que abrem essa prisão

Quem ocupa o trono tem culpa
Quem oculta o crime também
Quem duvida da vida tem culpa
Quem evita a dúvida também tem

Somos quem podemos ser
Sonhos que podemos ter

"Somos quem Podemos Ser"
por Engenheiros Do Hawaii

Numa folha qualquer eu desenho um sol amarelo
E com cinco ou seis retas é fácil fazer um castelo
Corro o lápis em torno da mão e me dou uma luva
E se faço chover com dois riscos tenho um guarda-chuva
Se um pinguinho de tinta cai num pedacinho azul do papel
Num instante imagino uma linda gaivota a voar no céu
Vai voando contornando
A imensa curva norte sul
Vou com ela viajando
Havai, Pequim ou Istambul
Pinto um barco a vela branco navegando
é tanto céu e mar num beijo azul
Entre as nuvens vem surgindo
Um lindo avião rosa e grená
Tudo em volta colorindo
Com suas luzes a piscar
Basta imaginar e ele está partindo
Serenos indo
E se a gente quiser
Ele vai pousar

Numa folha qualquer eu desenho um navio de partida
Com alguns bons amigos, bebendo de bem com a vida
De uma América à outra consigo passar num segundo
Giro um simples compasso e num círculo eu faço o mundo
Um menino caminha e caminhando chega no muro
E ali logo em frente a esperar pela gente o futuro está
E o futuro é uma astronave
Que tentamos pilotar
Não tem tempo nem piedade
Nem tem hora de chegar
Sem pedir licença muda nossa vida
E depois convida a rir ou chorar
Nessa estrada não nos cabe
Conhecer ou ver o que virá
O fim dela ninguém sabe
Bem ao certo onde vai dar
Vamos todos numa linda passarela
De uma aquarela que um dia enfim
Descolorirá

Numa folha qualquer eu desenho um sol amarelo
Que descolorirá
E se faço chover com dois riscos tenho um guarda-chuva
Que descolorirá
Giro um simples compasso e num círculo eu faço o mundo
Que descolorirá

"Aquarela"
por Toquinho

Agradecimentos

Agradeço, principalmente, aos meus pais, pois sem eles nada disto seria possível, ao meu marido, Flávio, que tanto me incentivou, ao meu padrinho e irmão e ao meu filho, que me deu força para seguir em frente, e um especial agradecimento a Deus;

À minha orientadora, Heloísa M. Boechat-Roberty, por disponibilizar seu tempo para me ajudar, e por toda a sua paciência;

Aos meus amigos: Rodolfo Smiljanic, Regina, Sergio Calderari, Paulinho, Kátia, Gil, Daniel e Cristina, por estarem presentes nos bons e nos maus momentos;

Ao professor Alexandre Tort pelo incentivo num dos momentos mais difíceis da minha vida acadêmica;

A todos os professores, funcionários e colegas do Observatório do Valongo, pelo apoio e por terem tornado minha graduação tão agradável;

A toda a equipe do Laboratório de Interação de Fótons e Elétrons (LIFE), no Instituto de Química da UFRJ, pelo fornecimento dos espectros estudados neste trabalho, e por incentivarem o término deste projeto e o seu desenvolvimento;

Ao CNPq/ PIBIC e PROFAG/UFRJ pelo apoio financeiro.

Dedico esta tese aos meus pais, Augusto e Emília,
ao meu marido e ao meu filho, Flávio Rafael

Resumo

Com o intuito de contribuir para o banco de dados moleculares para a astrofísica, analisamos os espectros obtidos pela Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons (EPEE) na região do Ultra Violeta de Vácuo (UVV) da molécula CS_2 , em um intervalo de ângulos de espalhamento de 1,5 a 10 graus. Obtivemos a força do oscilador generalizada (FOG) em função do quadrado da transferência de momento (K^2) para a transição eletrônica centrada em 6,3 eV (1970 Å). Para determinar a força do oscilador óptico (FOO) desta transição, estudamos e testamos dois métodos de extrapolação para $K^2 \rightarrow 0$. A partir da normalização pela FOO, obtivemos valores absolutos da FOG, das seções de choque inelásticas das seções de choque elásticas absolutas. Usando um método de extrapolação, convertimos o espectro de perda de energia de 1,5 graus em espectro de fotoabsorção (ou distribuição da força do oscilador óptico ($df_{op}(K)/dE$) em função da energia. Além disto, determinamos os valores absolutos da distribuição de força do oscilador ($df(K)/dE$) em função da perda de energia para todos os ângulos de espalhamento, obtendo assim a Superfície de Bethe parcial.

Palavras – chaves: Moléculas Interestelares, atmosferas planetárias, seção de choque e força do oscilador.

Abstract

Electron energy-loss spectra (EELS) for the CS₂ were analyzed for a given set of scattering angles (1.5° - 10.0°), in the energy-loss range from 0 to 45 eV, using the incident electron energy of 1000 eV and the energy resolution of 1.0 eV. The absolute generalized oscillator strength (GOS), as a function of the square of the momentum transfer K^2 , and the inelastic cross sections have been determined for the intense transition at 6.3 eV. Two different types of extrapolation methods for $K^2 \rightarrow 0$ were used to determine the Optical Oscillator Strength (OOS) for this transition. We also determined the differential elastic cross section as a function of the scattering angle. In order to obtain the optical oscillator strength for our data normalizing, the electron energy-loss spectrum at 1.5° was converted to the photoabsorption spectrum ($df_{op}(k)/dE$) as a function of energy. Absolute GOSs, as a function of energy-loss (2 to 45eV) for all scattering angles and partial Bethe Surface were obtained.

Key-Word: Interestelar Medium, Planetary Atmosphere, Cross Section and Oscillator Strength.

Índice

Agradecimentos.....	i
Dedicatória.....	ii
Resumo.....	iii
Abstract.....	iv
Índice.....	v
Índice de Figuras.....	vii
Índice de Tabelas.....	ix
Introdução.....	1
Capítulo 1 – Moléculas em Ambientes Astrofísicos.....	4
1.1 – Nuvens Moleculares.....	4
1.2 – Observações das Moléculas Interestelares: Ultra Violeta e Raios-X.....	7
Capítulo 2 – Teoria.....	10
2.1 – Interação da Radiação Eletromagnética com a Matéria.....	10
2.2 – Teoria do Espalhamento de Elétrons.....	16
Capítulo 3 – Experimento	24
3.1 – Espectroscopia por Perda de Energia de Elétrons.....	24
3.2 – Descrição do Espectrômetro.....	25
3.3 – Aquisição dos espectros de Perda de Energia.....	31
Capítulo 4 – Tratamento de Dados.....	33
4.1 – Processo de Desconvolução.....	33
4.2 – Métodos de Extrapolação.....	39
4.2.1 – Formula Universal: Msezane.....	40
4.2.2 – Série de Lassetre.....	41

4.2.3 – Conversão do Espectro de Perda de Energia em Espectro de Fotoabsorção.....	42
Capítulo 5 – Resultados.....	45
5.1 – A molécula CS ₂	45
5.2 – Espectros de Perda de Energia de Elétrons (EELS).....	47
5.3 – Força do Oscilador Generalizada (FOG).....	49
5.4 – Seção de Choque Inelástica e Elástica.....	51
5.5 – Distribuição da Força de Oscilador Absoluta.....	54
5.6 – Superfície de Bethe Parcial.....	56
5.7 – Seção de Choque de Fotoabsorção.....	57
5.8 – Propriedades.....	63
Conclusões.....	66
Referências.....	68

Índice de Figuras

Figura 1.1 - Imagem do centro da nebulosa Águia tirada pelo HST (Hubble Space Telescope) em Abril de 1995 e uma ampliação. Observam-se grandes colunas de H_2 e outros compostos moleculares com extensão de vários anos-luz. Nas bordas da nebulosa, podemos perceber, na ampliação, a formação de PDR's devido à radiação da estrelas próximas.....	6
Figura 1.2 - Barnard 68, um tipo de nuvem molecular conhecida como glóbulo de Bok.....	6
Figura 2.1 - Representação do espalhamento de elétrons.....	17
Figura 3.1 - Esquema básico da técnica utilizada.....	24
Figura 3.2 - Fotografia do espectrômetro de impacto de elétrons de energia intermediária, utilizado na obtenção dos dados.....	25
Figura 3.3 - Esquema do canhão de elétrons utilizado.....	26
Figura 3.4 - Esquema do Sistema de Posicionamento Angular.....	28
Figura 3.5 - Esquema da câmara de espalhamento e seu sistema de vácuo.....	30
Figura 4.1 - Espectro de intensidade em função da perda de energia para a molécula de CS_2 , obtido para o ângulo de espalhamento de 2 graus na energia de impacto de 1000 eV. Pode-se observar o primeiro pico elástico em 0 eV e, em destaque, a transição em 6,3 eV.....	34
Figura 4.2 - Obtenção da área do pico elástico para o espectro de perda de energia do CS_2	35
Figura 4.3 - Intensidade em função da perda de energia.....	37
Figura 4.4 - Visualização das curvas obtidas após o processo de desconvolução dos picos inelásticos no espectro do CS_2 com 2° de espalhamento.....	38
Figura 5.1 - Espectro obtido pelo HST, 3 - 4 horas após o impacto do fragmento G do cometa SL9 em 18 de Julho de 1994 dividido pelo espectro similar obtido em 14 de Julho de 1994.....	45
Figura 5.2 - Espectro de perda de energia da molécula CS_2 , medida nos ângulos de espalhamento, 1,5°, 2°, 3°, 4° e 5°.....	47

Figura 5.3 – Espectro de perda de energia da molécula CS ₂ , nos ângulos de espalhamento, 6 ^o , 8 ^o , 9 ^o e 10 ^o	48
Figura 5.4 – Força do Oscilador Generalizada em função do quadrado do momento transferido K^2 . Comparação dos métodos de extrapolação da FOG na obtenção de FOO, com os dados do nosso trabalho.....	50
Figura 5.5 – Seção de Choque Diferencial Inelástica Absoluta em função do ângulo de espalhamento θ na transição de 6,3 eV. O erro considerado foi de 8%.....	52
Figura 5.6 – Seção de Choque Diferencial Elástica Absoluta em função do ângulo de espalhamento θ . O erro considerado foi de 8%.....	53
Figura 5.7 - Distribuição da força do oscilador absoluta, $(df(K,dE))$, em função da perda de energia para pequenos ângulos de espalhamento de 1,5 ^o a 5 ^o	54
Figura 5.8 - Distribuição da força do oscilador absoluta, $(df(K,dE))$, em função da perda de energia para grandes ângulos de espalhamento de 6 ^o a 10 ^o	55
Figura 5.9 – Superfície de Bethe da camada de valência do CS ₂ , determinada com energia de impacto de 1000 eV, enfoque para pequenas perdas de energia.....	56
Figura 5.10 - Superfície de Bethe da camada de valência do CS ₂ , determinada com energia de impacto de 1000 eV, enfoque para grandes perdas de energia.....	57
Figura 5.11 - Distribuição da força do oscilador por unidade de energia $(df(K)_{op}/dE)$. Comparação entre os valores obtidos e o dado fornecido por Day et al. (1982), $(df(K)_{op}/dE)_{11,1 eV} = 1,48 eV^{-1}$	58
Figura 5.12 - Seção de Choque de Fotoabsorção e Distribuição da força do oscilador absoluta, $(df(K,dE))$, em 1,5 ^o , em função da energia.....	61
Figura 5.13 - Seção de Choque de Fotoabsorção em função da perda de energia. Em destaque o λ , onde se encontra a transição eletrônica estudada.....	62
Figura 5.14 - Espectro de $(df(K)_{op}/dE)/E^2$ e $(df(K)_{op}/dE)/E$ em função da energia.....	65
Figura C1 - Comparação entre os dados obtidos neste trabalho para a molécula de CS ₂ , na transição de 6,3 eV, com o espectro obtido pelo HST da atmosfera de Júpiter (H. A. Weaver, IAU 1997).....	67

Índice de Tabelas

- Tabela 1.1 – Algumas moléculas interestelares e circunstelares identificadas, (van Dishoeck, 1997). O índice * indica que essas moléculas foram observadas em envoltórios de estrelas carbonadas. IV – Infra Vermelho, UV – Ultra Violeta, VIS – Visível..... 8
- Tabela 5.1 – FOG para a transição ${}^1\Sigma_u^+ \leftarrow {}^1\Sigma_g^+$ (6,3 eV) em função do quadrado do momento transferido, K^2 , normalizada pelo valor da FOO 1, 1. Seção de Choque Diferencial Inelástica (SCDI) e Seção de Choque Diferencial Elástica (SCDE) Absolutas em função do ângulo de espalhamento θ para o CS_2 . O erro considerado na FOG foi de 8%..... 51
- Tabela 5.2 – Distribuição de força de oscilador óptico para energias de 2,6 a 43,2 eV..... 59

Introdução

O espaço entre as estrelas não está vazio, mas preenchido por nuvens de gás e poeira. O gás é constituído de átomos (H em maior abundância, He, C, N, O, S e etc...) e moléculas. A poeira é composta de grãos de silicatos, grafite, diamante, safiras, etc.... Como as temperaturas destas regiões são muito baixas, da ordem de 10 – 100 K, na superfície dos grãos de poeira, moléculas como H₂O, CO₂, CS₂, CH₃OH são congeladas, formando um manto de gelo.

As estrelas são formadas dentro destas nuvens moleculares escuras. Quando uma nova estrela é formada ela emite uma grande quantidade de radiação ultravioleta (UV), aquecendo o meio ao seu redor, daí surgindo nebulosas de reflexão e emissão, cujas bordas são chamadas regiões dominadas por fótons (PDR – Photon Dissociation Region). Como exemplos temos algumas nebulosas, como Dumbell, Roseta, Orion e a Águia. Em uma PDR, o campo de radiação pode chegar a ser 650 vezes mais intenso que o campo de radiação UV galáctico médio e a abundância de elétrons pode chegar a 10⁵ vezes maior que a do *Meio Interestelar* (MI), tornando significativa a colisão de elétrons com moléculas, (van Dishoeck, 1997).

Existe nestas regiões uma química muito rica (Astroquímica), baseada em elementos mais pesados que o boro, (Ehrenfreund, 2000). Acredita-se que o Sol tenha sido formado em uma nuvem contendo diversas moléculas complexas. A confirmação deste fato está nos cometas, onde as moléculas ficaram congeladas e preservadas, porque eles se encontram em regiões distantes no sistema solar (nuvem de Oort) e muitos processos químicos são retardados pelas baixas temperaturas aí presentes. Quando os cometas se aproximam do Sol, as radiações UV e Raios-X incidem na superfície destes objetos produzindo a evaporação, formando a característica cauda do cometa e portanto todos os processos como fotoabsorção, fotoionização, fotodissociação tornam-se predominantes.

Atmosferas planetárias (como a da Terra, Vênus, Júpiter) e de satélites, têm sido fontes constantes de análises comparativas a partir da utilização de dados produzidos em laboratório. Tais dados também são comparados aos das nuvens moleculares do MI. O conhecimento da seção de choque e força do oscilador na região do UV de vácuo, UVV (500 - 2000 Å), é extremamente importante para a análise dos espectros astronômicos obtidos pelos telescópios espaciais, assim como para a modelagem teórica destes objetos. A força de oscilador (f) ou a equivalente seção de choque de absorção, é utilizada para converter a intensidade de luz ob-

servada em parâmetros físicos tais como abundância, temperatura e densidade (Federman, 2002). Estas abundâncias oferecem pistas dos processos químicos que ocorrem nestes meios, assim como das condições físicas no gás. Esta informação é interessante para entendermos a formação das estrelas, do sistema solar e até mesmo a origem da vida.

Os processos de fotodissociação e fotoionização presentes no MI, inclusive em PDR's, são os principais responsáveis pela transformação de moléculas simples em moléculas complexas e átomos em íons, nas nuvens interestelares. A importância da acurácia dos parâmetros físicos como f , seção de choque e polarizabilidade, entre outros, é de extrema importância, pois são os ingredientes chaves para os estudos do MI e dos cometas. A falta de acurácia pode acarretar em discrepâncias nas razões de abundância de átomos ou moléculas em uma mesma região astrofísica, (Federman, 2002).

O CS₂ foi observado em cometas, (Atreya and Edginton, 1995 e H. A. Weaver, IAU 1997). Como os cometas são provenientes da Nuvem de Oort, trazem informações da nuvem interestelar na qual o Sol foi formado. Assim sendo, o CS₂ foi formado no MI há aproximadamente 5 bilhões de anos, ou seja, os cometas trazem as moléculas de CS₂ e estas são expostas à radiação UV e Raios-X solar sofrendo todos os processos citados anteriormente.

Desde a década de 70, o radical CS tem sido observado em abundância no MI, mas ele é produzido, principalmente, por fotodissociação do CS₂, (Day et al, 1982). Os parâmetros espectroscópicos, como Seção de Choque (SC) de fotoabsorção, FOG, entre outros, são importantes, por exemplo, na obtenção da abundância do CS no MI. Além disso, a emissão gerada dos fotofragmentos do CS₂ poderá também ser utilizada como um novo método de medir as concentrações de CS₂ na atmosfera terrestre, e em outros planetas, haja vista, que já foi observada a presença de CS₂ na atmosfera de Júpiter, Vênus e Io e em alguns cometas, (Day et al, 1982, Atreya and Edginton, 1995, H. A. Weaver, IAU 1997 e Wu and Judge, 1981).

Este trabalho tem como objetivos estudar a molécula de CS₂ (disulfeto de carbono), utilizando dados obtidos em laboratório, através da técnica de impacto de elétrons. Com um rigoroso tratamento de dados, determinou-se os parâmetros espectroscópicos, seção de choque elástica e inelástica e força do oscilador generalizada (FOG) em função da perda de energia para transições na região do UVV. Sabendo-se que em pequenos ângulos de espalhamento a FOG tende à força do oscilador óptico e que, portanto, os espectros de perda de energia de elétrons podem ser convertidos em espectros de fotoabsorção, foram aplicados os métodos de extrapolação propostos por Klump e Lassetre (1978) e Msezane e Sakmar (1994), de forma a

identificar o melhor método e determinar o espectro de fotoabsorção, (distribuição da Força do Oscilador) para a molécula citada. Destes espectros de fotoabsorção, obtivemos dados absolutos de FOG para todos os ângulos de espalhamento e iniciamos o estudo das propriedades ópticas como a polarizabilidade.

Capítulo 1

Moléculas em Ambientes Astrofísicos

Desde muito cedo, o Homem se sentiu fascinado pelo céu que observava. Descrições dessa curiosidade de desvendar os mistérios do Universo aparecem desde a pré-história. Mas foi apenas com a evolução industrial e tecnológica que esse sonho passou a ser realizado.

Outro fascínio do Homem era desvendar os mistérios da constituição da matéria. Nos séculos XIII e XIX, químicos descobriram que as substâncias podem ser divididas em duas classes: elementos químicos e compostos químicos. *Elementos* não podem ser fracionados por reações químicas, eles são as substâncias mais básicas, como hidrogênio (H), hélio (He), carbono (C) e oxigênio (O). Existem 92 elementos que ocorrem na natureza, e alguns criados em laboratório, a maioria deles são raros, apenas alguns são comuns. A maioria das substâncias encontradas não são elementos, mas *compostos*, constituídos de um ou mais elementos.

Mas foi apenas no século XX que o Homem despertou seu interesse para descobrir a constituição química do meio entre as estrelas, conhecido como Meio Interestelar.

Inicialmente, considerava-se que o Meio Interestelar era um grande vazio, mas com o avanço da espectroscopia observou-se que este meio, além de não ser vazio, era um grande laboratório químico, pela diversidade em espécies atômicas, moleculares e iônicas.

Na década de 1930 foram feitas as primeiras descobertas, por astrônomos, na região do visível de alguns radicais como CH e CN, (Kraus, 1985).

1.1 - Nuvens Moleculares

O Meio Interestelar é rico em espécies químicas, que em determinadas regiões formam nuvens de gás e poeira. Estas nuvens são conhecidas como nuvens moleculares ou nuvens escuras e são berçários de estrelas. Contudo, pouco se conhece sobre a estrutura interna destas nuvens, e conseqüentemente, sobre as condições iniciais que levam à formação de estrelas e planetas em seu interior, (Alves, 2001).

As controvérsias sobre a formação destes objetos são grandes, pois ainda pouco se conhece sobre a Evolução Química, o Equilíbrio Termodinâmico Local, a variação de opaci-

dade, a depleção molecular, as propriedades de emissividade das poeiras e as suas temperaturas. No entanto estas nuvens podem ser caracterizadas, por suas baixas temperaturas, na faixa de 10 – 100 K e densidades de 1000 a 1 000 000 de partículas por cm^3 , o que significa que uma espécie molecular pode-se chocar com outra cerca de uma vez por mês, (van Dishoeck, 1997). Em sua composição, encontramos Hidrogênio molecular (H_2), em grande escala, misturado com grãos de poeira interestelar, entre eles silicatos, safiras e grafites, e algumas moléculas orgânicas, como os Hidrocarbonetos, e inorgânicas, como o CS_2 .

Sob tais condições, os grãos encontram-se congelados e, conseqüentemente, as moléculas condensam-se em sua superfície, formando um manto de gelo.

No entanto, quando uma nova estrela nasce dentro destas regiões, a quantidade de radiação Ultravioleta (UV) emitida é tão grande, que o meio ao redor da estrela é aquecido, produzindo regiões dominadas por fótons. Como ocorrem muitos processos de dissociação, são também denominadas por regiões de fotodissociação, sendo conhecidas por PDR (Photon Dominated/Dissociated Region).

É neste estágio que as PDR's tornam-se objetos de estudo Astroquímico, pois se trata de um verdadeiro laboratório químico e espectroscópico, onde fótons e elétrons excitam e fragmentam as moléculas com os quais colidem, e estas por sua vez podem formar íons e fragmentos que formarão outras espécies moleculares ou moléculas mais complexas.

Acredita-se que foi neste estágio de evolução estelar que foram se formando álcoois, acetonas, nitrilas, açúcares e aminoácidos, muitos dos quais responsáveis pela origem da vida. Obviamente que uma formação planetária num meio tão rico como este poderia ser a explicação para que a vida tenha se iniciado na nuvem da qual o Sol foi formado.

As PDR's estão presentes em várias nebulosas, como nas grandes nebulosas de reflexão e emissão Águia (Figura 1.1), Órion e Roseta, que representam um dos tipos de nuvens moleculares.

As grandes nuvens moleculares, citadas acima, são fragmentadas em pequenas nuvens escuras, que iniciam o processo de colapso até à formação de novas estrelas.

Um exemplo de nuvens moleculares já em fase de colapso, mais conhecidas como glóbulos de Bok, (Bok and Reilly, 1947), é a nuvem Barnard 68 (Figura 1.2) a 125 pc (1 parsec (pc) = $3,085678 \times 10^{13}$ km) de distância e com temperatura de cerca 16 K, (Alves, 2001).



Figura 1.1 – Imagem do centro da nebulosa Águia tirada pelo HST (Hubble Space Telescope) em Abril de 1995 e uma ampliação. Observam-se grandes colunas de H_2 e outros compostos moleculares com extensão de vários anos-luz. Nas bordas da nebulosa, podemos perceber, na ampliação, a formação de PDR's devido à radiação da estrelas próximas.

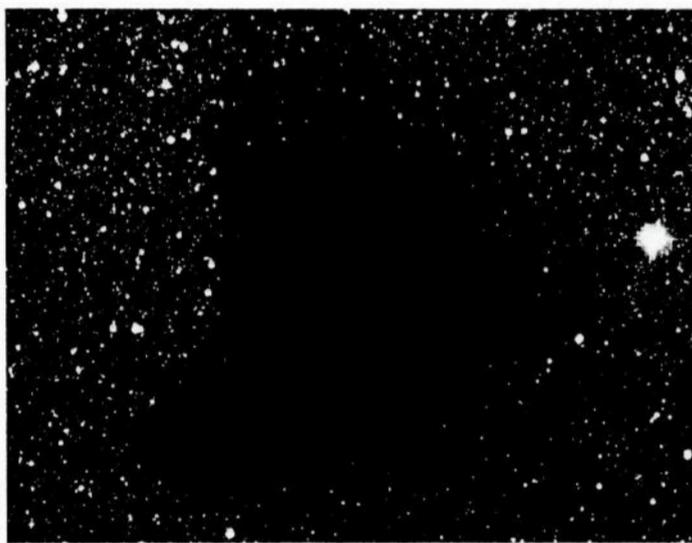


Figura 1.2 – Barnard 68, um tipo de nuvem molecular conhecida como glóbulo de Bok.

1.3 - Observações das Moléculas Interestelares: Ultra Violeta e Raios-X

Atualmente, já foram identificadas cerca de 120 espécies moleculares em nuvens moleculares e em envoltórios circunstelares de estrelas ricas em carbono, (van Dishoeck, 1999), tabela 1.1. Porém, existem muitas linhas moleculares ainda não identificadas, conhecidas como DIB's, (Difuse Interstellar Bands). Por isso, a interação entre observadores, teóricos e experimentais, é essencial para o progresso das identificações.

Estudos da absorção no UV e Visível são muito importantes no estudo de moléculas simples, como o CS_2 , em nuvens difusas e translúcidas. HCl foi descoberto com observações do HST no UV, (Federman, 1995), assim como a primeira molécula triatômica, C_3 , no visível, (van Dishoeck, 1999).

Com o advento da alta resolução dos espectrômetros, cobrindo toda a faixa do visível, conseguiu-se um avanço no estudo das DIB's, e mais de 200 já foram detectadas, (van Dishoeck, 1999). Dados com alta resolução em energia têm revelado estruturas rotacionais em algumas bandas. Não existem ainda afirmações, mas há fortes concordâncias nas posições de algumas DIB's e linhas do radical C^+_7 e também existem evidências da presença do radical C^+_{60} interestelar, (van Dishoeck, 1999). Entretanto, são necessários novos estudos em laboratórios e mais observações astronômicas para confirmar estas possíveis identificações, assim como muitas outras.

Recentemente, foram obtidos dados na região do UV de Vácuo, com o Telescópio Espacial Hubble, com o Telescópio ORFEUS, (Dae-Hee-Lee, 2002) e com o Telescópio de UV Hopkins. Nas décadas de 70 e 80, foram realizadas observações com o satélite Copernicus, (Federman, 2002).

Dados experimentais também estão sendo adquiridos dados na região de Raios-X pelos telescópios espaciais Chandra, projeto da NASA e X-Ray Multi-Mirror Mission (XMM), projeto da ESA (Europe Space Agency), que pretendem ficar em operação por cerca de 10 anos e permitem aos Astrônomos observações espectroscópicas sensíveis de uma grande variedade de fontes cósmicas, inclusive as mencionadas neste projeto.

Híbridos, Óxidos, Sulfitos, Halogênios e moléculas relacionadas simples

H ₂	CO	NH ₃	CS	NaCl
HCl	SiO	SiH ₄	C ₂ S	AlCl
H ₂ O	SO ₂	C ₂	SiS	KCl
N ₂ O	OCS	CH ₄	H ₂ S	AlF

Derivados de Nitrilas e Acetilenos

C ₃	HCN	CH ₃ CN	HNC	C ₂ H* ₄ (IV)
C ₅	HC ₃ N	CH ₃ C ₃ N	HNCO	C ₂ H ₂ (IV)
C ₃ O	HC ₃ N	CH ₃ C ₃ N?	HNCS	
C ₃ S	HC ₃ N	CH ₃ C ₂ H	HNCCC	
C ₄ Si	HC ₃ N	CH ₃ C ₄ H	CH ₃ NC	
	HC ₂ CHO	CH ₃ CH ₂ CN	HCCNC	
		CH ₂ CHCN		

Aldeídos, Álcoois, Éteres, Cetona, Amidos e moléculas relacionadas

H ₂ CO	CH ₃ OH	HCOOH	CH ₂ NH	CH ₂ CC
H ₂ CS	CH ₃ CH ₂ OH	HCOOCH ₃	CH ₃ NH ₂	CH ₂ CCC
CH ₃ CHO	CH ₃ SH	(CH ₃) ₂ O	NH ₂ CN	
CH ₂ CHO	(CH ₃) ₂ CO	H ₂ CCO		

Moléculas cíclicas

C ₃ H ₂	SiC ₂	c-C ₃ H		
-------------------------------	------------------	--------------------	--	--

Íons moleculares

CH ⁺ (VIS)	HCO ⁺	HCNH ⁺	H ₃ O ⁺	HN ₂ ⁺
HCS ⁺	HOCO ⁺	HC ₃ NH ⁺	HOC ⁺	H ₃ (IV)
CO ⁺	H ₂ COH ⁺	SO ⁺		

Radicais

OH	C ₂ H	CN	C ₂ O	C ₂ S
CH	C ₃ H	C ₃ N	NO	NS
CH ₂	C ₄ H	HCCN*	SO	SiC*
NH(UV)	C ₃ H	CH ₂ CN	HCO	SiN*
NH ₂	C ₆ H	CH ₂ N	MgNC	CP*
HNO	C ₈ H	NaCN	MgCN	

Tabela 1.1 – Algumas moléculas interestelares e circunstelares identificadas, (van Dishoeck, 1997). O índice * indica que essas moléculas foram observadas em envoltórios de estrelas carbonadas. IV – Infra Vermelho, UV – Ultra Violeta, VIS – Visível.

Além disso, o Instituto Nacional de Pesquisa Aeroespacial Brasileiro (INPE), em colaboração com vários outros centros internacionais de pesquisa em astrofísica, estão lançando o projeto MIRAX (Monitor e Imageador de Raios-X) que faz parte de três missões científicas de microsátélites programados pelo INPE, as outras são EQUARS e MCE, que pretendem fazer o monitoramento da Magnetosfera, da interação Sol e Terra, fazendo a previsão do clima espacial. O projeto MIRAX tem como objetivos complementar a história das fontes transientes, estudar estrelas de nêutrons e a evolução de sistemas com buracos negros, utilizando Raios-X, estudar as explosões de Raios- γ e Raios-X no Meio Interestelar e a variabilidade das AGN's (Active Galactic Nuclei).

Capítulo 2

Teoria

Antes de passarmos à descrição das técnicas utilizadas para o estudo da molécula de CS₂, que será feito no capítulo 3, vamos descrever sucintamente, alguns conceitos teóricos da colisão de elétrons com moléculas, que representam a base teórica da técnica utilizada para a obtenção dos dados deste projeto. Esta abordagem foi baseada na tese de doutorado de Boe-chat-Roberty, 1990.

2.1 - Interação da Radiação Eletromagnética com a Matéria

A onda eletromagnética é uma manifestação da variação harmônica no espaço e no tempo dos campos elétrico e magnético. Estes campos oscilantes, ao interagirem com um sistema de partículas carregadas, um átomo ou uma molécula, entregam energia eletromagnética ao sistema, forçando as partículas a oscilarem, devido à ação do campo elétrico.

Podemos, em boa aproximação, descrever a interação da radiação com a matéria através da teoria da perturbação dependente do tempo (Bethe, H.A. 1968; Berkowitz, J. 1979).

Vamos considerar uma onda eletromagnética plano-polarizada com vetor de propagação \vec{k} e frequência ω , cujo campo elétrico \vec{E} seja descrito pelo potencial vetor \vec{A} ,

$$\vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} = \frac{i\omega}{c} \vec{A} \tag{2.1}$$

$$\vec{A} = \vec{A}_0 e^{i(k \cdot r - \omega t)}$$

O efeito provocado pela incidência desta radiação sobre um sistema de partículas, caracterizado pela função de onda Ψ , pode ser considerado como uma perturbação e a maneira com que a função de onda Ψ muda com o tempo é expressa pela equação de Schroedinger dependente do tempo

$$H\Psi(\vec{r},t) = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}(\vec{r},t) \quad (2.2)$$

Onde \vec{r} representa as coordenadas espaciais.

O operador hamiltoniano de um sistema de partículas, movendo-se na presença do campo eletromagnético é dado por:

$$H = \sum_j \frac{(\vec{p}_j - e/c \vec{A})^2}{2m_j} + V(\vec{r}_j) \quad (2.3)$$

Onde e é a carga do elétron, m_j e p_j são a massa e o momento da j -ésima partícula, respectivamente, e $V(\vec{r}_j)$ é a energia potencial da interação entre as partículas, que independe do tempo.

Como o campo de radiação é considerado uma perturbação, o termo $|\vec{A}|^2$ de $[p_j^2 - 2(e/c)\vec{A}\cdot\vec{p}_j + e^2/c^2|\vec{A}|^2]$ é desprezado. Assim temos:

$$H = \sum_j \frac{(\vec{p}_j)^2}{2m_j} + V(\vec{r}_j) - \sum_j \frac{e}{m_j c} \vec{A}\cdot\vec{p}_j \quad (2.4)$$

A hamiltoniana então é composta do termo independente do tempo,

$$H_0 = \sum_j \frac{(\vec{p}_j)^2}{2m_j} + V(\vec{r}_j) \quad (2.5)$$

E do termo H' , que representa a perturbação do tempo

$$H' = -\sum_j \frac{e}{m_j c} \vec{A}\cdot\vec{p}_j \quad (2.6)$$

Este operador surge da interação do campo elétrico da onda com o momento de dipolo do sistema $\sum e\vec{r}_j$, pois como $\vec{p}_j = i\omega m_j \vec{r}_j$, podemos escrever

$$H' = -\frac{i\omega}{c} \vec{A} \sum_j e \vec{r}_j \quad (2.7)$$

Substituindo (2.1) na (2.7) temos

$$H' = -\frac{i\omega}{c} \vec{A}_0 \sum_j e \vec{r}_j e^{(i\vec{k} \cdot \vec{r}_j - \omega t)} \quad (2.8)$$

Podemos interpretar que a onda eletromagnética induz oscilações no sistema, mudando o seu estado energético, o que permite uma transição de um estado inicial m para um estado final n .

Isto pode ser visto buscando uma solução para a equação (2.2) e uma maneira de obtela é através da expansão da função de onda do sistema Ψ em termos de auto-funções do sistema não perturbado ψ_n^0 , colocando a dependência do tempo sobre os coeficientes:

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_n C_n(t) \psi_n^0(\vec{r}, t) \quad (2.9)$$

Interagindo (2.9), (2.4) e (2.2), e considerando $\omega = \Delta\varepsilon_{mn} / \hbar$ e que $\Delta\varepsilon_{mn}$ é a energia entregue ao sistema, pode-se mostrar que $C_n(t)$ é dado por

$$C_n(t) = \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t e^{i\Delta\varepsilon_{mn}t/\hbar} H'_{mn}(t) dt \quad (2.10)$$

$H'_{mn}(t)$ é a denominada integral de transição, definida como

$$H'_{mn}(t) = \langle \psi_n | H' | \psi_m \rangle \quad (2.11)$$

A probabilidade de se encontrar o sistema no estado $|\psi_n\rangle$ devido à perturbação H' imposta ao estado inicial $|\psi_m\rangle$ é dada por

$$P_{mn} = |C_n(t)|^2$$

ou

$$P_{mn} \propto |\langle \Psi_n^* | H' | \Psi_m \rangle|^2 = |H'_{mn}|^2 \quad (2.12)$$

Tendo em vista que $|\vec{r}|$ é um comprimento da ordem das dimensões atômicas ou moleculares ($< 1 \text{ \AA}$), logo muito menor que o comprimento de onda da radiação incidente ($\approx 1000 \text{ \AA}$), $kr = (2\pi r/\lambda) \ll 1$, o termo exponencial em r de (2.8) pode ser expandido.

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = 1 + i\vec{k}\cdot\vec{r} + \frac{1}{2!}(i\vec{k}\cdot\vec{r})^2 + \dots \quad (2.13)$$

Tomando os termos até segunda ordem, o elemento de matriz fica

$$\begin{aligned} H'_{mn} = & \frac{\omega\vec{A}}{c} \left\langle \Psi_n^* \left| \sum_j e\vec{r}_j \right| \Psi_m \right\rangle + \frac{\omega\vec{A}}{ic} \left\langle \Psi_n^* \left| \sum_j \frac{e}{2m_j c} \vec{r}_j \times \vec{p}_j \right| \Psi_m \right\rangle + \\ & + \frac{\omega\vec{A}}{ic^2} \left\langle \Psi_n^* \left| \sum_j e\vec{r}_j \cdot \vec{r}_j \right| \Psi_m \right\rangle + \dots \end{aligned} \quad (2.14)$$

Os termos desta expressão representam diversos tipos de transições: o primeiro é a transição por dipolo elétrico, o segundo, transição por dipolo magnético e o terceiro a transição por quadrupolo elétrico.

Para uma radiação incidente com um comprimento de onda $\lambda = 5000 \text{ \AA}$, podemos verificar que a probabilidade de transição por dipolo elétrico é da ordem de $10^6 (\lambda/\pi r)^2$ vezes maior que a transição permitida por dipolo magnético e também da ordem de 10^6 vezes maior que a transição permitida por quadrupolo elétrico. Sendo assim, a transição de dipolo elétrico, mais

intensa, é dita permitida e as demais, são ditas opticamente proibidas, devido à baixa probabilidade de ocorrência. Em outras palavras, quando o elemento de matriz de dipolo elétrico é nulo,

$$\left\langle \Psi_n^* \left| \sum_j e\vec{r}_j \right| \Psi_m \right\rangle = 0 \quad (2.15)$$

a transição é dita proibida pelas regras de seleção ópticas, (Bethe H.A., 1968 e Pauling L., 1935), às quais são estabelecidas a partir das funções de onda dos estados envolvidos.

No entanto, as regras de seleção para excitação por impacto de elétrons são diferentes, favorecendo a investigação de transições proibidas, fato este que coloca a técnica de impacto de elétrons em lugar de destaque no estudo deste tema.

A probabilidade de um átomo ou molécula sofrer transições (expressão 2.12), é refletida no espectro de fotoabsorção (assim como no espectro de perda de energia de elétrons), através da intensidade relativa dos seus picos. A intensidade de um dado pico é proporcional à seção de choque que, por sua vez, é usualmente relacionada ao parâmetro essencial na espectroscopia, denominada *força do oscilador óptica*.

Força do Oscilador Óptico

O conceito da força do oscilador surgiu na teoria clássica da absorção de ondas eletromagnéticas pela matéria, para representar o número de elétrons f_s no átomo ou na molécula que passavam a oscilar em uma dada frequência característica (ou ressonante) ω_s , devido à ação do campo elétrico de frequência ω . A frequência característica está associada à força característica com que cada um dos N elétrons de um sistema está ligado ao mesmo. Como o número de frequências características é menor que o número N de elétrons, dois ou mais elétrons passam a oscilar na mesma frequência, logo podemos escrever que

$$\sum_s f_s = N$$

Isto pode ser melhor compreendido, lembrando que na visão clássica a onda eletromagnética entrega energia a um dado elétron do sistema que tende a afastar-se da posição de equi-

líbrio. No entanto, o elétron sofre também a ação de uma força restauradora $m\omega_s^2 r$ e de uma força de amortecimento do movimento $m\gamma \dot{r}$, fazendo com que o elétron passe a descrever um movimento harmônico amortecido com uma constante de amortecimento γ .

A equação de movimento de um oscilador unidimensional, com uma constante de amortecimento γ e uma frequência angular ressonante ω_s , é dada por

$$m\ddot{x} + m\gamma\dot{x} + m\omega_s^2 x = eE_0 e^{i\omega t}$$

Tendo como solução

$$x = \frac{e/m}{\omega_s^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} E_0 e^{i\omega t}$$

Assim, é induzido um momento de dipolo elétrico oscilante (ex), onde cada grupo de f_s elétrons do sistema oscila em uma frequência ω_s , tornando o átomo ou a molécula polarizado.

A polarizabilidade α de um sistema, definida como a razão do momento de dipolo induzido (ex) e a intensidade de campo elétrico aplicado $E_0 e^{i\omega t}$, é proporcional ao número N de elétrons do sistema, da seguinte forma (Berkowitz, J. 1979)

$$\alpha = \frac{e^2}{m} \sum_s \left(\frac{f_s}{\omega_s^2 - \omega^2 - i\gamma} \right)$$

Desta expressão temos que quanto maior a força do oscilador f_s (o número de elétrons oscilantes), maior é a polarização imposta pela radiação ao átomo ou molécula. Além disto a polarizabilidade será máxima quando o processo de interação for ressonante, isto é, a frequência da onda ω for igual à frequência característica ω_s .

Quanticamente, a polarizabilidade pode ser obtida considerando um valor médio do momento de dipolo induzido e que as frequências características correspondem à diferença dos autovalores dos N elétrons do sistema, $\Delta\varepsilon = \varepsilon_n - \varepsilon_m = \hbar\omega_{nm}$, podendo ser demonstrado que

$$\alpha = \frac{4\pi e}{3h} \sum_n \left(\frac{\omega_{nm} |\langle \psi_n^* | \sum e r_j | \psi_m \rangle|^2}{\omega_{nm}^2 - \omega^2} \right)$$

Comparando as duas expressões de α , podemos tirar que

$$f_s = f_{nm} = \frac{8\pi^2 m}{3h} \omega_{nm} |\langle \psi_n^* | \sum r_j | \psi_m \rangle|^2$$

é a força do oscilador óptica. Em unidade atômicas ($\hbar = 1$ e $a_0 = \hbar^2/me = 1$) fica,

$$f_{nm} = 2\Delta\epsilon_{on} |\langle \psi_n^* | \sum r_j | \psi_m \rangle|^2 \quad (2.16)$$

A força do oscilador óptico f_{nm} é diretamente proporcional à probabilidade de ocorrência de uma dada transição e a sua energia de excitação $\Delta\epsilon_{nm}$. Assim, temos também que

$$\sum_n f_{nm} + \int \frac{\partial f}{\partial \nu} d\nu = N$$

Onde o primeiro termo, do lado esquerdo da expressão, é a soma dos valores de f_{nm} de todas as transições discretas e o segundo é a integral sobre as transições para os estados do contínuo (por exemplo, os processos de ionização e autoionização) do sistema atômico ou molecular. Esta soma resulta no número de elétrons do sistema.

2.2 - Teoria de Espalhamento de Elétrons

Abordaremos agora, alguns aspectos básicos da teoria de espalhamento de elétrons por átomos ou moléculas.

Estamos interessados em descrever, teoricamente, o problema de um feixe de elétrons incidindo sobre um feixe de gás atômico ou molecular. Para tal, vamos considerar que o feixe incidente é monocromático (como aproximação), e que os elétrons do feixe incidente não interagem entre si, assim como os alvos do feixe de gás.

Podemos então, representar o problema experimental pelo problema de um elétron propagando-se ao longo do eixo z , Figura 2.1, usualmente representado por uma onda plana com momento \vec{k}_0 , que ao interagir, inelasticamente, com um alvo será espalhado, na forma de onda esférica com um dado momento \vec{k}_n .

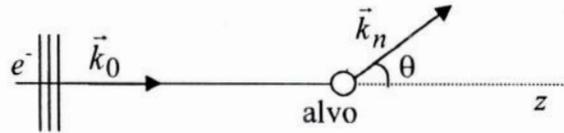


Figura 2.1 – Representação do espalhamento de elétrons.

A função de onda que descreve o elétron incidente é da forma

$$\psi_{inc} = e^{-i|\vec{k}_0|z} \quad (2.17)$$

A densidade de corrente de probabilidade incidente em unidades atômicas é dada por

$$j_{inc}(r) = \text{Re}(\psi_{inc}^* \frac{\nabla}{i} \psi_{inc}) = |\vec{k}_0| \hat{z} \quad (2.18)$$

onde \hat{z} é o unitário na direção de incidência.

Para resolver o problema da interação de um elétron com um sistema genérico, contendo N elétrons e M núcleos, considerando apenas as interações Coulombianas, a hamiltoniana é dada por

$$H(R_1 \dots R_M, r_1 \dots r_{N+1}) = -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N+1} \nabla_j^2 - \sum_{i=1}^M \frac{\nabla_i^2}{2Mi} - \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^{N+1} \frac{Z_i}{r_{ji}} + \sum_{i>j=1}^{N+1} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{i>j=1}^M \frac{Z_i Z_j}{R_{ij}} \quad (2.19)$$

Onde

r_j representa a coordenada espacial do j -ésimo elétron;

R_i é a coordenada do i -ésimo núcleo;

Z é a carga nuclear.

O primeiro e o segundo termo do lado direito, respectivamente, correspondem às energias cinéticas dos $N+1$ (N elétrons do alvo mais um incidente) e dos M núcleos. As interações Coulombianas entre os elétron-núcleo, elétron-elétron e núcleo-núcleo, estão representadas nos terceiros, quarto e quinto termos, respectivamente.

Pode-se mostrar que a equação de Schroedinger

$$H\Psi = \varepsilon\Psi$$

Admite a seguinte solução assintótica

$$\Psi_{r_{N+1} \rightarrow \infty}(r_1 \dots r_{N+1}, R_1 \dots R_M) \rightarrow e^{ik_0 \cdot r_{N+1}} \psi_0(r_1 \dots r_{N+1}, R_1 \dots R_M) + \sum_n \left[\frac{e^{ik_n \cdot r_{N+1}}}{r_{N+1}} f_{on}(\theta, \phi) \psi_n(r_1 \dots r_{N+1}, R_1 \dots R_M) \right] \quad (2.20)$$

A forma assintótica da função de onda total Ψ , representa uma onda plana não espalhada, sendo ψ_0 o estado fundamental do alvo (primeiro termo) e a função de onda espalhada

$$\phi_{esp} = \sum_n \left[\frac{e^{ik_n \cdot r_{N+1}}}{r_{N+1}} f_{on}(\theta, \phi) \psi_n(r_1 \dots r_{N+1}, R_1 \dots R_M) \right]$$

Este termo descreve a onda espalhada, esfericamente, constituída da soma de todos os possíveis estados discretos finais ψ_n , onde o alvo pode ser encontrado após a colisão, modulada angularmente pela amplitude de espalhamento $f(\theta, \phi)$, fator este, que depende, intrinsecamente, da natureza do espalhador.

A densidade de corrente espalhada é calculada usando-se a função de onda espalhada, dada pela expressão (2.20), que fornece

$$j_{esp}(r) = \text{Re}(\psi_{esp}^* \frac{\nabla}{i} \psi_{esp})$$

$$j_{esp}(r) dA = |\vec{k}_n| \hat{r} \left| \frac{f(\theta, \phi)}{r^2} \right|^2 dA \quad (2.21)$$

onde $dA = r^2 d\Omega$, é o elemento de área do detetor.

Por definição, a seção de choque diferencial é a razão entre a densidade de corrente espalhada (2.21) e a densidade de corrente incidente (2.18), logo temos

$$\frac{d\sigma_{on}(\theta, \phi)}{d\Omega} = \frac{|\vec{k}_n|}{|\vec{k}_0|} |f_{on}(\theta, \phi)|^2 \quad (2.22)$$

A seção de choque diferencial $d\sigma/d\Omega$ é diretamente proporcional ao quadrado da amplitude de espalhamento e à razão dos momentos final e inicial. A amplitude de espalhamento é dada por

$$f_{on}(\theta, \phi) = -\frac{1}{4\pi} \int e^{-ik_n \cdot r_{N+1}} f_{on}(\theta, \phi) \psi_n^*(r_1 \dots r_{N+1}, R_1 \dots R_M) \\ V(r_1 \dots r_{N+1}, R_1 \dots R_M) \Psi(r_1 \dots r_{N+1}, R_1 \dots R_M) dr_1 \dots dr_{N+1}, dR_1 \dots dR_M$$

onde V é o potencial de interação entre o elétron incidente e o alvo.

Primeira Aproximação de Born

Devido à impossibilidade teórica de se calcular a amplitude de espalhamento de uma forma exata, são empregados métodos de aproximação. Um método que tem dado bons resultados para altas energias de impacto é a Primeira Aproximação de Born. Este método considera que, da mesma maneira que o campo eletromagnético atua como uma perturbação no sistema de partículas, o potencial espalhador do alvo (com seus N elétrons e M núcleos), é considerado como uma perturbação no estado do elétron livre, levando em conta que a escala de tempo durante o qual ocorre a perturbação é pequena comparada com a escala de tempo para o movimento eletrônico.

A amplitude de espalhamento na aproximação de Born é dada por

$$f_{on}(\theta, \phi) = -\frac{1}{2\pi} \int e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_{N+1}} \langle \psi_n | V(r_1 \dots r_{N+1}, R_1 \dots R_M) | \psi_o \rangle dr_{N+1} \quad (2.23)$$

onde $\vec{K} = \vec{k}_0 - \vec{k}_n$ é o momento transferido ao sistema. O potencial de interação V , entre o elétron incidente e o alvo, é dado por

$$V = \sum_{i=1}^M \frac{Z_i}{|r_{N+1} - R_i|} + \sum_{j=1}^N \frac{1}{|r_{N+1} - r_j|}$$

Aplicando (2.23) em (2.22) e introduzindo a integração proposta por Bethe (Bethe H.A., 1930),

$$\int \frac{1}{r_{N+1} - r_j} e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_j} dr_{N+1} = \frac{4\pi}{|\vec{K}|^2} e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_j}$$

temos

$$\frac{d\sigma_{on}(\theta, \phi)}{d\Omega} = \frac{|\vec{k}_n|}{|\vec{k}_o|} \frac{4}{|\vec{K}|^4} \left\{ \left| \sum_{j=1}^N \langle \psi_n(R_1 \dots R_M, r_1 \dots r_N) | e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_j} | \psi_o(R_1 \dots R_M, r_1 \dots r_N) \rangle \right|^2 + \left| \sum_{i=1}^M \langle \psi_n(R_1 \dots R_M, r_1 \dots r_N) | e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}_i} | \psi_o(R_1 \dots R_M, r_1 \dots r_N) \rangle \right|^2 \right\} \quad (2.24)$$

onde $|\psi_n\rangle$ e $|\psi_o\rangle$ são as funções de onda dos estados final e inicial e a exponencial $e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}}$ é o operador de Born.

No contexto da aproximação de Born-Oppenheimer para processos inelásticos ($n \neq 0$), o segundo termo de 2.24, referente ao somatório nos núcleos é nulo. Podemos então escrever a expressão 2.24 da seção de choque diferencial inelástica como

$$\frac{d\sigma_{on}(\theta, \phi)}{d\Omega} = \frac{|\vec{k}_n|}{|\vec{k}_o|} \frac{4}{|\vec{K}|^4} |\varepsilon_{on}(K)|^2$$

onde ε_{on} é o elemento de matriz dada por,

$$\varepsilon_{on}(K) = \sum_{j=1}^N \langle \psi_n(R_1 \dots R_M, r_1 \dots r_N) | e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_j} | \psi_o(R_1 \dots R_M, r_1 \dots r_N) \rangle \quad (2.25)$$

Força de Oscilador Generalizada

A seção de choque é uma propriedade fundamental do átomo ou da molécula e, como tal, relacionada às funções de onda atômica ou molecular para os dois estados envolvidos na transição, mas é intrinsecamente dependente de quantidades puramente cinemáticas, como energia de impacto do feixe de elétrons. No entanto, é de extrema utilidade o uso de um parâmetro que dependa, unicamente, das propriedades do alvo. Com esta finalidade, foi introduzida pela espectroscopia óptica, a quantidade adimensional diretamente proporcional à seção de choque, denominada Força do Oscilador.

O conceito de Força de Oscilador Generalizada para espalhamento de elétrons foi introduzido por Bethe (Bethe H.A., 1930) e detalhado por Inokuti (Inokuti, M., 1971). Na aproximação de Born esta quantidade é dada por

$$f_{on}^G(\vec{K}) = \frac{\Delta\varepsilon_{on}}{2} \frac{|\vec{k}_o|}{|\vec{k}_n|} |\vec{K}|^2 \frac{d\sigma_{on}}{d\Omega} \quad (2.26)$$

onde $\Delta\varepsilon_{on}$ é a energia de excitação, sendo que, o quadrado do momento transferido $|\vec{K}|^2$ está relacionado ao ângulo de espalhamento θ da seguinte forma

$$|\vec{K}|^2 = |\vec{k}_o|^2 + |\vec{k}_n|^2 - 2|\vec{k}_o||\vec{k}_n|\cos\theta \quad (2.27)$$

Com isso, em um espectro de perda de energia (intensidade dos elétrons espalhados em função da perda de energia $\Delta\varepsilon$) em um dado ângulo de espalhamento, a força de oscilador generalizada é proporcional à área sob o pico ($d\sigma_{on}/d\Omega$) de energia de excitação $\Delta\varepsilon_{on}$.

Substituindo a expressão (2.24) em (2.25), obtemos a força de oscilador generalizada na primeira aproximação de Born

$$f_{on}^G = \frac{2\Delta\varepsilon_{on}}{|\vec{K}|^2} |\varepsilon_{on}(K)|^2 \quad (2.28)$$

Podemos notar que para pequenos valores de transferência de momento (isto é, quando $\Delta\varepsilon_{on}$ for muito menor que a energia de impacto ε_0), $\vec{K} \rightarrow 0$ e o operador de Born, $e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}_j}$, do elemento de matriz (2.25), pode ser expandido em séries de potência, fornecendo:

$$\varepsilon_{on}(K) = K \sum_j \langle \psi_n | \vec{r}_j | \psi_0 \rangle + K^2 \sum_j \langle \psi_n | \vec{r}_j^2 | \psi_n \rangle + \dots \quad (2.29)$$

onde o primeiro termo representa a transição por dipolo elétrico e o segundo a transição por quadrupolo elétrico.

Uma importante consequência pode ser obtida, comparando-se as expressões (2.27), (2.28), (2.29) e (2.16). No limite, quando $\vec{K} \rightarrow 0$, a Força de oscilador generalizada é igual a Força do Oscilador Óptica (2.16), isto é,

$$\lim_{K \rightarrow 0} f_{on}^G = f_{on}^o \quad (2.30)$$

ou

$$\lim_{\vec{K} \rightarrow 0} \frac{2\Delta\varepsilon_{on}}{|\vec{K}|^2} |\varepsilon_{on}(K)|^2 = 2\Delta\varepsilon_{on} |\langle \psi_n^* | \sum_j \vec{r}_j | \psi_0 \rangle|^2$$

Isto significa que para pequenos ângulos de espalhamento, ou em altas energia de impacto, os espectros obtidos por impacto de elétrons são extremamente semelhantes aos obtidos por fotoabsorção, isto é, são favorecidas as excitações de transições permitidas por dipolo elétrico.

trico. Deste fato, permite-se concluir que quando a transferência de momento for pequena durante a colisão, os elétrons comportam-se como fótons nos processos de excitação, sendo algumas vezes referidos como pseudo-fótons.

Por outro lado, para grandes ângulos de espalhamento (que classicamente correspondem a pequenos parâmetros de impacto), a observação de transições opticamente proibidas é altamente favorecida, podendo revelar níveis de energia dificilmente detectáveis por técnicas ópticas usuais.

Da análise do comportamento da força de oscilador generalizada em função da transferência de momento ao quadrado, K^2 , podem-se obter informações importantes.

a) Verificação se uma transição é permitida ou proibida

Uma transição, num espectro de perda de energia, é permitida ou proibida por dipolo elétrico, observando-se o formato da curva de força de oscilador generalizada em função de K^2 . Uma curva que tende a zero para K^2 nulo indica uma transição proibida, uma curva que tende a um certo valor finito, isto é, à força do oscilador óptica, indica uma transição permitida.

b) Caracterização dos estados

A determinação teórica ou experimental de uma curva de força de oscilador generalizada numa extensa faixa de K^2 pode favorecer ao aparecimento de máximos e mínimos. Isto porque, a força de oscilador generalizada é proporcional ao elemento de matriz de transição $\varepsilon_{on}(K)$ (2.28), que depende das funções de onda dos estados participantes na transição.

Se o sinal ε_{on} muda com K , a força do oscilador precisa ir a zero ou próximo de zero e isto é refletido na curva da força de oscilador generalizada versus K^2 , pelo aparecimento de mínimos. A posição de um mínimo está, então, relacionada com o ponto de interseção das funções de onda radiais.

Portanto, a comprovação experimental da presença ou ausência de mínimos em curvas pode ser usada na caracterização de estados excitados assim como pode auxiliar na descrição teórica destes.

Capítulo 3

Experimento

Os dados utilizados neste trabalho foram obtidos anteriormente usando a espectroscopia de perda de energia de elétrons. Nos próximos itens, será feita uma breve explicação da técnica e do equipamento utilizado, baseada na tese de doutorado de Boechat-Roberty (1990).

3.1 – Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons (EELS)

A espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS – Electron Energy Loss Spectroscopy), ou espectroscopia de impacto de elétrons, baseia-se na colisão de um feixe de elétrons bem colimado, com um feixe atômico ou molecular. A interação provoca excitações eletrônicas, vibracionais, rotacionais, além de promover ionizações, e a energia necessária para provocar estes processos e a natureza da interação será refletida na distribuição de energia dos elétrons espalhados em diferentes ângulos.

Basicamente, o esquema experimental para esta técnica é mostrado na Figura 3.1.

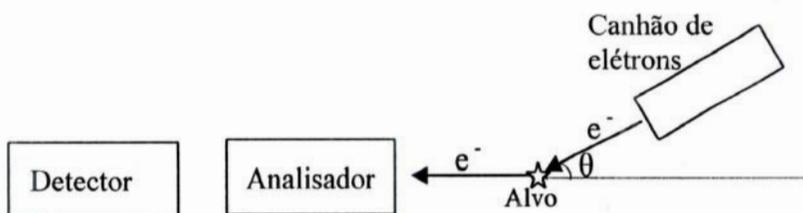


Figura 3.1 – Esquema básico da técnica utilizada.

Os elétrons incidentes, com uma energia de, por exemplo, 1000 eV, transferem uma quantidade de energia $\Delta\varepsilon$ para o alvo, e espalham-se com uma energia $\varepsilon = 1000 \text{ eV} - \Delta\varepsilon$, onde $\Delta\varepsilon \geq 0$.

Os elétrons espalhados trazem informações sobre a estrutura da molécula, ou do átomo, e são selecionados, em energia, por um analisador de velocidades de elétrons, sendo, em

seguida, detectados por um multiplicador de elétrons. Os parâmetros registrados são a energia de impacto (1000 eV), a perda de energia $\Delta\varepsilon$ e o ângulo de espalhamento θ .

A varredura de energia selecionada pelo analisador, produz um espectro de perda de energia (gráfico de intensidade versus energia, capítulos 4 e 5), que é função da energia de impacto e do ângulo de espalhamento.

3.2- Descrição do Espectrômetro

Os dados experimentais foram adquiridos no Laboratório de Impacto de Fótons e Elétrons (LIFE) do Instituto de Química – UFRJ, utilizando-se um *espectrômetro de impacto de elétrons de energia intermediária*, Figura 3.2.

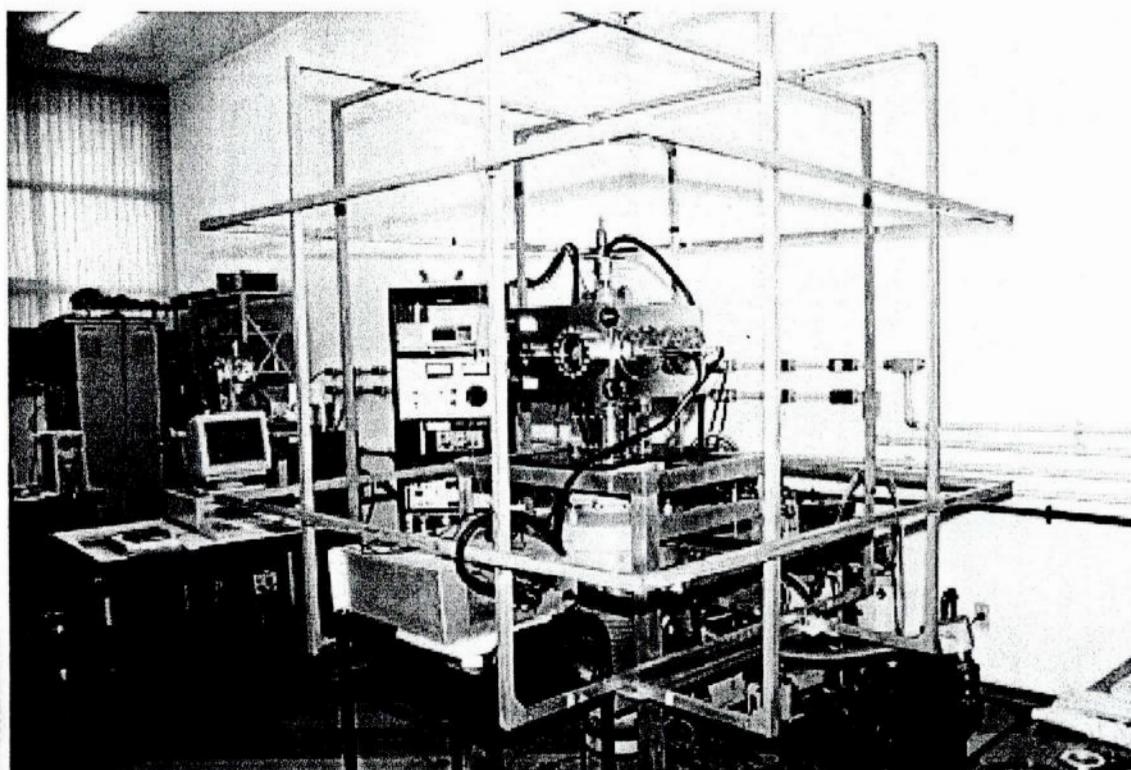


Figura 3.2 – Fotografia do espectrômetro de impacto de elétrons de energia intermediária, utilizado na obtenção dos dados.

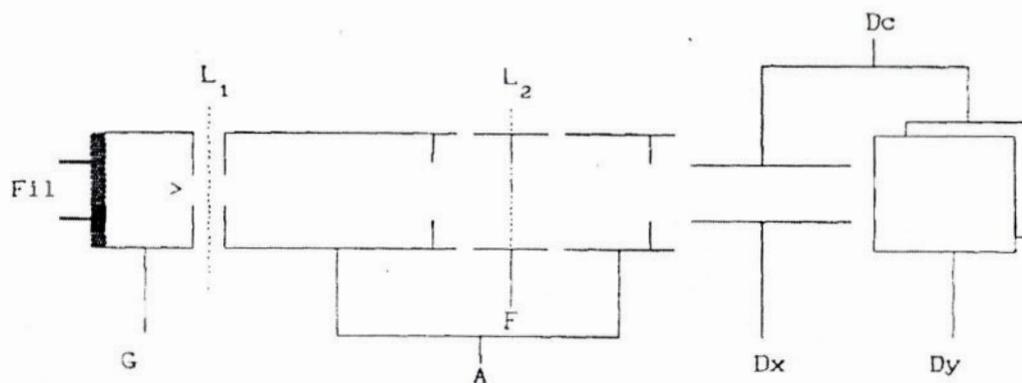
Os principais componentes do espectrômetro, e suas descrições, Boechat-Roberty (1991), são:

Fonte de Elétrons

A fonte de elétrons é um canhão de elétrons comercial modificado na base do filamento para facilitar a substituição de filamentos construídos no Laboratório (LIFE). O canhão é composto de:

- um filamento de tungstênio, aquecido por uma corrente de, aproximadamente, 2 ampères;
- duas lentes eletrostáticas, uma para acelerar os elétrons, outra para focalizá-los; e
- dois pares de defletoras eletrostáticas, ortogonais entre si, para posicionamento do feixe na região de colisão.

O diâmetro do feixe é da ordem de 0,5 mm, e, para uma energia de impacto de 1000 eV, obtém-se um feixe de, aproximadamente, 10 μ A. O feixe de elétrons incide na amostra com um ângulo de 90°. A variação de energia de impacto desta fonte de elétrons é de 100 a 3000 eV. Na Figura 3.3 é apresentado o esquema do canhão de elétrons.



L_1 - Lente de aceleração
 L_2 - Lente de focalização
G - Grade de controle
Dx - Defletora horizontal
Dy - Defletora vertical
Dc - Defletoras comum

A - Anodo
F - Elemento de Foco
Fil Filamento

Figura 3.3 – Esquema do canhão de elétrons utilizado.

Os elétrons são gerados de uma nuvem eletrônica produzida em torno de um filamento de tungstênio de espessura de 0.1 mm, quando é aquecido pela passagem de uma corrente contínua de, aproximadamente, 2 ampères. Estes elétrons são extraídos do filamento por uma lente eletrostática, são acelerados e pré-focalizados na entrada da segunda lente, que tem por função focalizar o feixe de elétrons na região de colisão sem mudar sua energia.

O filamento de tungstênio é dobrado em forma de V e é soldado nos pinos de uma base de cerâmica, encaixada no primeiro eletrodo cilíndrico, grade de controle, da lente de aceleração. A lente de aceleração determina a energia do feixe de elétrons e tem dois elementos, catodo e anodo. No filamento (catodo), aplica-se uma tensão próxima à tensão da grade de controle, por exemplo, -1000 V e o segundo elemento da lente (anodo) fica aterrado (0 V). É desta forma que os elétrons adquirem uma energia de 1000 eV e toda a câmara fica aterrada.

A resolução em energia é imposta pelo canhão de elétrons, porque os elétrons emitidos saem com uma distribuição maxwelliana de energia, cuja largura à meia altura ΔE , depende da temperatura do filamento ($\Delta E = 2.5 kT$, onde k é a constante de Boltzmann e T a temperatura em Kelvin). Nas melhores condições de trabalho, pode-se chegar a $\Delta E = 0.5$ eV. Nas medidas feitas para o CS_2 , a energia dos elétrons incidentes foi de 1000 eV, e a resolução em energia foi de aproximadamente 1.0 eV, determinada pela largura à meia altura do pico elástico, (Figura 4.1).

O canhão de elétrons é colocado em um suporte cilíndrico perfurado que tem por finalidade blindá-lo contra campos elétricos espúrios.

Analizador de Velocidades de Elétrons

A separação em energia dos elétrons espalhados para cada ângulo é feita com um analisador de velocidades do tipo Filtro de Wien, construído no Laboratório, (Boechat-Roberty, 1990). Este consiste, basicamente, de um campo magnético e um campo elétrico homogêneos e dispostos perpendicularmente entre si e possui duas lentes zoom de três elementos, (Boechat-Roberty e de Souza, 1995). A primeira traz os elétrons espalhados para uma energia de passagem fixa e a segunda lente reacelera os elétrons para aumentar a eficiência de detecção. Os elétrons espalhados, antes de chegarem ao analisador, passam por duas fendas circulares, separadas entre si de 2 cm, e que definem o ângulo de abertura do feixe na região de análise, e também reduzem o número de elétrons secundários que atingem o detector, melhorando a

relação sinal/ruído. A análise de energia de um feixe eletrônico ocorre quando este feixe passa através da região de campos cruzados.

Devido à geometria, os dois campos são perpendiculares entre si e à direção de propagação. Este analisador foi projetado para selecionar elétrons espalhados devido à colisão com amostras gasosas, para um intervalo de energias de impacto de 100 a 3000 eV e uma energia de passagem pelo Filtro de Wien de aproximadamente 20 eV.

Variação angular

Este sistema é compreendido de um goniômetro de 360°, com precisão de 1 minuto de arco e está acoplado a um eixo central, ao qual está conectada a agulha injetora. O canhão de elétrons também se encontra conectado ao eixo central e o eixo do canhão, o centro de colisão e as fendas, são alinhados entre si. Girando-se a alavanca de posicionamento angular, a agulha gira em seu próprio eixo e o canhão gira em torno do centro de colisões. Assim, somente os elétrons espalhados na direção das fendas serão detectados. Como a posição relativa da agulha e do analisador é mantida constante, os elétrons espalhados em diferentes ângulos de incidência descreverão a mesma trajetória do centro de colisão ao detector de elétrons. A Figura 3.4 mostra um esquema simplificado do posicionamento do sistema de variação angular, dentro da câmara de vácuo.

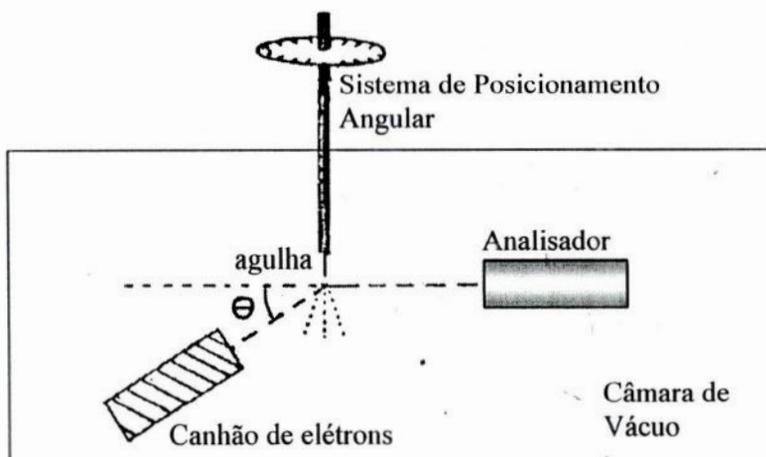


Figura 3.4 – Esquema do Sistema de Posicionamento Angular.

Sistema de admissão de amostras

A amostra gasosa é injetada no interior da câmara de vácuo, sob a forma de um jato perpendicular ao feixe de elétrons, através da expansão do gás, provocada pela diferença de pressão entre a bala de gás e a câmara de vácuo. O feixe molecular é obtido fazendo-se passar o gás pelo interior de uma agulha de aço inox, de diâmetro interno 0,2 mm, e o comprimento é determinado de forma a se obter uma melhor diretriz do feixe do gás. O fluxo de gás, para o interior da câmara é controlado com uma válvula micrométrica, que permite um ajuste acurado da pressão de trabalho ($\sim 4,0 \times 10^{-5}$ Torr). Uma outra válvula micrométrica, situada longe da região de colisão, controla a entrada de gás no sistema.

A agulha, mostrada na Figura 3.4, possui movimento vertical e pode ser deslocada, perpendicularmente, em relação ao eixo do canhão, e possui rotação em seu próprio eixo.

No caso de amostra sólida, é necessário um sistema de aquecimento de amostra para sublimá-la.

Sistema de vácuo

Quando se utiliza a técnica do feixe gasoso é necessário, para se obter uma pressão residual mínima, um sistema de vácuo com alta velocidade de bombeio, já que o gás é introduzido, continuamente, na câmara durante a aquisição de dados.

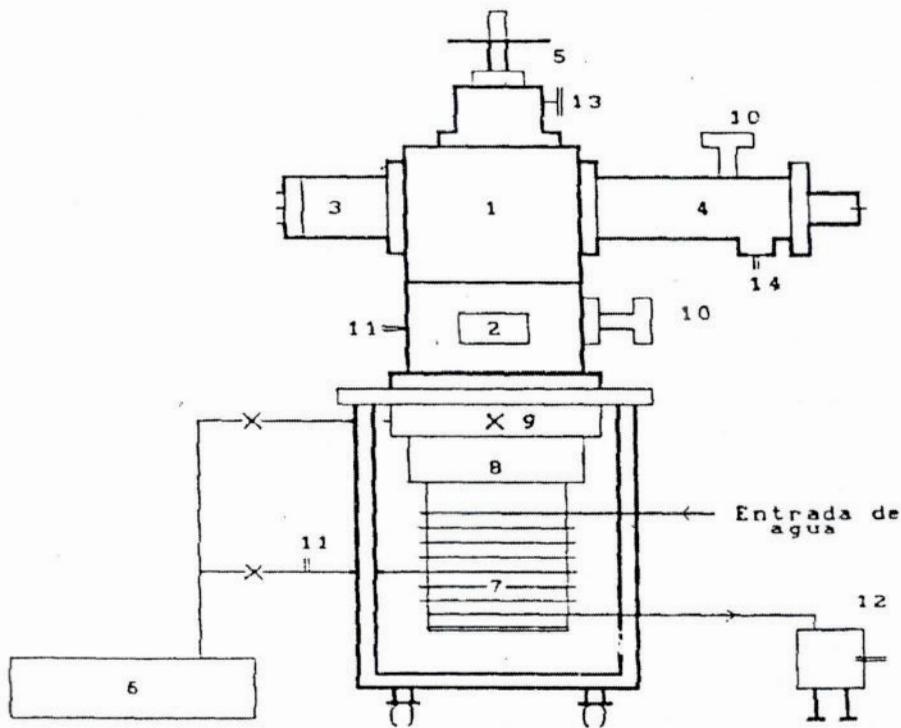
O sistema é composto de uma bomba mecânica Leybold, modelo D16A, de velocidade de 23.5 m³/s, acoplada à câmara e a bomba de difusão (VH6 – Varian), com capacidade de bombear 2400 litros por segundo. O óleo utilizado é o Santovac 5 (Varian) de pressão de vapor melhor que 10⁻⁹ Torr. A bomba de difusão possui uma armadilha de nitrogênio líquido que evita a passagem de óleo da bomba para a câmara. A refrigeração da difusora é feita com água.

Acoplado ao sistema de vácuo existe um sistema de proteção contra variações súbitas de pressão, falta de água de refrigeração e falta de energia elétrica. Outros componentes do espectrômetro, como o canhão de elétrons, detector, analisador, etc, encontram-se ligados a este sistema de proteção por motivo de segurança.

Para a medida da pressão são usados dois termopares (Varian – 0531), capazes de medir pressões até 10⁻³Torr, e duas válvulas de ionização Bayard-Alpert, localizadas uma na câ-

mara e a outra no cilindro-suporte do analisador, que podem medir pressões de 10^{-3} a 10^{-11} Torr. A leitura das pressões é feita por um medidor Varian 845.

O sistema atinge pressões da ordem de 10^{-6} Torr em aproximadamente 1 hora, após o início da operação e se permanecer fechado, operando ininterruptamente durante alguns dias pode atingir a pressão da ordem de 10^{-7} Torr. Um exemplo do esquema da câmara de espalhamento ou câmara de vácuo e seu sistema de vácuo é mostrado na Figura 3.5.



- | | |
|----------------------------|-------------------------------------|
| 1 - Câmara de espalhamento | 8 - Armadilha de Nitrogênio líquido |
| 2 - Módulo inferior | 9 - Válvula gaveta |
| 3 - Canhão de elétrons | 10 - Válvula de ionização |
| 4 - Analisador e detector | 11 - Termopar |
| 5 - Posicionador angular | 12 - Sistema de proteção |
| 6 - Bomba mecânica | 13 - Válvula de Admissão de gás |
| 7 - Bomba de difusão | 14 - Alimentador do Filtro de Wien |

Figura 3.5 – Esquema da câmara de espalhamento e seu sistema de vácuo.

Atenuação do campo magnético da Terra

O campo magnético terrestre, medido no Laboratório, é da ordem de 250 mgauss, suficiente para deslocar o feixe de elétrons na faixa de energia de 100 a 3000 eV.

Para atenuar o campo magnético na região de espalhamento, utiliza-se bobinas de Helmholtz. Elas consistem de três pares de espiras quadradas perpendiculares entre si, que geram três componentes de campo magnético x, y e z em sentido contrário às do campo magnético terrestre, atenuando-o a valores admissíveis (inferiores a 5 mgauss). Depois de um estudo, a geometria das bobinas foi modificada de quadrada para octaédrica, de forma a obter-se uma maior eficiência. As correntes que passam por cada bobina são determinadas de forma que o campo magnético terrestre atinja valores inferiores a 5 mgauss.

3.3– Aquisição dos Espectros de Perda de Energia

Os espectros de perda de energia são adquiridos, utilizando-se um microcomputador, acoplado ao espectrômetro através de uma interface desenvolvida no Laboratório, Souza et. al (1989)

Este programa, elaborado para a aquisição de dados permite: a aquisição de um ou dois espectros simultaneamente, o controle de varredura de duas fontes de tensão simultaneamente em intervalos de tensão diferentes, a visualização de espectros no decorrer da aquisição, a conversão da escala de canais em escala de energia e o armazenamento em disco dos espectros e das condições às quais foram adquiridos os espectros.

Como foi explicado na seção 3.2, antes do início da experiência, é necessário que a câmara encontre-se evacuada a cerca de 10^{-6} Torr, que é a pressão mínima para se efetuar a experiência com boa acurácia. Após os procedimentos necessários, que se encontram descritos em detalhe em Boechat-Roberty (1990), fez-se colidir o feixe de elétrons com uma energia de impacto de 1000 eV e foram obtidos para a região de valência (0 – 50 eV), espectros de perda de energia em diversos ângulos de espalhamento (1.5° a 10°), espectros estes, obtidos pelas Doutoradas Cássia C. Turci e Heloisa M. Boechat-Roberty.

O modo de operação do espectrômetro de maneira simples consiste de: fixando-se a energia dos elétrons incidentes, os elétrons espalhados pelo gás atômico/molecular são selecionados segundo suas energias, depois são detectados e a intensidade do sinal correspondente a

cada energia é armazenada. Como a memória é dividida em canais, e cada canal corresponde a um incremento de energia, a abscissa dos espectros pode ser convertida em escala de energia, significando a perda de energia ou a energia de excitação, ambas equivalentes.

O estudo do comportamento angular de um dado processo de excitação é feito adquirindo-se espectros de perda de energia em diversos ângulos de espalhamento, sendo que, estes ângulos são definidos pela rotação do canhão de elétrons. Os dados obtidos são, então, tratados seguindo-se os procedimentos descritos no capítulo 4.

Capítulo 4

Tratamento de Dados

Neste capítulo, pretende-se mostrar como foi realizado o tratamento dos espectros de perda de energia de elétrons, e os métodos utilizados para a obtenção do espectro de fotoabsorção da molécula estudada.

4.1 – Processo de Desconvolução

Como a resolução em energia do espectrômetro é de cerca 0,8 – 1 eV, o espectro de perda de energia deve ser desconvoluído para a obtenção das áreas dos picos. Isto se deve, ao fato de que em cada transição eletrônica existem várias transições vibracionais, e o espectro na região de UV corresponde às emissões feitas pela molécula de uma transição eletrônica para outra, portanto, cada transição neste espectro é uma convolução do espectro vibracional na transição.

O processo de desconvolução é um tratamento computacional que consiste, basicamente, em desconvoluir e encontrar as áreas individuais dos picos de cada espectro de intensidade em função da perda de energia. Para cada ângulo de espalhamento é obtido um espectro. A Figura 4.1 mostra um espectro para um ângulo de espalhamento de 2 graus da molécula de CS₂.

Nesta análise, utilizou-se o software ORIGIN®. A seqüência de operações dentro do ambiente do ORIGIN é idêntica para todos os ângulos de espalhamento, e foi baseada no relatório técnico de Pinotti e Boechat-Roberty (comunicação privada). O primeiro passo é a retirada da linha de base do espectro mostrado na Figura 4.1, os passos seguintes são descritos em A) e B):

A) Obtenção da área do pico elástico:

- i. delimita-se a região do pico elástico;
- ii. ajusta-se uma curva gaussiana (menu *analysis, fit gaussian*), obtêm-se a área sob a curva, isto é, a área do pico elástico.

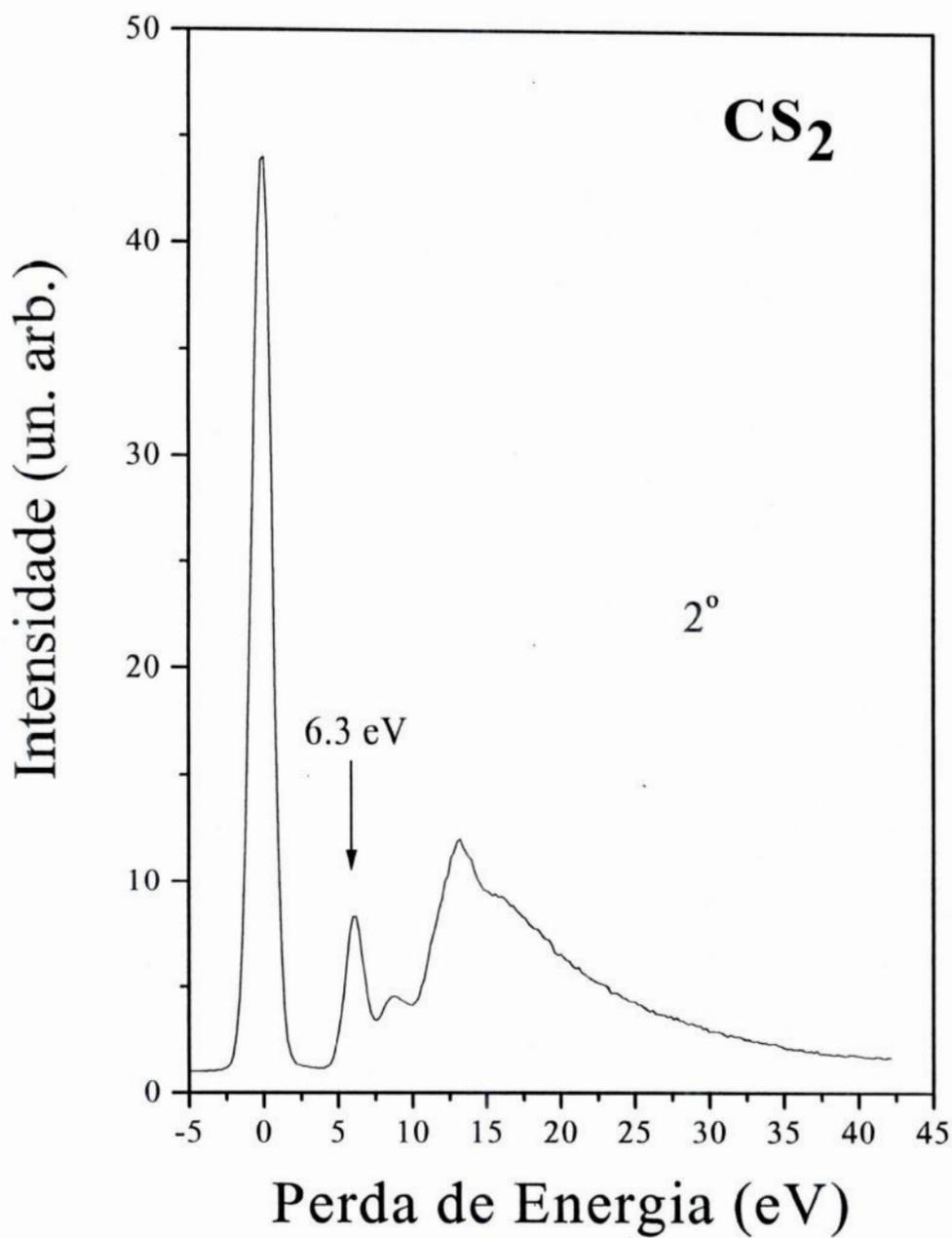


Figura 4.1 – Espectro de intensidade em função da perda de energia para a molécula CS₂ obtido para o ângulo de espalhamento de 2 graus na energia de impacto de 1000 eV. Pode-se observar o primeiro pico elástico em 0 eV e, em destaque, a transição em 6,3 eV.

A Figura 4.2 mostra o resultado dos procedimentos descritos em A). A curva em preto é o pico elástico (descontada a linha de base) e a curva em vermelho é a gaussiana ajustada.

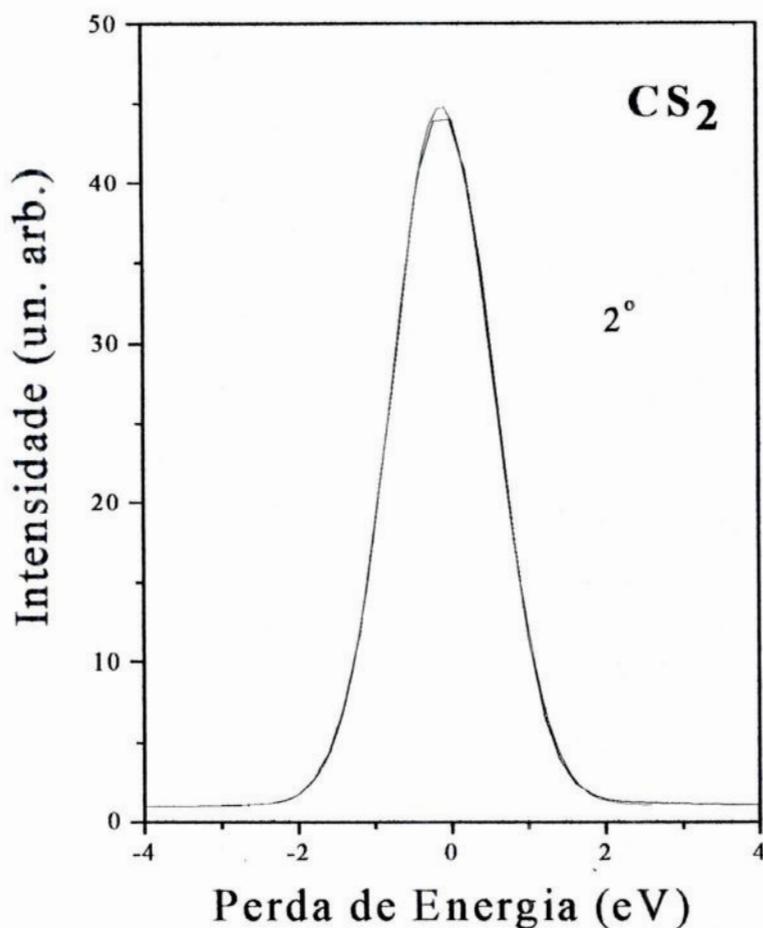


Figura 4.2 – Obtenção da área do pico elástico para o espectro de perda de energia do CS₂.

A) Obtenção das áreas dos picos inelásticos:

- i. delimita-se a região dos picos inelásticos;
- ii. ajusta-se uma curva, denominada função *step*, sobre o espectro, de tal forma que represente o efeito das transições dos elétrons de valência para o contínuo, já que a faixa de perda de energia engloba o primeiro potencial de ionização (10,08 eV). A distorção causada reflete-se por aumentos da intensidade, seguido de um decaimento exponencial, à medida que a perda de energia aumenta, facilitando o modelamento da curva que será descontada do espectro;

A função *step* é o resultado da convolução de uma função degrau com uma função de Lorentz, cujo resultado (Stöhr, 1992) é:

$$\begin{aligned}
 I &= H \times \left[0.5 + \frac{1}{\pi} \times \arctan\left(\frac{E-P}{\Gamma/2}\right) \right] \\
 \text{se } E &\leq (P + \Gamma) \\
 I &= H \times \left[0.5 + \frac{1}{\pi} \times \arctan\left(\frac{E-P}{\Gamma/2}\right) \right] \times e^{-d \times (E-P-\Gamma)} \\
 \text{se } E &\geq (P + \Gamma)
 \end{aligned} \tag{4.1}$$

onde:

- I = intensidade;
- E = variável independente (perda de energia);
- P = posição do ponto de inflexão do degrau;
- Γ = largura do degrau;
- d = coeficiente do decaimento exponencial; e,
- H = altura do degrau.

A validade da função se dá para uma largura do degrau $\approx 0,5$ eV e resolução ≤ 1 eV. Fora destas restrições emprega-se uma outra função, baseada na convolução de uma função degrau com uma função Gaussiana, cujo resultado é:

$$I = H \times \left[0.5 + \frac{1}{\pi} \times \operatorname{erf}\left(\frac{E-P}{\Gamma G / 1.665}\right) \right] \times e^{-d \times (E-P-\Gamma)} \tag{4.2}$$

A função *erf* (função erro) é facilmente obtida de tabelas matemáticas.

Existe a necessidade de inserir tais funções na biblioteca do software, nas funções ajustáveis (opção *Non Linear Curve Fitting*).

As restrições, referentes a cada um dos 4 parâmetros de entrada (P , Γ , d , e H), atentam para algumas necessidades básicas, tais como:

- em nenhum ponto a intensidade da curva pode ser superior à intensidade do espectro (haja vista que o espectro é a soma de todas as contribuições);

- o valor de intensidade máxima da curva “toca” o espectro ou fica bem próximo do mesmo;
- o valor máximo para a largura do degrau dependerá da resolução dos espectros, por exemplo se a resolução for de 0,2 eV posso assumir uma largura máxima do degrau de 0,4 eV e será utilizada a equação 4.1;
- a posição do ponto de inflexão da curva (parâmetro P), é considerada constante para todos os espectros e pode ser igual ou bem próxima ao Potencial de Ionização (PI) da molécula em estudo.

Na Figura 4.3 podemos ver a curva (em vermelho) obtida para o espectro no ângulo de espalhamento de 2 graus.

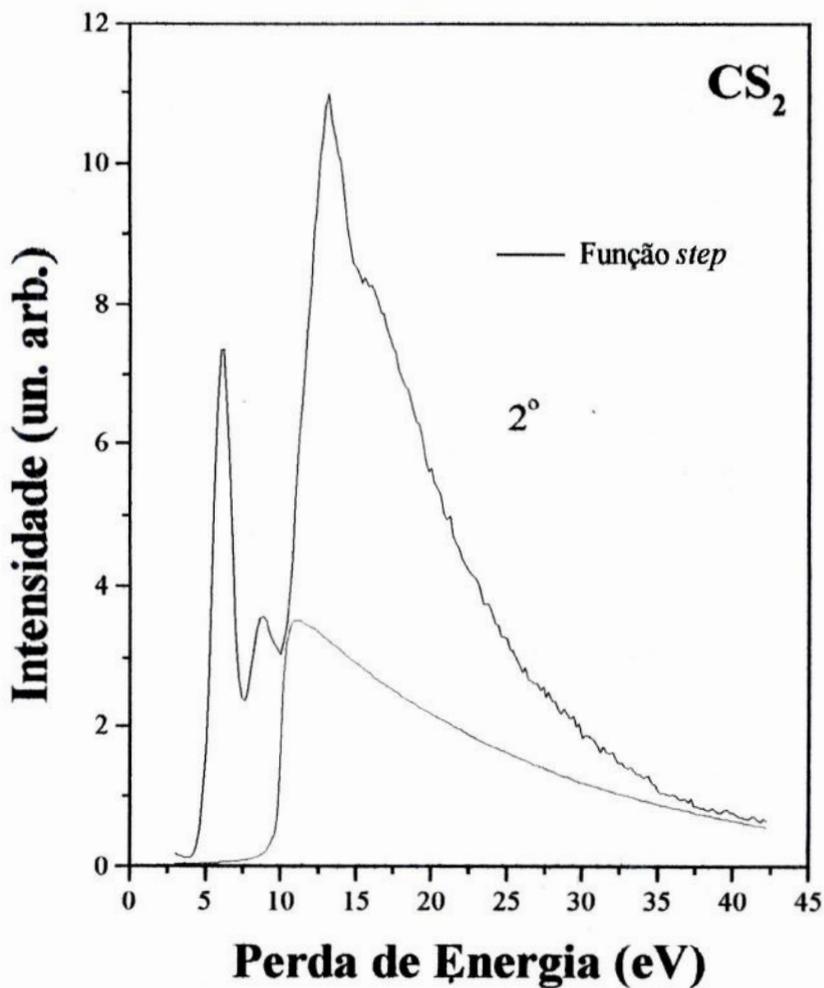


Figura 4.3 – Intensidade em função da perda de energia.

iii. subtrai-se a função *step* do espectro e passa-se aos procedimentos para a obtenção das áreas dos picos do espectro corrigido. Deve-se lembrar que, os picos permanecem convoluídos, mas agora sem a interferência das transições referentes ao primeiro potencial de ionização.

- delimita-se a região dos picos onde serão obtidas as áreas;
- utiliza-se a opção *Fit multipeaks* e a sub-opção *gaussian*. Informa-se o número de gaussianas desejadas e, em seguida, o programa fornece uma estimativa inicial da largura das gaussianas à meia altura. Esta poderá ser alterada caso a forma visual do espectro não seja a melhor;
- com o cursor informa-se ao programa os pontos de máximo das gaussianas. O programa fornece então as áreas.

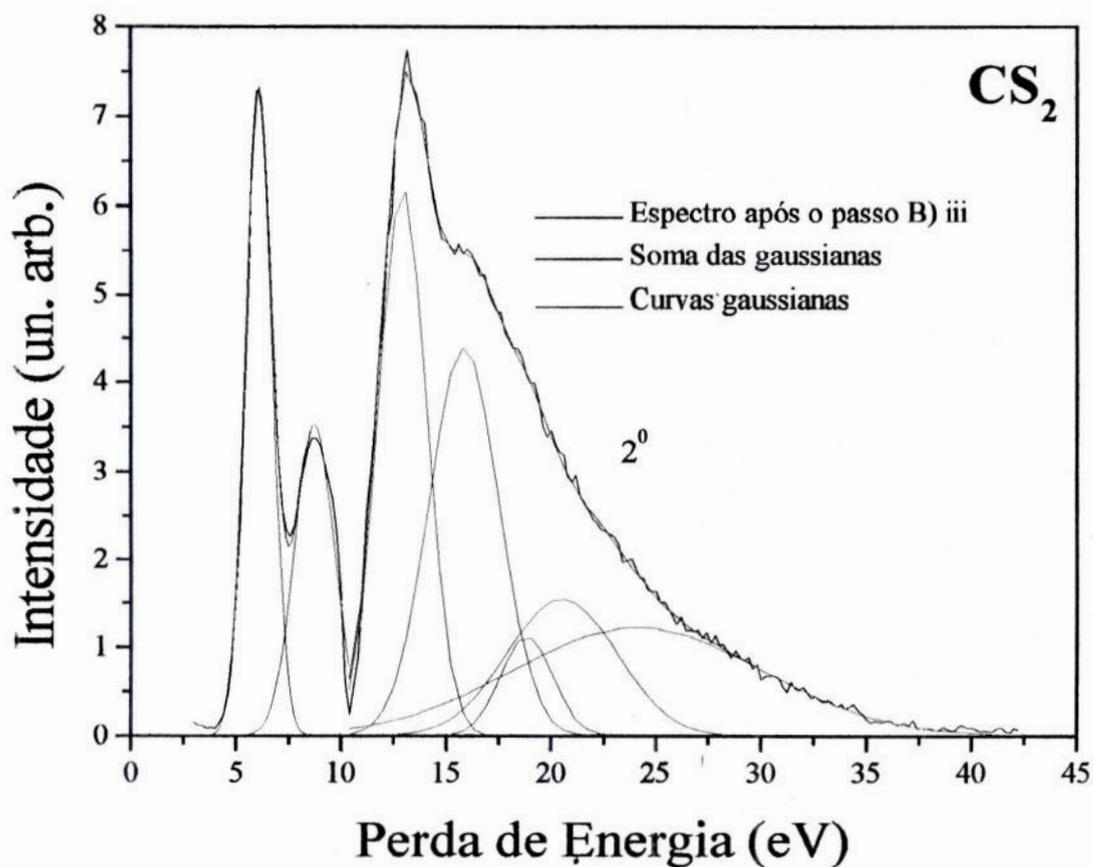


Figura 4.4 – Visualização das curvas obtidas após o processo de desconvolução dos picos inelásticos no espectro do CS₂ para 2º de espalhamento.

Na Figura 4.4, pode-se observar o resultado deste procedimento para o espectro de 2 graus do CS₂. A curva preta é resultante da subtração feita no item B iii, as gaussianas individuais fornecidas apresentam-se em verde, e a soma delas em vermelho. Quando a curva em vermelho se sobrepõe quase que exatamente sobre a curva preta, significa que a desconvolução foi bem realizada. O número de curvas gaussianas (em verde) está relacionado ao número de transições que se julgam presentes na região em estudo. Como o objetivo deste trabalho era o estudo da transição correspondente a 6,3 eV, primeiro pico inelástico, nos preocupamos em ser fiés ao número de transições aí existentes. No restante do espectro, (perda de energia > 12 eV), escolhemos o número de gaussianas que melhor se ajustou ao espectro, sem levar em consideração as possíveis transições.

Após a etapa de desconvolução, as áreas dos picos são obtidas para todos os ângulos de espalhamento.

Da posse das áreas, que correspondem à Seção de Choque (SC), representada por $\frac{d\sigma_{on}}{d\Omega}$, utilizando a equação 2.26, obtém-se a Força de Oscilador Generalizada (FOG), para as transições eletrônicas nesta região, para cada ângulo de espalhamento.

Para obter-se a Força de Oscilador Óptico (FOO), precisamos extrapolar a curva de FOG em função de K^2 , para isso utiliza-se um método de extrapolação.

4.2 – Métodos de Extrapolação

A não existência de uma regra de seleção geral para a excitação por impacto de elétrons torna possível a observação de transições tanto permitidas, quanto proibidas (pelas regras de seleção óptica), cobrindo uma extensa região do espectro eletromagnético, do UV aos Raios-X.

Nas nuvens moleculares que circundam as regiões de formação estelar foram detectadas bandas de emissão e absorção devido às mais diversas espécies moleculares. Um dos mecanismos de excitação é a colisão com elétrons.

Emissões geradas por tais mecanismos são, por exemplo, o fenômeno das auroras, relatadas tanto na Terra como em Júpiter, que decorrem do bombardeio de elétrons provenientes do Sol e transportados pelo vento solar até as atmosferas planetárias, onde ocorrem as excitações eletrônicas.

O interesse nos espectros por impacto de elétrons é devido à semelhança entre ele e a espectroscopia de fotoabsorção. Para pequenos ângulos de espalhamento em altas energias de impacto, os espectros obtidos por impacto de elétrons são extremamente semelhantes aos obtidos por fótons. Estes espectros favorecem a excitação de transições permitidas por dipolo elétrico. Quando o momento transferido tende a zero, os elétrons se comportam como fótons.

Com o intuito de investigar a estrutura dos níveis energéticos de um sistema molecular utilizamos a técnica de conversão de espectros de perda de energia em espectros de fotoabsorção para a molécula de CS₂.

Para esta conversão, existem dois métodos que concordam entre si:

- Regra da Soma de Bethe-Born (Inokuti, 1971), culminando na Fórmula Universal para a extrapolação proposta por Msezane and Sakmar (1994); e
- Força do Oscilador Generalizada (FOG) para uma excitação de estado-ligado, expandido numa série de potência do momento transferido, também chamado de série de Lassetre.

De forma a converter espectros de perda de energia em espectros de fotoabsorção, estudamos estes dois métodos de extrapolação, descritos nos próximos itens.

4.2.1 – Fórmula Universal: Msezane

No final da década de 60, Lassetre, Skerbele e Dillon (1969), deduziram que a FOG (equação 2.26) converge à FOO no limite em que o quadrado do momento transferido $K^2 \rightarrow 0$ (equação 2.30), para qualquer energia de impacto. Este comportamento é importante na normalização da FOG, determinada experimentalmente, pois podemos extrapolar a curva de FOG em função de K^2 para $K^2 \rightarrow 0$ e assim normalizar no ponto onde ocorre a transição.

No entanto, o Teorema de Lassetre apresentava um problema. Para uma energia de impacto finita, o valor $K^2 = 0$ não tem sentido físico, por este motivo Meszane e Sakmar (1994), apresentaram uma Fórmula Universal de Extrapolação (função de extrapolação), válida para pequenos valores de K^2 . Aplicando-a para uma dada transição, obtém-se a FOO com a extrapolação da FOG.

Aplicando-se à equação 2.26 a Fórmula Universal de Extrapolação

$$f_{on}(K) = -f_0 F_{ext} \quad (4.3)$$

onde F_{ext} é a função de extrapolação introduzida por Msezane e Sakmar (1994),

$$F_{ext} = \left[1 + \frac{x^2 - 1}{1 - x \cos \theta} \right] \quad (4.4)$$

obtem-se a FOO representada por f_0 . O x será mostrado na equação 4.14 e θ é o ângulo de espalhamento.

4.2.2 – Série de Lassette

A expansão da seção de choque de colisão e FOG na equação 2.24 (aproximação de Born), em uma série de potências do momento transferido (K) devido a colisões com elétrons, tem sido utilizada desde a introdução da FOG por Bethe H.A., (1930).

$$f(K, E) = f_0 + f_1 |\vec{K}| + f_2 |\vec{K}|^2 + \dots \quad (4.5)$$

A série 4.5 tem um raio finito de convergência, limitando a sua aplicação, no tocante à representação da FOG, para grandes variações de K .

Por este motivo, Lassette E. N. (1965) propôs que essa série fosse substituída por outra que convergisse para todos os valores físicos de K . Mais tarde, Klump e Lassette (1978), reformularam a série proposta por Lassette e chegaram à equação atualmente conhecida como série de Lassette,

$$f_{on}(K, E) = \frac{1}{(1+y)^6} \left[\sum_{n=0}^m f_n \left(\frac{y}{1+y} \right)^n \right] \quad (4.6)$$

onde

$$y = K^2 / \alpha^2 \quad (4.7)$$

e

$$\alpha = (2PI)^{1/2} + [2(PI - E)]^{1/2} \quad (4.8)$$

PI é o potencial de ionização, f_{on} é a FOG, E é a energia de excitação da transição discreta, K é calculado pela equação 4.16, e m é um inteiro escolhido de acordo com o intervalo experimental da transferência de momento, K . Quando $n = 0$, a equação 4.5 vai nos fornecer a FOO, expressa por f_0 ,

$$f_0 = f_{on}(1 + y)^6 \quad (4.9)$$

sendo que neste caso os outros termos da série se anulam. Recentemente, Felfli, Msezane e Bessis, (1998 e 2002), vêm testando a aplicabilidade desta série.

4.2.3 – Conversão do Espectro de Perda de Energia em Espectro de Fotoabsorção

Recentemente, de Souza et al. (2001), propuseram a utilização da Fórmula Universal, não só apenas numa determinada transição, mas em todo o contínuo do espectro, obtendo uma FOG diferencial, ou Distribuição da Força do Oscilador.

Neste trabalho, utilizou-se o mesmo método para a molécula de CS_2 .

O espectro em função da perda de energia (Figura 4.1), para cada ângulo de espalhamento, foi transformado em FOG diferencial ($df(K, dE)$) em função da energia, utilizando-se a equação de Souza et al. (2001), originada da primeira aproximação de Born, equação 2.26, (transição por dipolo elétrico)

$$\frac{df(K, dE)}{dE} = \left[\frac{E}{2} \frac{|\vec{k}_i|}{|\vec{k}_f|} \right] |\vec{K}|^2 \frac{d^2\sigma(K, E)}{dEd\Omega} \quad (4.10)$$

onde

$k_i \Rightarrow$ momento inicial,

$k_f \Rightarrow$ momento final,

$K \Rightarrow$ momento transferido.

$E \Rightarrow$ Energia transferida (perda de energia) na colisão.

$$K^2 = k_i^2 + k_f^2 - 2k_i k_f \cos \theta. \quad (4.11)$$

Seja R a constante de Rydberg, 13,605803 eV e E_0 a energia de impacto

$$k_i = \sqrt{\frac{2E_0}{2R}} \quad (4.12)$$

$$k_f = \sqrt{\frac{2(E_0 - E)}{2R}} \quad (4.13)$$

fazendo-se,

$$x^2 = \left(1 - \frac{E}{E_0}\right), \quad (4.14)$$

escrevemos os momentos em função de x , e com algumas manipulações obtemos

$$\frac{k_i}{k_f} = \frac{1}{x}. \quad (4.15)$$

Substituindo (4.12), (4.13), (4.14) e (4.15) em (4.11), temos

$$K^2 = \left(\frac{2E_0}{2R}\right)(1 + x^2 - 2x \cos \theta) \quad (4.16)$$

Para converter energia em eV para u.a. dividi-se E , na equação 4.10, por R . Com estas modificações, simplificamos a equação 4.10

$$\frac{df(K, dE)}{dE} = \left[\frac{E}{2R} \frac{1}{x} K^2 \right] \frac{d^2\sigma(K, E)}{dEd\Omega} \quad (4.17)$$

Após este cálculo, cada ponto é extrapolado utilizando-se a Fórmula Universal proposta por Msezane e Sakmar (1994),

$$\frac{df(K, E)}{dE} = -\frac{df^0}{dE} F_{ext} \quad (4.18)$$

onde F_{ext} é a função de extrapolação dada pela equação 4.4. A F_{ext} é determinada para cada E_{on} em $\theta = 0$, e a Força do Oscilador relativa de Fotoabsorção $(df^0/dE)_{rel}$ é obtida por Boechar-Roberty et al. (2002)

$$\left(\frac{df^0}{dE} \right)_{rel} = -\frac{\left(\frac{df(K, E)}{dE} \right)_{rel}}{F_{ext}} \quad (4.19)$$

Também foi iniciado o emprego da mesma técnica, utilizando-se a diferencial da Série de Lassette (equação 4.6).

A maior dificuldade encontrada na utilização da série de Lassette, é um detalhe importante que se encontra na equação 4.8. Cada orbital molecular da molécula tem um PI diferente. Como estamos estudando o espectro de camada de valência do CS_2 até uma perda de energia de 45 eV, temos 6 orbitais moleculares, portanto 6 PI. Desta forma, os espectros serão convertidos por partes utilizando-se a forma diferencial da equação 4.6, ou seja, um gráfico para cada um dos 6 PI.

A importância da conversão de espectros de perda de energia em espectro de fotoabsorção, é que em um só espectro de perda de energia pode-se cobrir uma extensa faixa de energias, além do fato de ser bem mais simples a sua obtenção.

Capítulo 5

Resultados

Neste capítulo será apresentada a pesquisa bibliográfica realizada para este projeto, assim como os mais recentes interesses Astrofísicos no estudo do CS_2 . Faremos, em seguida, a apresentação dos dados obtidos experimentalmente e os parâmetros e propriedades obtidos após o tratamento de dados e o método de extrapolação.

5.1 – A molécula CS_2

Como já foi referido na introdução deste projeto, a molécula de CS_2 (disulfeto de carbono) foi observada em atmosferas planetárias e em cometas, além de ser responsável pela abundância do CS no MI, indicando assim, a sua presença no MI.

Na Figura 5.1, podemos ver um espectro tirado no UVV pelo HST 3 a 4 horas após o impacto do fragmento G do cometa Shoemaker-Levy 9 (SL9) com a atmosfera de Júpiter, em 18 de Julho de 1994. Muitas moléculas foram detectadas na atmosfera de Júpiter após o impacto com o cometa.

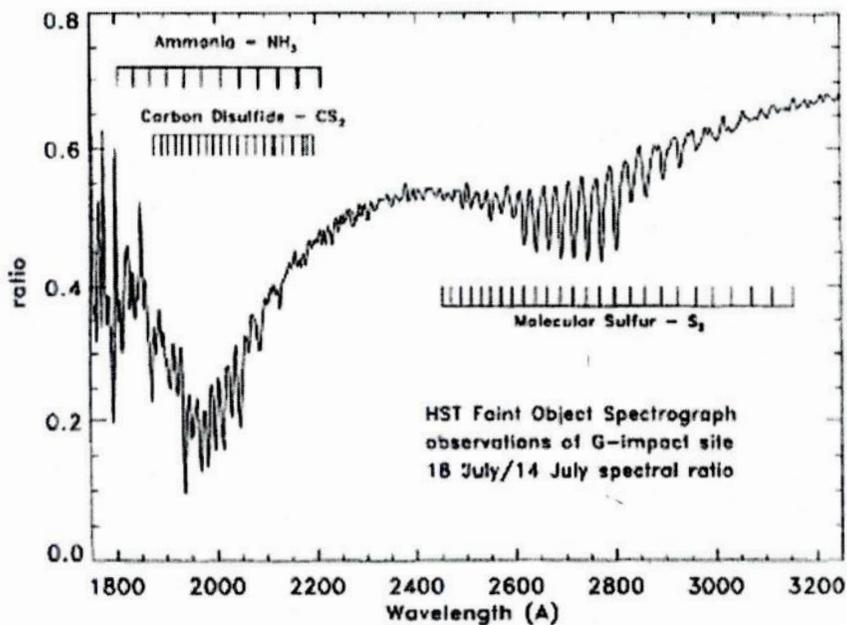


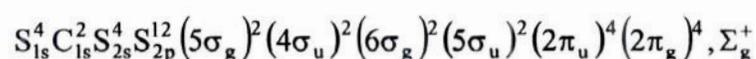
Figura 5.1 – Espectro obtido pelo HST, 3 – 4 horas após o impacto do fragmento G do cometa SL9 em 18 de Julho de 1994 dividido pelo espectro similar obtido em 14 de Julho de 1994.

Pode-se observar na Figura 5.1 uma intensa banda de absorção centrada em aproximadamente 2000Å, devida às moléculas de NH₃ e CS₂. (H. A. Weaver, IAU 1997). Neste trabalho, obtivemos parâmetros espectroscópicos justamente para a transição eletrônica em 1970Å (6,3 eV) presente neste espectro. A abundância relativa do CS₂ numa profundidade ótica (τ) de 1 na atmosfera de Júpiter, após o impacto do fragmento G, foi calculada por Atreya et al. (1995) utilizando a seção de choque de fotoabsorção de Rabalais et al. (1971) e Xu and Joens (1993), obtendo $(0,43-1,1) \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$.

Muitos pesquisadores vêm estudando o CS₂ na tentativa de desvendar todas as suas transições, permitidas ou não, e desta forma contribuir para o avanço da ciência de um modo geral. No tocante ao que se trata neste projeto, podemos referir alguns trabalhos que contribuíram para a análise dos dados obtidos aqui. No cálculo dos potenciais de ionização (PI), na região de 1224 – 1230Å Tanaka et al.(1960), nos espectros das transições no UV, na região de 1250 – 2220Å e 2857 – 3509Å Rabalais et al.(1971), na região de 2480 – 250Å Carnovale et al.(1981), 2480 – 730Å Wilden and Comer (1980), 1060 – 1520Å Day et al.(1982), na região de 2255 – 1240Å Doering and McDiarmid (1983), na região de 1870 – 2300Å Xu and Joens (1993) e na região de 1800 – 2300Å Chen and Wu (1995), e na distribuição de FOG e outras propriedades, Rabalais et al., (1971) e na região de 2480 – 2214Å e 1107 a 961Å Kumar and Meath (1985).

É devido a estas contribuições, e ao interesse no estudo do CS₂, que foi possível realizar experiências que contribuísem para a obtenção de parâmetros espectroscópicos e propriedades de CS₂ em uma extensa faixa de energia, que entre outras coisas, auxiliam no cálculo relativo de abundâncias do CS₂ no MI, em Atmosferas Planetárias e em Cometas.

A molécula CS₂ foi reconhecida pela primeira vez por F. A. Jenkins, (1929). Apresenta geometria linear (S – C – S) no estado eletrônico fundamental, pertence ao grupo de ponto D_{∞h}, (Rabalais et al., 1971). O primeiro potencial de ionização é 10,08 eV e a molécula apresenta o mesmo número de elétrons de valência da molécula CO₂, (G. Herzberg, 1966). A sua combustão é caracterizada por uma chama azulada e há a produção de CO₂ e SO₂, (Glossary off Terms Related to Chemical and Instrumental Analysis of Fire Debris, IAAI Forensic Science Committee). Os seus 38 elétrons estão distribuídos da seguinte forma, (Wight and Brion, 1974):



5.2 – Espectros de perda de energia de elétrons (EELS)

Na Figura 5.2, mostramos os espectros de perda de energia do CS_2 para a camada de valência obtidos na energia de impacto de 1000 eV, na faixa de perda de energia de 0 a 45 eV e nos ângulos de espalhamento $1,5^\circ$, 2° , 3° , 4° e 5° .

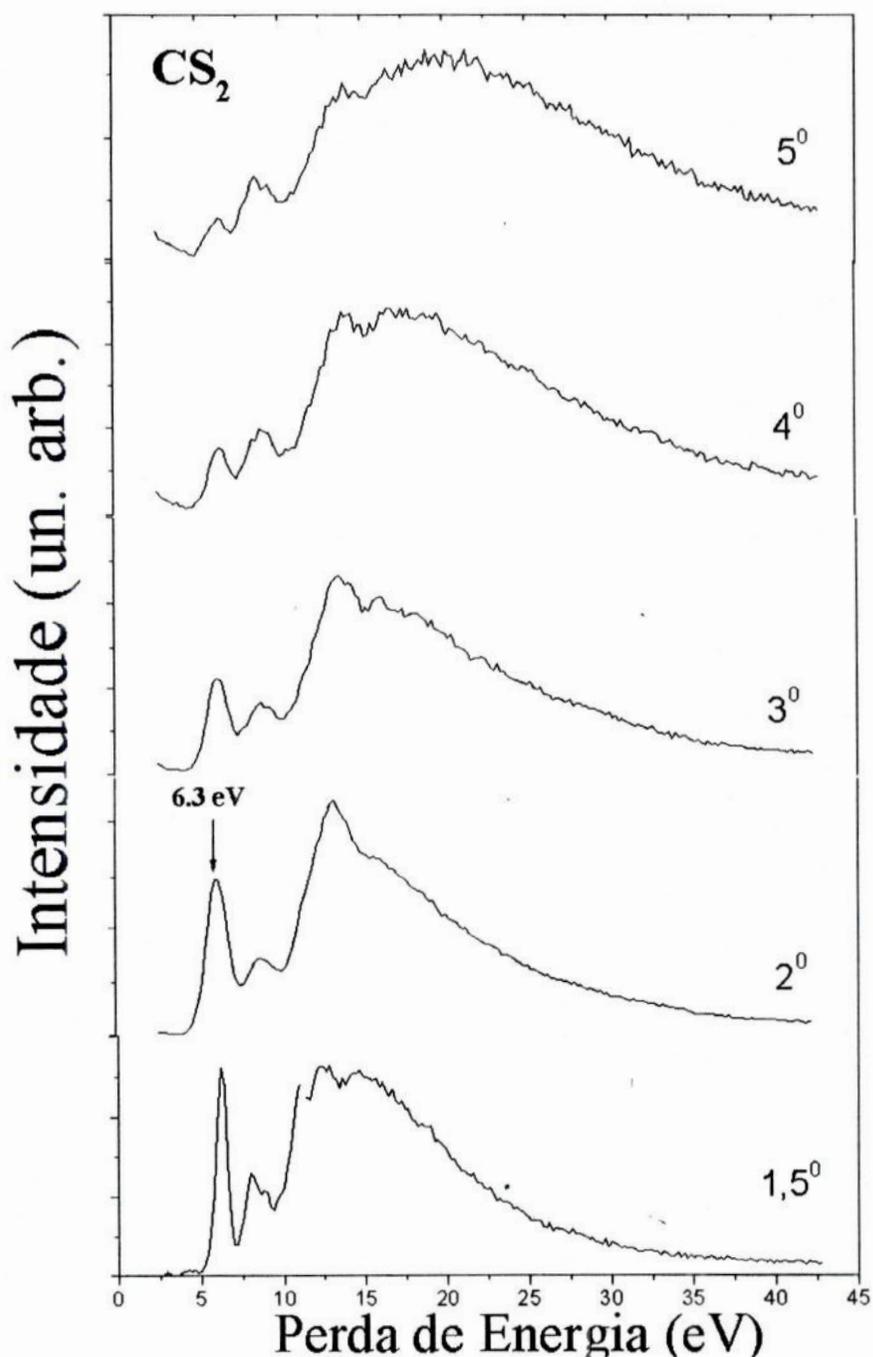


Figura 5.2 – Espectros de perda de energia da molécula CS_2 , medidos nos ângulos de espalhamento, $1,5^\circ$, 2° , 3° , 4° e 5° .

O pico elástico de cada espectro foi retirado para melhor visualizá-los. Para pequenos ângulos de espalhamento, o pico mais proeminente aparece em 6,3 eV (1970Å) que corresponde a uma transição permitida por dipolo elétrico ($^1\Sigma_u^+ \leftarrow ^1\Sigma_g^+$)⁴, (Rabalais et al., 1971 e Wilden and Comer, 1980). O decaimento na intensidade relativa deste pico, à medida que o ângulo de espalhamento aumenta, confirma a natureza permitida desta transição. Também é possível observar na Figura 5.3, um pico em 7,2 eV (1720 Å), atribuído provavelmente, a uma transição de Rydberg, (Rabalais et al., 1971).

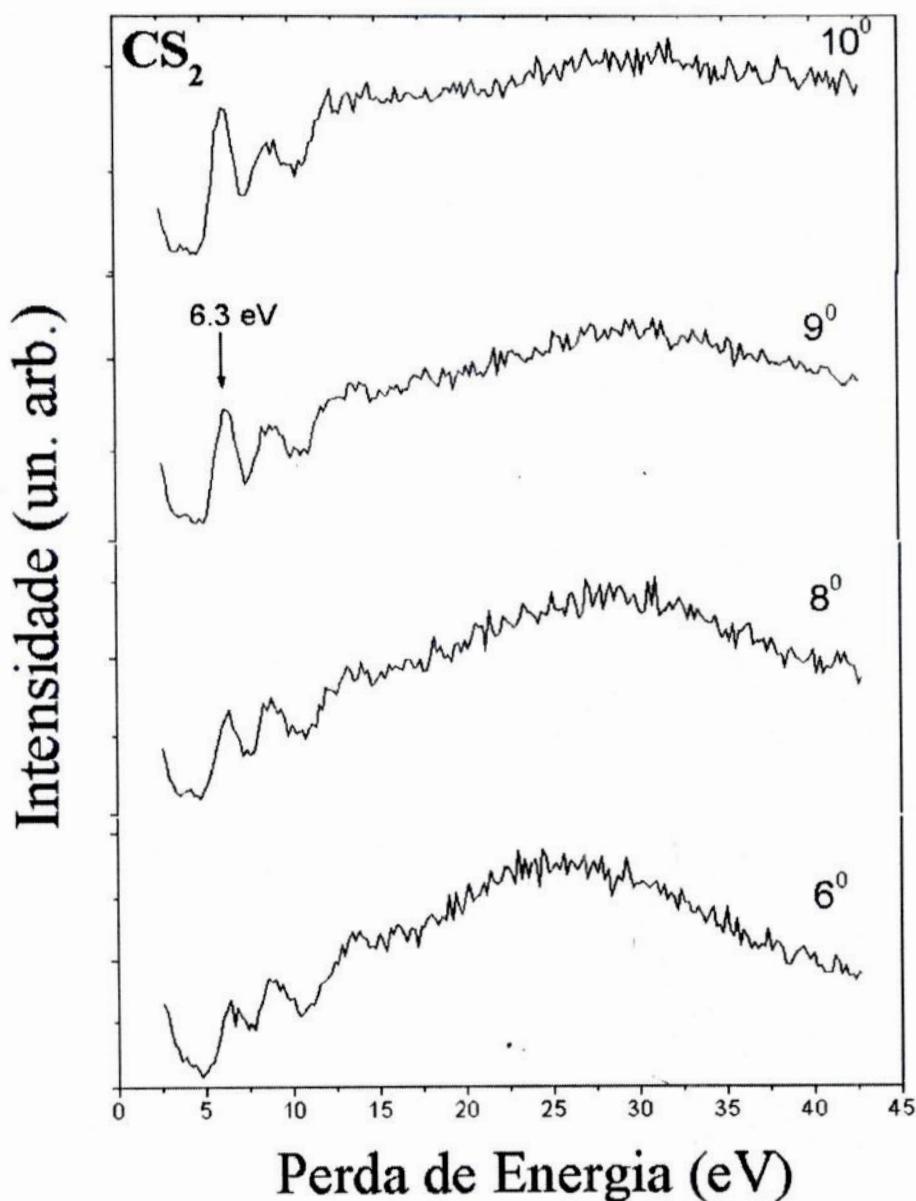


Figura 5.3 – Espectros de perda de energia da molécula CS₂, nos ângulos de espalhamento, 6°, 8°, 9° e 10°.

Mesmo limitados pela baixa resolução em energia ($\sim 0,8$ eV), pode-se observar para grandes ângulos de espalhamento, Figura 5.3, picos em ~ 9 eV e ~ 12 eV, que podem pertencer a transições proibidas, pois o comportamento da intensidade relativa nestes picos é diferente do apresentado na Figura 5.2. O aumento da intensidade relativa com o momento transferido pode ser associado a uma natureza não dipolar, (Boechat-Roberty et al., 2000).

5.3 – Força de Oscilador Generalizada (FOG)

Neste trabalho, fizemos uma comparação entre os dois métodos de extrapolação, isto é, os métodos de Lassetre e o de Msezane, usando os dados obtidos da FOG em função de K^2 para a transição $(^1\Sigma_u^+ \leftarrow ^1\Sigma_g^+)^4$ em 6,3 eV do CS_2 . Para tal, utilizamos as áreas dos picos (seções de choque inelástica relativa) desta transição para obtermos a FOG relativa usando a equação 2.26. Para fazer a extrapolação da curva de FOG em função de K^2 e obter a força do oscilador óptico usamos a equação 2.30. O valor extrapolado foi normalizado, isto é, igualado ao valor 1,1, que é o valor da FOG obtido por Rabalais et al. (1971). Com estes passos achamos a FOG absoluta para cada K^2 ou ângulo de espalhamento (Tabela 5.1).

Comparamos a nossa FOG com as FOG's obtidas utilizando-se Msezane e Lassetre (Felfi, Msezane e Bessis, 1998 e 2002). A Figura 5.4 mostra esta comparação. Podemos perceber a presença suave de um mínimo da FOG em $K^2 = 0,804$ u.a., e uma melhor concordância dos nossos dados com o método de Lassetre. O erro em nossos dados foi considerado 8%. Este erro foi calculado da seguinte forma. A incerteza máxima estatística é de 3,5%. As flutuações na corrente do feixe primário e na pressão da amostra são da ordem de 1% e 0,5%, respectivamente. A principal fonte de erro é a limitada resolução angular, a qual depende do ângulo de espalhamento. A determinação da área dos picos está sujeita a um erro de 2%. O erro total, δ , é definido por $\delta = \left(\sum_{i=1} \delta_i^2 \right)^{1/2}$, sendo igual a 8%. Neste erro já está incluso o erro da extrapolação da curva da FOG, que é cerca de 5%, (Boechat-Roberty, 2000)

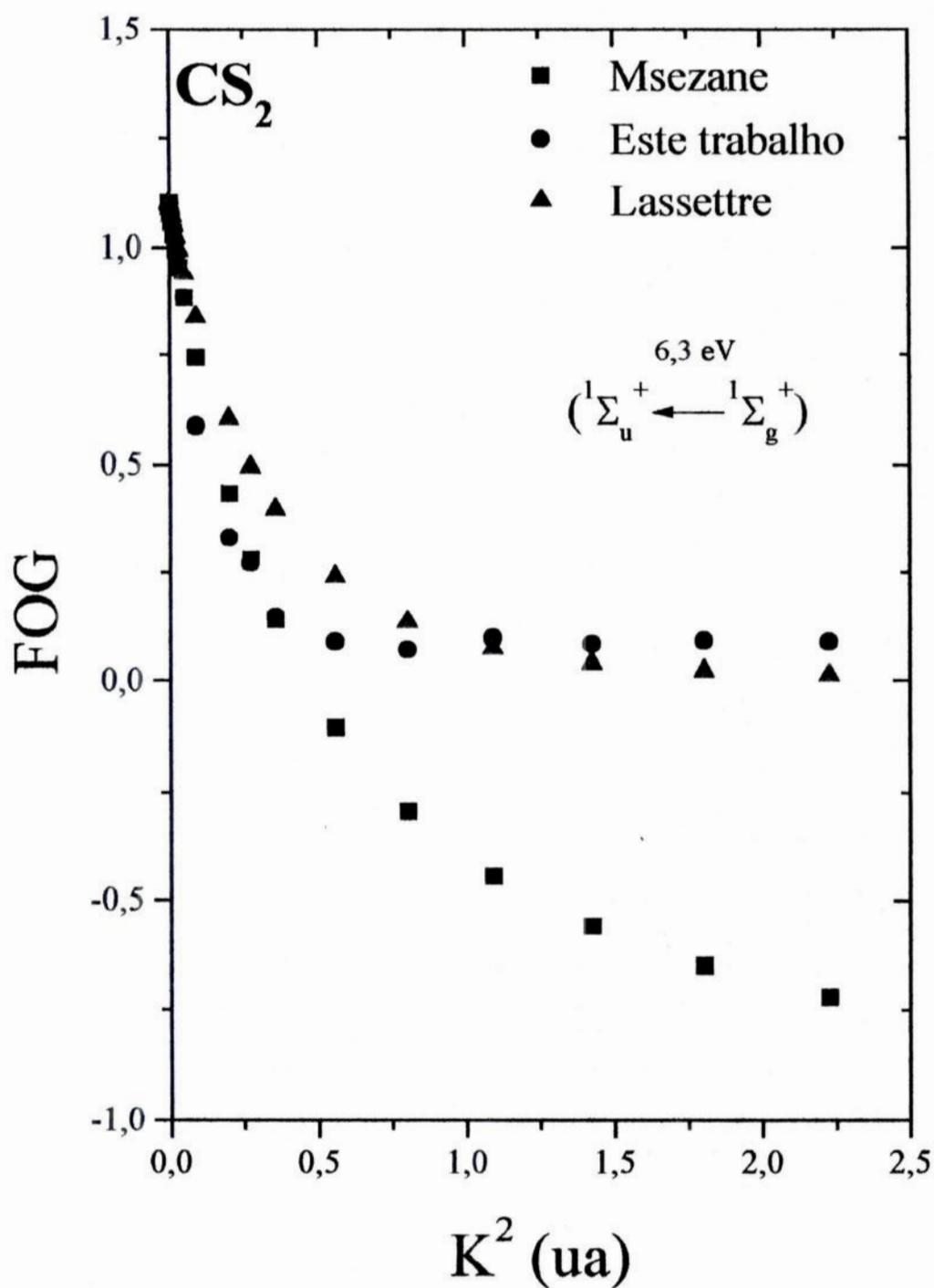


Figura 5.4 – Força do Oscilador Generalizada em função do quadrado do momento transferido K^2 . Comparação dos métodos de extrapolação da FOG na obtenção de FOO, com os dados do nosso trabalho.

5.4 – Seções de Choque Inelástica e Elástica

Pelos valores da nossa FOG absoluta, obtivemos a seção de choque diferencial inelástica absoluta (SCDI) para a transição em 6,3 eV (Figura 5.5 e Tabela 5.1) e pela razão das áreas elástica/inelástica determinamos a seção de choque diferencial elástica (SCDE) absoluta (Figura 5.6, Tabela 5.1).

θ (graus)	K^2 (u.a.)	FOG 6,3 eV	SCDI (a_0^2)	Elast / Inelast	SCDE (a_0^2)
0,0	0,000	1,100 ± 0,000			
1,5	0,051	0,882 ± 0,071	149,03	2,6	384,49
2,0	0,090	0,588 ± 0,047	56,25	5,9	332,99
3,0	0,202	0,332 ± 0,027	14,17	17,7	250,87
3,5	0,274	0,272 ± 0,022	8,56	25,4	217,64
4,0	0,358	0,147 ± 0,012	3,54	53,3	188,81
5,0	0,559	0,090 ± 0,007	1,39	102,3	142,15
6,0	0,804	0,071 ± 0,006	0,77	139,9	107,03
7,0	1,093	0,100 ± 0,008	0,78	102,8	80,60
8,0	1,427	0,085 ± 0,007	0,51	118,7	60,70
9,0	1,806	0,093 ± 0,007	0,44	103,4	45,72
10,0	2,228	0,090 ± 0,007	0,35	99,1	34,45

Tabela 5.1 – FOG para a transição $^1\Sigma_u^+ \leftarrow ^1\Sigma_g^+$ (6,3 eV) em função do quadrado do momento transferido, K^2 , normalizada pelo valor da FOO 1,1. Seção de Choque Diferencial Inelástica(SCDI) e Seção de choque diferencial Elástica (SCDE) Absolutas em função do ângulo de espalhamento θ para o CS₂. O erro considerado na FOG foi de 8%.

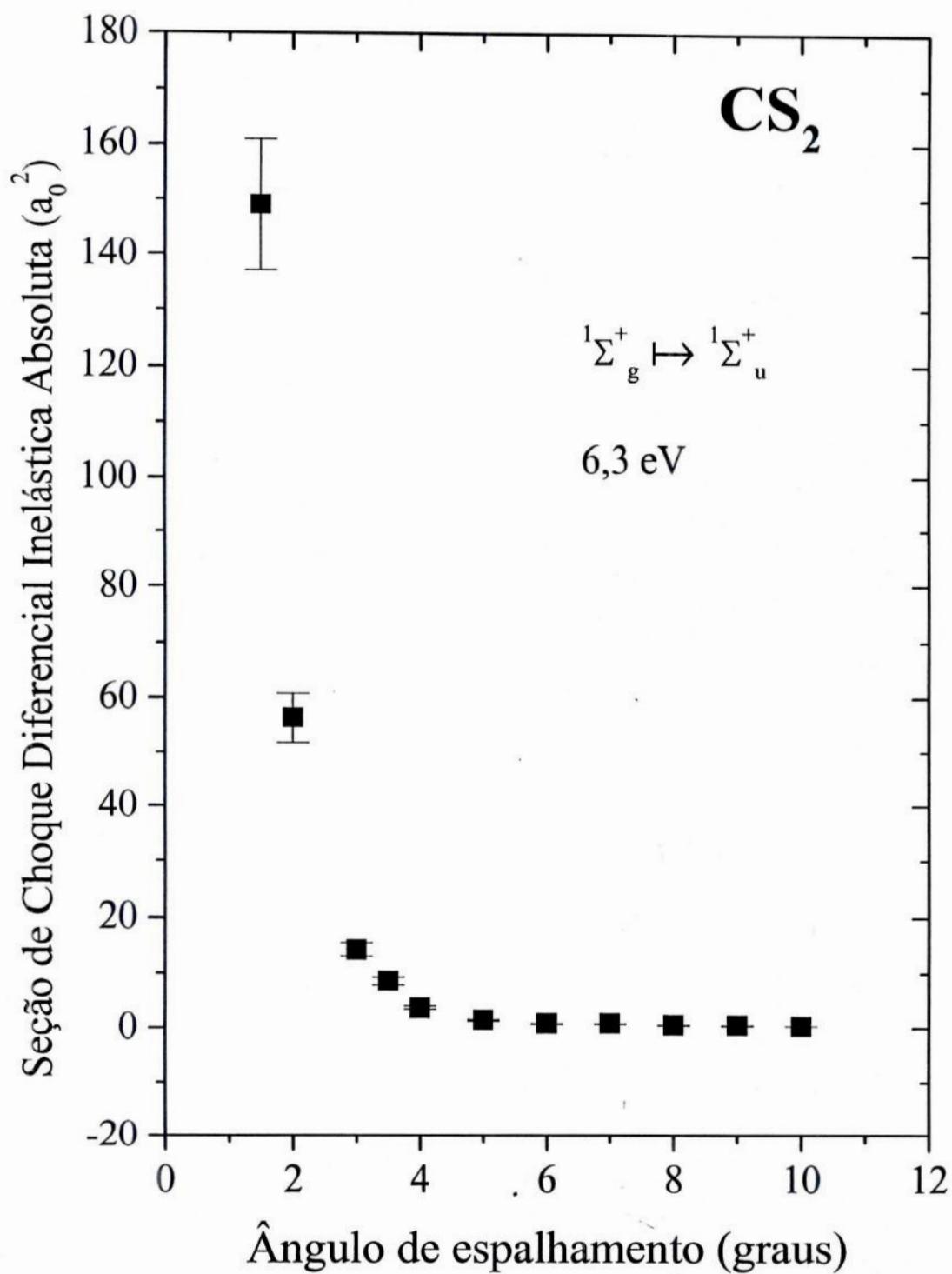


Figura 5.5 – Seção de Choque Diferencial Inelástica Absoluta em função do ângulo de espalhamento θ na transição de 6,3 eV. O erro considerado foi de 8%.

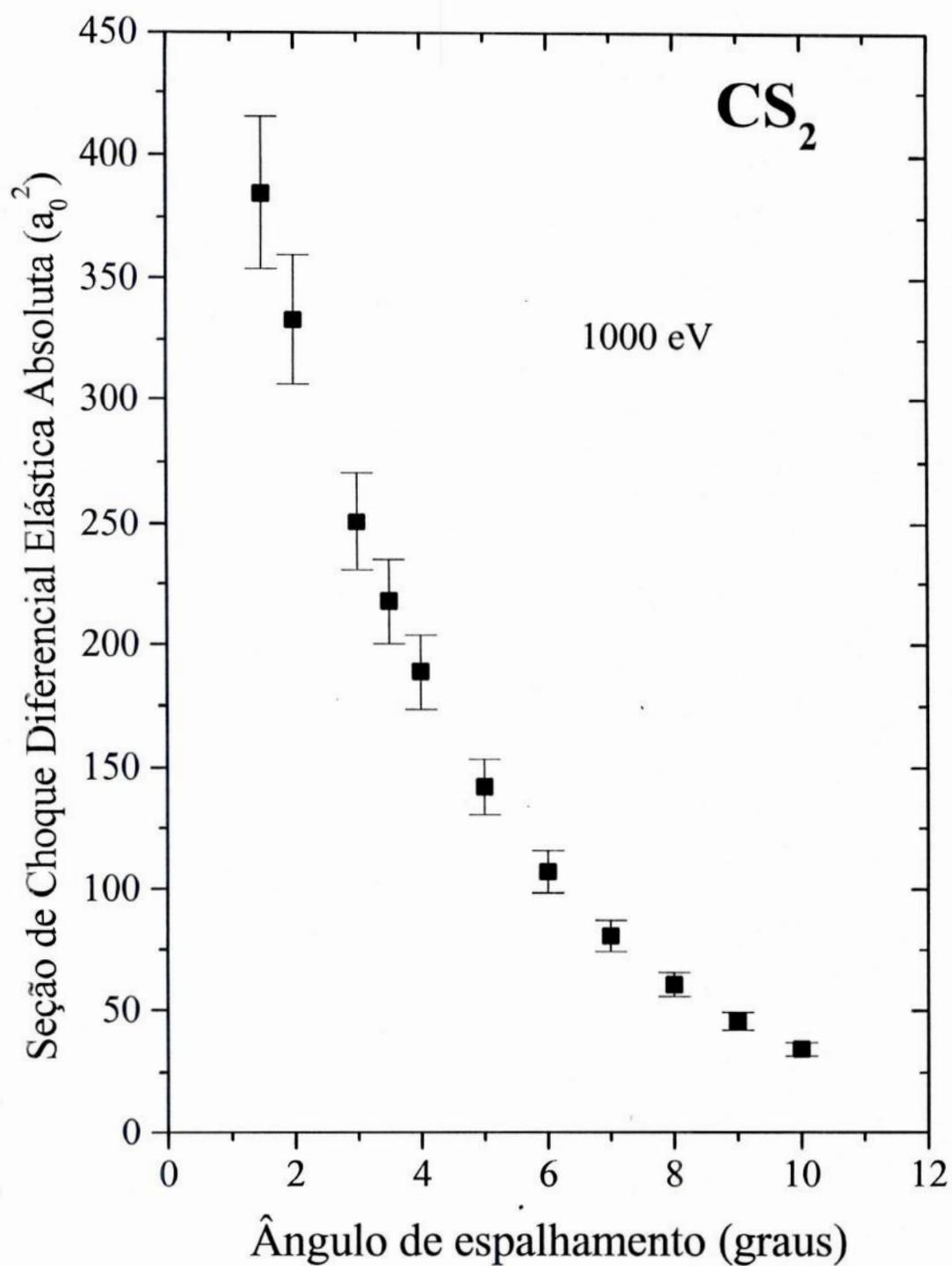


Figura 5.6 – Seção de Choque Diferencial Elástica Absoluta em função do ângulo de espalhamento θ . O erro considerado foi de 8%.

5.5 – Distribuição da Força de Oscilador Absoluta

Utilizando-se o que foi descrito no item 4.2.3, fomos capazes de obter os espectros da distribuição da força do oscilador absoluta, ($df(K,dE)$), em função da perda de energia para cada ângulo de espalhamento. As Figuras 5.7 e 5.8 mostram os espectros obtidos.

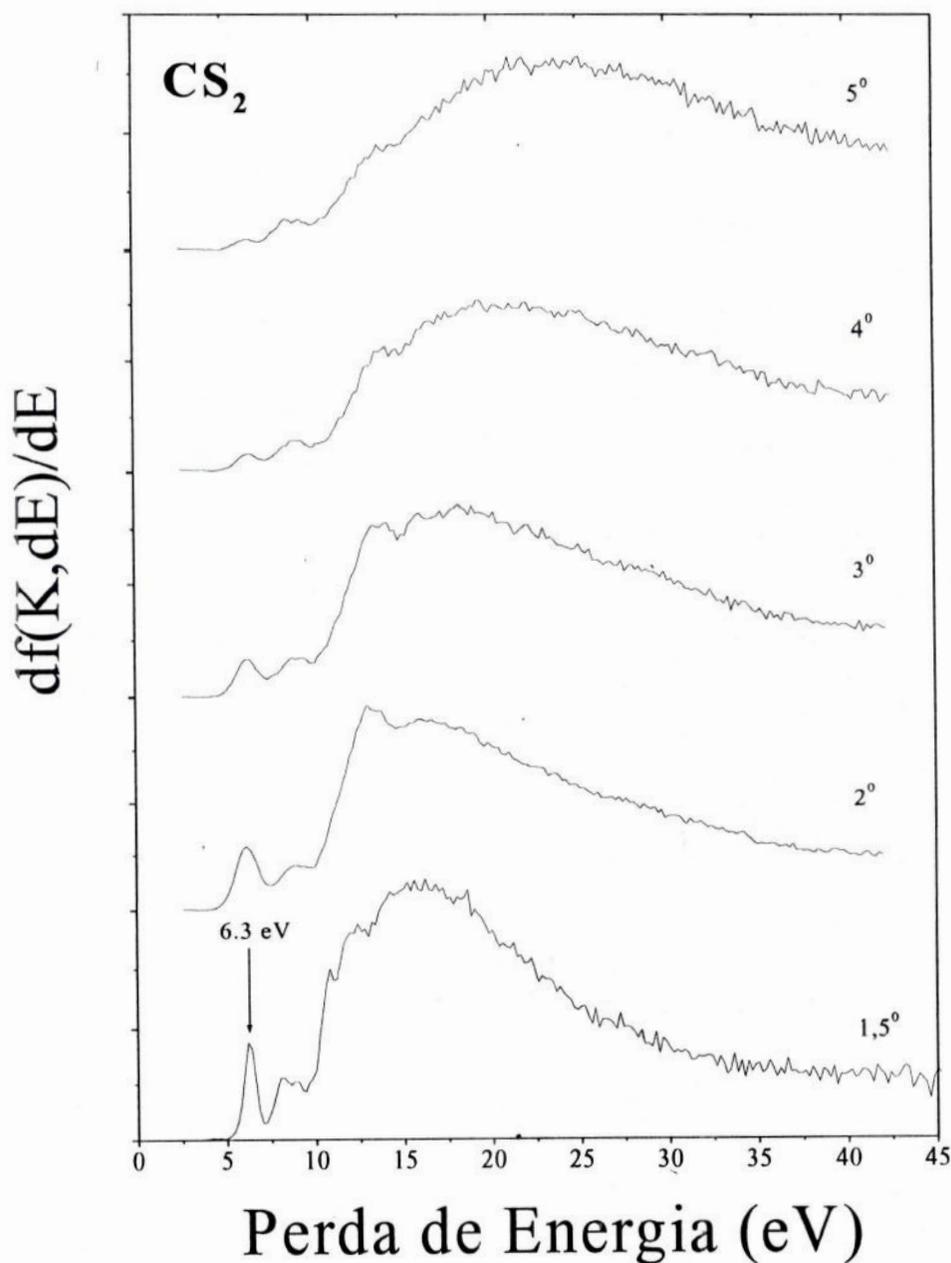


Figura 5.7 - Distribuição da força de oscilador absoluta, ($df(K,dE)$), em função da perda de energia para pequenos ângulos de espalhamento de $1,5^\circ$ a 5° .

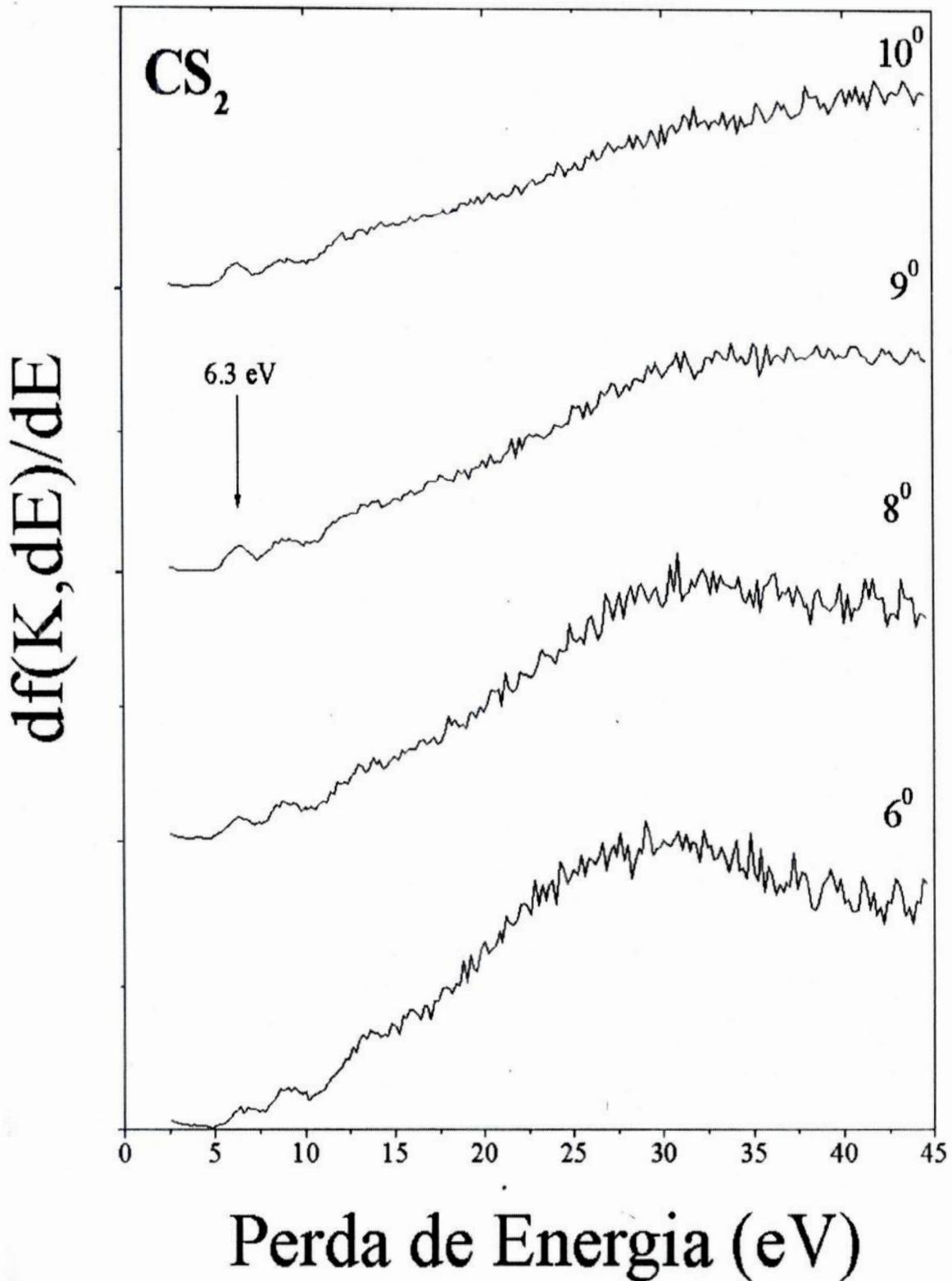


Figura 5.8 - Distribuição da força do oscilador absoluta, ($df(K, dE)$), em função da perda de energia para grandes ângulos de espalhamento de 6° a 10° .

5.6 – Superfície de Bethe Parcial

A variação da FOG em função da perda de energia para camadas de valência em função do ângulo de espalhamento, pode ser ilustrada na forma da Superfície de Bethe, como mostra a Figura 5.9. A superfície de Bethe contém todas as informações sobre o processo de espalhamento inelástico molécula – elétron dentro da primeira aproximação de Born, e é particularmente interessante para a análise da seção de choque absoluta diferencial inelástica, (Ying and Leung, 1994).

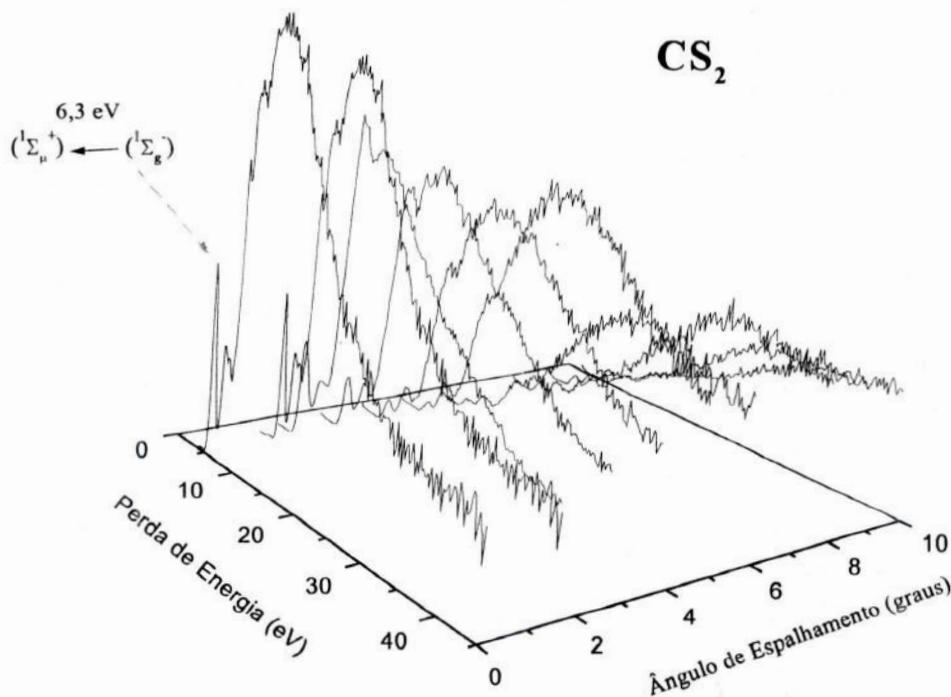


Figura 5.9 – Superfície de Bethe da camada de valência do CS₂, determinada com energia de impacto de 1000 eV, enfoque para pequenas perdas de energia.

A Figura 5.9, enfatiza as pequenas transferências de momento, ($K \approx 0$), e de perda de energia, onde as características ópticas da camada de valência são mais perceptíveis. Este domínio é denominado por colisões distantes (o elétron está tão afastado do núcleo molecular que mal percebe a molécula), e é governado principalmente pelas interações de dipolo. Por outro lado, na Figura 5.10, são focalizadas as grandes transferências de momento, ($K \gg 0$), e

perda de energia, que corresponde à região cinemática conhecida como colisões próximas (o elétron se aproxima do núcleo e a molécula sofre forte interação do mesmo), (Ying and Leung, 1994).

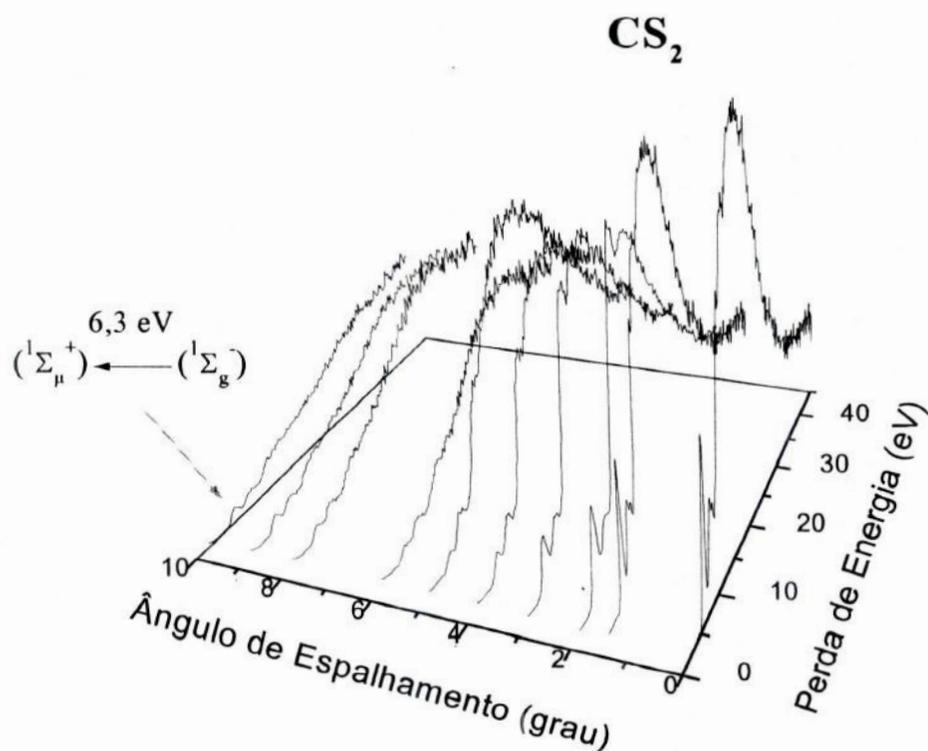


Figura 5.10 - Superfície de Bethe da camada de valência do CS_2 , determinada com energia de impacto de 1000 eV, enfoque para grandes perdas de energia.

5.7 – Seção de Choque de Fotoabsorção

Utilizando-se ainda o que foi descrito no item 4.2.3, podemos obter do menor ângulo de espalhamento possível, no nosso caso $1,5^\circ$, a Seção de Choque de Fotoabsorção. Os valores da distribuição da força do oscilador por unidade de energia ($df(K)_{op}/dE$), que é equivalente à Seção de Choque de Fotoabsorção, são mostrados na Tabela 5.2 e Figura 5.11.

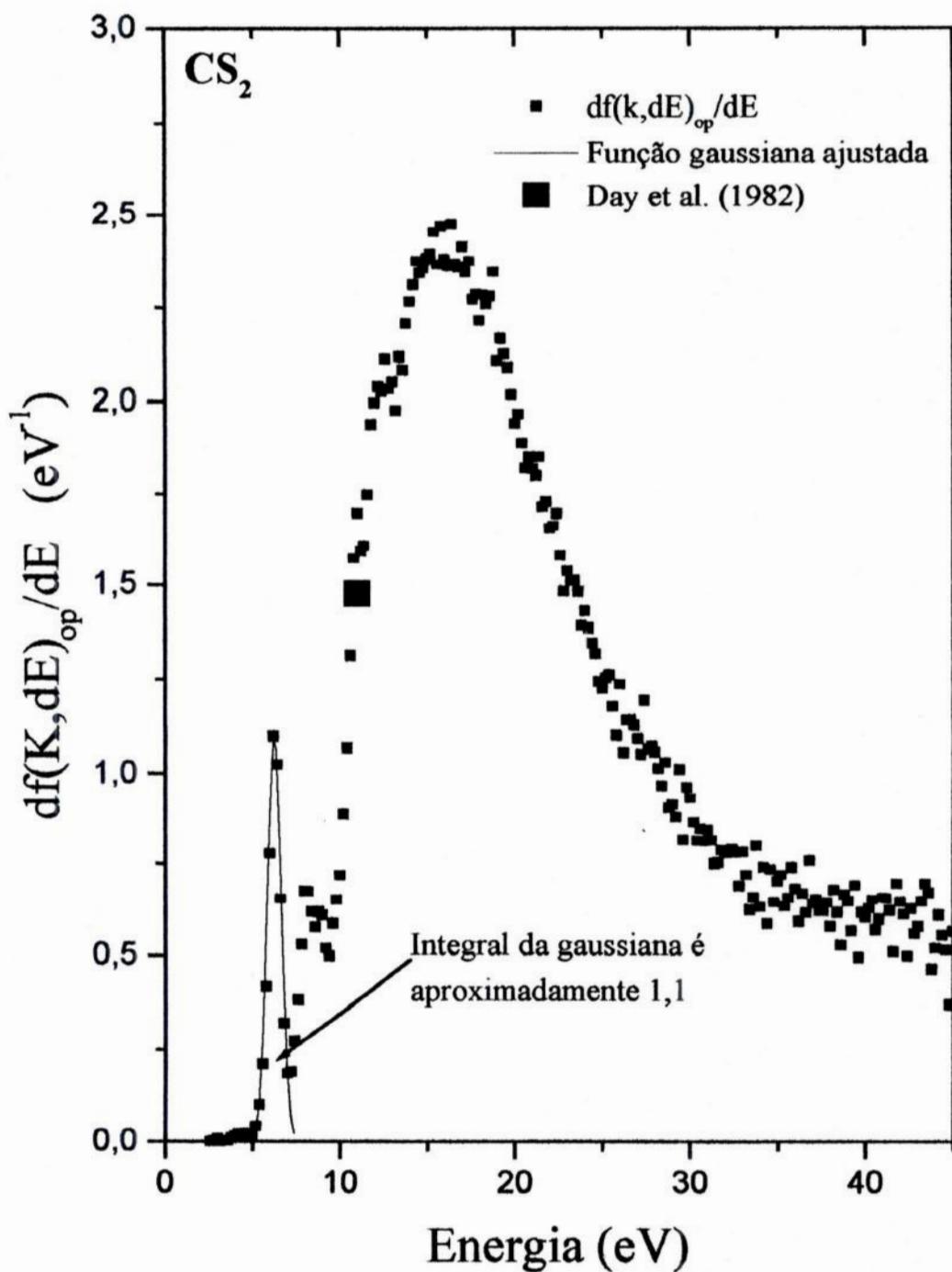


Figura 5.11 - Distribuição da força do oscilador por unidade de energia ($df(K)_{op}/dE$).
 Comparação entre os valores obtidos e o dado fornecido por Day et al. (1982), $(df(K)_{op}/dE)_{11,1}$
 $eV = 1,48 eV^{-1}$

Energia (eV)	df_{op}/dE (eV^{-1})										
2,6	0	9,4	0,497	16,2	2,359	23,0	1,538	29,8	0,964	36,6	0,614
2,8	0,002	9,6	0,584	16,4	2,472	23,2	1,512	30,0	0,932	36,8	0,758
3,0	0,009	9,8	0,648	16,6	2,368	23,4	1,513	30,2	0,865	37,0	0,638
3,2	0,0005	10,0	0,717	16,8	2,356	23,6	1,482	30,4	0,813	37,2	0,650
3,4	0,002	10,2	0,887	17,0	2,410	23,8	1,392	30,6	0,847	37,4	0,620
3,6	0,002	10,4	1,068	17,2	2,343	24,0	1,431	30,8	0,812	37,6	0,619
3,8	0,011	10,6	1,312	17,4	2,374	24,2	1,386	31,0	0,844	37,8	0,641
4,0	0,015	10,8	1,572	17,6	2,271	24,4	1,346	31,2	0,814	38,0	0,577
4,2	0,021	11,0	1,697	17,8	2,285	24,6	1,317	31,4	0,751	38,2	0,677
4,4	0,016	11,2	1,592	18,0	2,213	24,8	1,242	31,6	0,753	38,4	0,615
4,6	0,023	11,4	1,607	18,2	2,283	25,0	1,224	31,8	0,788	38,6	0,528
4,8	0,011	11,6	1,747	18,4	2,258	25,2	1,251	32,0	0,778	38,8	0,664
5,0	0,017	11,8	1,937	18,6	2,279	25,4	1,259	32,2	0,785	39,0	0,645
5,2	0,043	12,0	1,995	18,8	2,344	25,6	1,176	32,4	0,790	39,2	0,567
5,4	0,100	12,2	2,039	19,0	2,106	25,8	1,100	32,6	0,780	39,4	0,689
5,6	0,210	12,4	2,024	19,2	2,166	26,0	1,235	32,8	0,687	39,6	0,494
5,8	0,419	12,6	2,111	19,4	2,125	26,2	1,055	33,0	0,781	39,8	0,614
6,0	0,775	12,8	2,034	19,6	2,089	26,4	1,141	33,2	0,719	40,0	0,602
6,2	1,097	13,0	2,050	19,8	2,017	26,6	1,141	33,4	0,621	40,2	0,625
6,4	1,023	13,2	1,976	20,0	1,940	26,8	1,128	33,6	0,657	40,4	0,649
6,6	0,651	13,4	2,117	20,2	1,966	27,0	1,092	33,8	0,800	40,6	0,569
6,8	0,321	13,6	2,082	20,4	1,887	27,2	1,050	34,0	0,630	40,8	0,597
7,0	0,185	13,8	2,205	20,6	1,820	27,4	1,193	34,2	0,740	41,0	0,655
7,2	0,190	14,0	2,264	20,8	1,850	27,6	1,066	34,4	0,586	41,2	0,653
7,4	0,273	14,2	2,310	21,0	1,818	27,8	1,072	34,6	0,734	41,4	0,620
7,6	0,384	14,4	2,374	21,2	1,800	28,0	1,056	34,8	0,643	41,6	0,512
7,8	0,529	14,6	2,341	21,4	1,850	28,2	1,015	35,0	0,701	41,8	0,694
8,0	0,673	14,8	2,355	21,6	1,715	28,4	0,966	35,2	0,719	42,0	0,644
8,2	0,671	15,0	2,378	21,8	1,729	28,6	1,029	35,4	0,631	42,2	0,610
8,4	0,616	15,2	2,391	22,0	1,656	28,8	0,906	35,6	0,655	42,4	0,498
8,6	0,574	15,4	2,450	22,2	1,663	29,0	0,915	35,8	0,740	42,6	0,624
8,8	0,615	15,6	2,364	22,4	1,697	29,2	0,880	36,0	0,679	42,8	0,560
9,0	0,606	15,8	2,466	22,6	1,581	29,4	1,011	36,2	0,590	43,0	0,577
9,2	0,519	16,0	2,377	22,8	1,483	29,6	0,815	36,4	0,667	43,2	0,645

Tabela 5.2 – Distribuição da força do oscilador óptico para energias de 2,6 a 43,2 eV

Pelos valores obtidos da distribuição da força de oscilador relativa, $(df_{op}(K)/dE)$, extrapolamos o espectro e o normalizamos com o ponto correspondente à transição em 6,3 eV, obtendo a distribuição da força de oscilador óptico, $(df_{op}(K)/dE)$.

Com este dado, usamos a relação de equivalência entre a distribuição da força de oscilador óptico, $(df_{op}(K)/dE)$, e a seção de choque de fotoabsorção, σ

$$\sigma = \frac{\pi e^2 h}{m_e c} \frac{df_{op}(K)}{dE} \quad (5.1)$$

ou

$$\sigma = 1,097618 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 (\text{eV}) \frac{df_{op}(K)}{dE} \quad (5.2)$$

$$\sigma = 8,0672784 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 (\text{Ry}) \frac{df_{op}(K)}{dE} \quad (5.3)$$

a constante de Rydberg é $109.737,3177(83) \text{ cm}^{-1}$ ou 13,60583 eV e a unidade de Hartree é duas vezes este valor.

A unidade básica da seção de choque (σ) é o *megabarn* (Mb) que é igual a 10^{-18} cm^2 . Com isso,

$$\sigma (\text{Mb}) = 109,7618 \text{ eV} \frac{df_{op}(K)}{dE}, \quad (5.4)$$

haja vista que $\left[\frac{df_{op}(K)}{dE} \right] = \text{eV}$ em nossos experimentos.

O espectro da seção de choque de fotoabsorção, pode ser função da energia ou do comprimento de onda (λ). A transformação de perda de energia em λ é simples, sendo

$$\lambda (\text{Å}) \cdot E (\text{eV}) = 12398,520 \text{ eVÅ} \quad (5.5)$$

A Figura 5.12, mostra a seção de choque de fotoabsorção em função da perda de energia, comparada com a distribuição da força do oscilador absoluta, $(df(K, dE))$, em $1,5^0$.

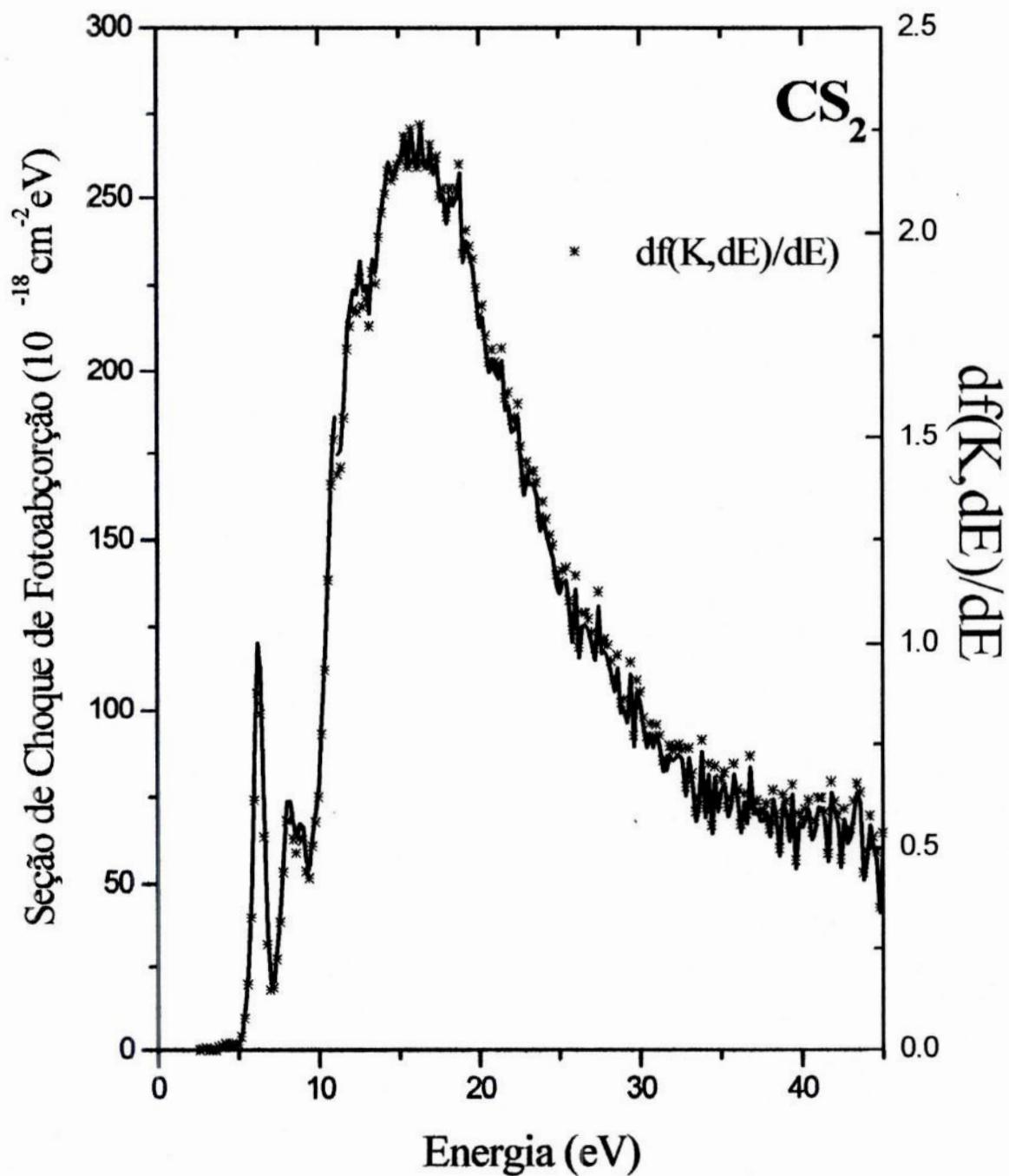


Figura 5.12 - Seção de Choque de Fotoabsorção e Distribuição da força do oscilador absoluta, $(df(K, dE))$, em $1,5^\circ$, em função da energia.

O resultado da Seção de Choque de Fotoabsorção em função do comprimento de onda está na Figura 5.13.

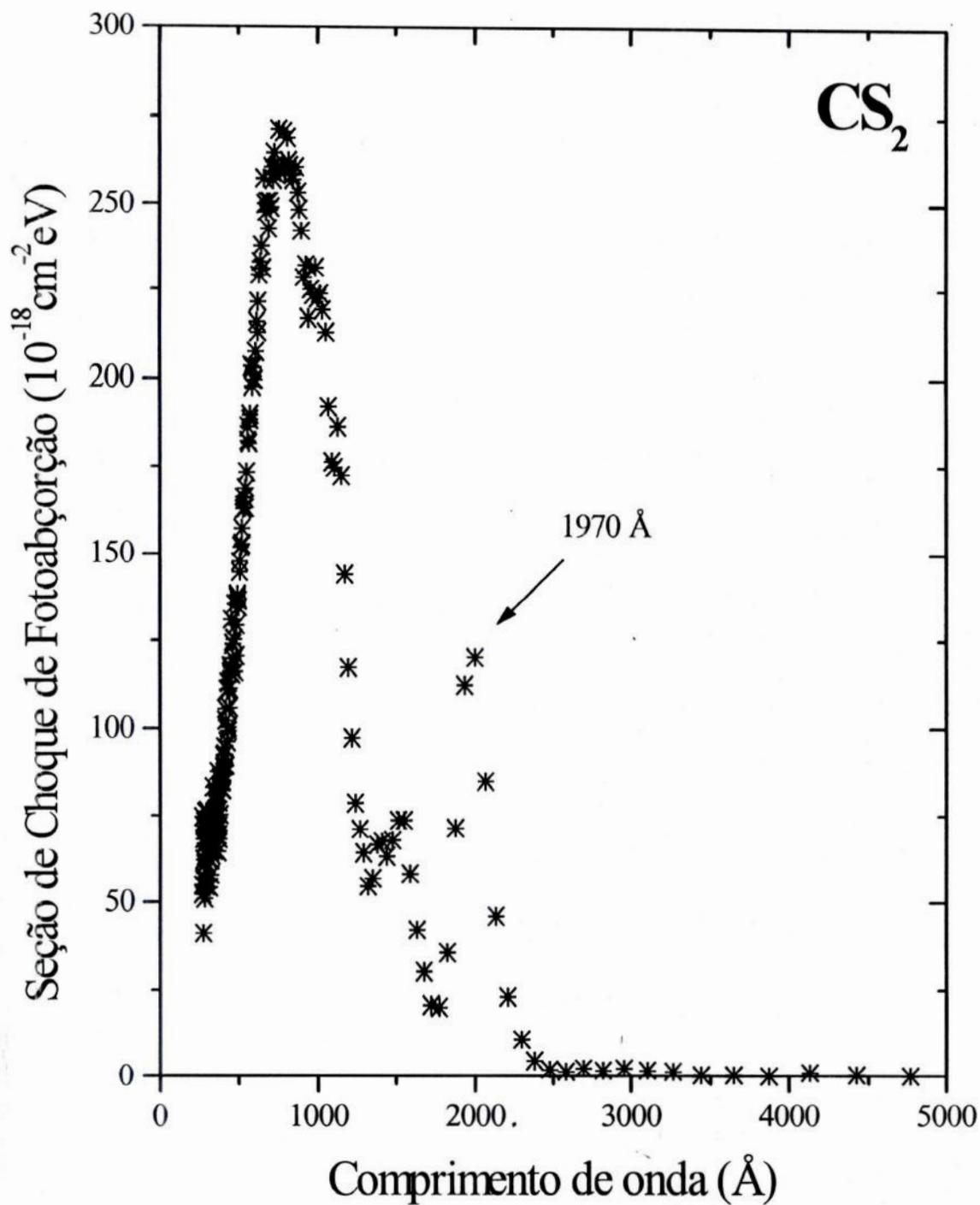


Figura 5.13 - Seção de Choque de Fotoabsorção em função da perda de energia. Em destaque o λ , onde se encontra a transição eletrônica estudada.

5.8 – Propriedades

Muitas propriedades importantes de átomos e moléculas podem ser obtidas da distribuição de força do oscilador óptico $df(K, dE)_{op}/dE$. Algumas delas, são relacionadas com as somas de força de oscilador S_k definida por Kumar and Meath (1985)

$$S_k = \int_{E_0}^{\infty} \left(\frac{E}{2R} \right)^k \left(\frac{df(K, dE)}{dE} \right) dE \quad (5.6)$$

onde E_0 é o valor fixo de energia de excitação, R a constante de Rydberg em eV e o índice k pode assumir vários números inteiros. Os números utilizados aqui foram fornecidos pela regra de soma de Thomas-Reiche-Kuhn, (Kumar and Meath, 1985)

$$k = -2 \quad S_{-2} = \int_{E_0}^{\infty} \left(\frac{E}{2R} \right)^{-2} \left(\frac{df(K, dE)}{dE} \right) dE \quad (5.7)$$

$$k = -1 \quad S_{-1} = \int_{E_0}^{\infty} \left(\frac{E}{2R} \right)^{-1} \left(\frac{df(K, dE)}{dE} \right) dE \quad (5.8)$$

$$k = 0 \quad S_0 = \int_{E_0}^{\infty} \left(\frac{df(K, dE)}{dE} \right) dE \quad (5.9)$$

S_0 representa o número total de elétrons da molécula ou átomo, Z , S_{-1} representa a seção de choque inelástica total e S_{-2} está relacionado com a polarizabilidade α_d da seguinte forma,

$$\alpha_d = a_0^3 S_{-2} \quad (5.10)$$

onde a_0 é o Raio de Bohr, $5,29 \times 10^{-10} \text{m}$ ou $0,529 \text{Å}$ e em u.a. $a_0 = 1$ bohr. Outra propriedade que pode ser obtida é a refatividade molar, R_λ , em função do λ . A refatividade molar

também está relacionada com o índice de refração do gás, $n(\lambda)$ e pode ser escrita em relação à polarizabilidade,

$$\begin{aligned}
 R_\lambda &= \frac{1}{\rho} \left[\frac{n^2(\lambda) - 1}{n^2(\lambda) + 2} \right] = \frac{4\pi}{3} N_A \alpha_d(\lambda) \\
 &= \frac{4\pi}{3} N_A a_0^3 (2R)^2 \int_{E_0}^{\infty} \frac{df(K, dE)/dE}{E^2 - (hc/\lambda)^2}
 \end{aligned}
 \tag{5.11}$$

onde ρ é a densidade molar do gás, N_A o número de Avogadro, $6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, h é a constante de Planck, $4,13559 \times 10^{-15} \text{ eV s}$ e c a velocidade da luz, $2,998 \times 10^8 \text{ m/s}$. Note que a equação 5.11 não está em u.a..

Quando nos referimos a S_0 , deve-se lembrar que neste trabalho estamos estudando a camada de valência da molécula de CS_2 , portanto, não podemos obter o número total de elétrons, 38, mas sim o número de elétrons presentes na camada de valência e que participam das transições nesta faixa de energia, $\approx 16 - 20$ elétrons.

Na Figura 5.14, mostramos o espectro de $(df(K, dE)_{op}/dE)/E^2$ e $(df(K, dE)_{op}/dE)/E$ em função da energia.

Este trabalho é o início do nosso estudo sobre as propriedades que podem ser obtidas através da distribuição da força do oscilador óptico, $df(K, dE)_{op}/dE$. Relatamos aqui apenas a teoria envolvida e as primeiras análises sobre o assunto, mas pretendemos desenvolver e testar este método futuramente.

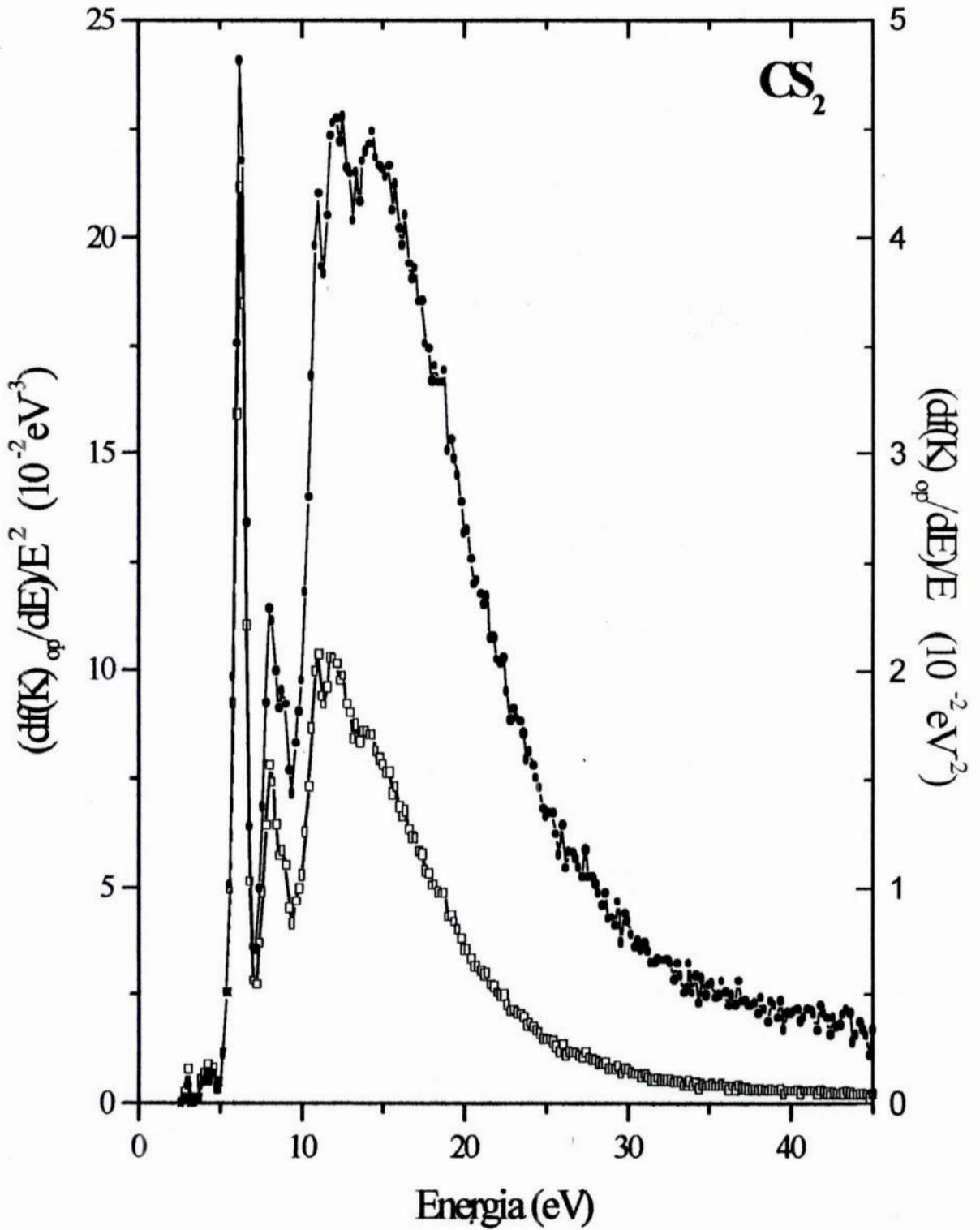


Figura 5.14 - Espectro de $(df(K)_{op}/dE)/E^2$ e $(df(K)_{op}/dE)/E$ em função da energia.

Conclusão

Utilizando-se os espectros de perda de energia de elétrons em diversos ângulos de espalhamento, da molécula de CS_2 na região de UVV, foi feito um rigoroso tratamento de dados. Foram obtidos valores absolutos da FOG e das seções de choque inelástica para a transição e também as seções de choque elásticas absolutas. Estudou-se o comportamento da extrapolação ($K^2 \rightarrow 0$) da curva da FOG em função de K^2 para a transição $(^1\Sigma_u^+ \leftarrow ^1\Sigma_g^+)^4$, empregando-se a fórmula Universal e a série de Lassetre. Nesta comparação, percebemos que ambos os métodos são bons para pequenos ângulos de espalhamento, $\theta < 4^\circ$, mas em ângulos de espalhamento maiores, notamos que o método da série de Lassetre tem maior concordância com os valores da FOG obtidos experimentalmente. A maior dificuldade encontrada na utilização da série de Lassetre está no fato que cada orbital molecular tem um PI diferente. Desta forma os espectros devem ser convertidos por partes, uma parte para cada orbital molecular. No entanto, a fórmula Universal pode ser empregada no espectro inteiro.

Convertemos o espectro de perda de energia de menor ângulo de espalhamento em espectro de fotoabsorção (ou distribuição da força do oscilador óptico $(df(K)_{op}/dE)$) em função da energia para a molécula de CS_2 , e obtivemos boa concordância com o dado fornecido na literatura. Foram também determinados, os valores absolutos da distribuição de força do oscilador $(df(K)/dE)$ em função da energia para todos os ângulos de espalhamento, obtendo-se assim a Superfície de Bethe parcial.

Iniciamos, também, o estudo das propriedades ópticas das moléculas, que podem através da $(df(K)_{op}/dE)$ e, utilizando-se a Regra da Soma de Thomas-Reiche-Kuhn, obter propriedades como a polarizabilidade, seção de choque inelástica e refratividade molar.

Este estudo espectroscópico da molécula CS_2 vem contribuir para o banco de dados molecular para a astrofísica. Como exemplo, sobrepomos ao espectro obtido pelo HST, Figura 5.1, os dados obtidos neste trabalho para o CS_2 , o resultado é mostrado na Figura C1. Podemos perceber, que além de boa concordância esta comparação mostra que a transição estudada, em 6,3 eV, está bem definida no espectro do HST. O que indica, que

este tipo de comparação, pode ser utilizada como identificação da presença da molécula de CS_2 , não só na atmosfera de Júpiter, mas também em outros ambientes astrofísicos onde se suspeita a sua presença.

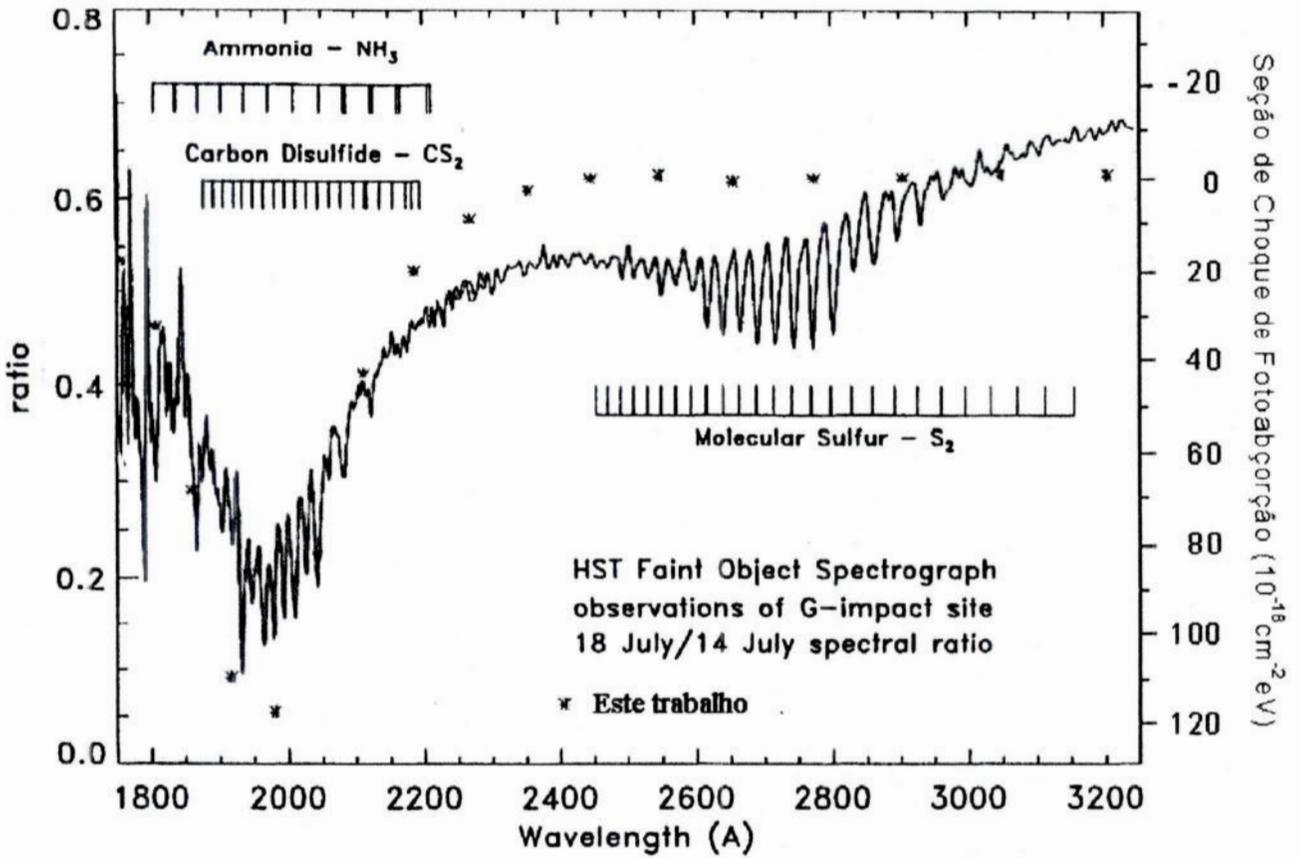


Figura C1 – Comparação entre os dados obtidos neste trabalho para a molécula de CS_2 , com o espectro obtido pelo HST da atmosfera de Júpiter (H. A. Weaver, IAU 1997), evidenciando a transição de 1970 Å.

Referências

- Alves, J.F., Lada, C.J. and Lada, E.A., *Nature*, 409, 159 (2001)
- Atreya, S.K. and Edgington, S.G., *Geophysical Research Letters*, 22, 1625 (1995)
- Boechat-Roberty, H.M., *Tese de Doutorado*, CBPF (1990)
- Boechat-Roberty, H.M., Bielschowsky, C.E. and de Souza, G.G.B., *Phy. Rev. A*, 44,1694 (1991)
- Boechat-Roberty, H.M. and de Souza, G.G., *Rev. Fis. Apl. E Inst.*, 10, 92 (1995)
- Boechat-Roberty, H.M., Rocco, M.L.M., Lucas, C.A. and de Souza, G.G.B., *J. Phys. B: At. Mol. Phy*, 33, 4525 (2000)
- Boechat-Roberty, H.M., Freitas, J.D., Almeida, D.P. and de Souza, G.G.B., *J. Phys. B: At. Mol. Phy*, 35, 1409 (2002)
- Bok, B.J. and Reilly, E.F., *Astrophys. J.*, 105, 255 (1947)
- Bethe H.A., *Ann. Phys.* (1930)
- Bethe, H.A., *Intermediate to the Quantum Mechanics*, W. S Benjamin, Inc. (1968)
- Berkowitz, J., *Photoabsorption, Photoionization, and Photoelectron Spectroscopy*, Academic Press (1979)
- Carnovale, F., Wight G. R. and Brion C. E., *J. Electron Spectroscopy Relat. Phenom.*, 24, 63 (1981)
- Chen, F.Z. and Wu, C.Y.R., *Geophysical Research Letters*, 22, 2131 (1995)
- Dae-Hee-Lee, Kyoung-Wook Min, Federman, S.R., Kwang-Sun Ryu, Won-Yong Han, Uk-Won Nam, Hyun_Soo Chung, Van Dyke Dixon, W. and Mark Hurwitz, *The Astroph. J.*, 575, 234 (2002)

Day, R.L., Masako Suto and Lee, L.C., *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, 15, 4403 (1982)

de Souza, G.G.B., Rocco, M.L.M., Boechat-Roberty, H.M. and Lucas, C.A., *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, 34, 1005 (2001)

Doering, J.P. and McDiarmid, R., *J. Phys. Chem.*, 87, 1822 (1982)

Federman, S.R., Lambert, D.L., *J. Electron Spectroscopy Relat. Phenom.*, 123, 161 (2002)

Felfli, Z., Msezane, A.Z. and Bessis, D., *Phy. Rew. Let.*, 81, 963 (1998)

Glossary of Terms Related to Chemical and Instrumental Analysis of Fire Debris,
IAAI Forensic Science Committee

H. A. Weaver, *Inter. Astron. Uni. (IAU) Sympo. No. 178*, 205 (1997)

Herzberg, G., *Molecular Spectra and Molecular Structure III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand R. Company, NY (1966)

Inokuti, M., *Rev. Moder. Phy.*, 43, 297 (1971)

Jenkins, F. A., *Astrophys. J.*, 70, 191 (1929)

Klump, K.N. and Lassettre, E.N., *J. Chem. Phys.*, 68, 886 (1978)

Kumar, A. and Meath, W.J., *Can. J. Phy.*, 63, 417 (1985)

Kraus, J.D., *Radio Astronomy*, McGraw-Hill Book Company (1985)

Lassettre, E.N., *J. Chem. Phys.*, 43, 4479 (1965)

- Lassettre, E.N., Skerbele, A. and Dillon, M.A., *J. Chem. Phys.*, 50, 5434 (1969)
- Msezane, A.Z., and Sakmar, I. A., *Phys. Rev. A*, 49, 2405 (1994)
- Msezane, A.Z., Felfli, Z., and Bessis, D., *Phys. Rev. Lett.*, 65, 050701(R) (2002)
- Pauling, L. and Wilson, E.B., *Introduction to Quantum Mechanics with applications to chemistry*, Dover Publication, NY, ch XI (1935)
- Rabalais, J.W., McDonald, J.W., Scherr, V. and McGlynn, S.P., *Chem. Rev.*, 71, 73 (1971)
- Stöhr, J., *Nexafs Spectroscopy*, Springer Series in Surface Sciences vol 25, Berlin, ch 7 (1992)
- Tanaka, Y., Jursa, A.S. and LeBlanc, F.J., *J. Chem. Phys.*, 32, 1205 (1960)
- van Dishoeck, E.F, *Commentarii*, Vol. IV-3, 101, Vatican City Press (1997)
- van Dishoeck, E.F, *Phy. Chem. Of the Int. Med*, GCA-Verlag Herdecke, 305 (1999)
- Wilden, D.G. and Comer, J., *Chem. Phys.*, 53, 77 (1980)
- Wight, G. R. and Brion, C. E., *J. Electron Spectroscopy Relat. Phenom*, 4, 335 (1974)
- Wu, C.Y.R. and Judge, D.L., *Geophys. Res. Lett*, 8, 769 (1981)
- Xu, H. and Joens, J.A., *Geophys. Res. Lett.*, 20, 1035 (1993)
- Ying, J.F. and Leung, K.T., *J. Chem. Phys.*, 101, 8333 (1994)