



Ministério da
Ciência e Tecnologia



INPE-15758-TDI/1501

SIMULAÇÃO DE ESPECTROS DO RADICAL C_2^* PARA ESTUDOS DE COMBUSTÃO

Enizete Aparecida Gonçalves

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia
Espaciais/Combustão e Propulsão, orientada pelo Dr. Alberto Monteiro dos
Santos, aprovada em 30 de março de 2009.

Registro do documento original:

<<http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m18@80/2009/02.26.15.23>>

INPE
São José dos Campos
2009

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3945-6911/6923

Fax: (012) 3945-6919

E-mail: pubtc@sid.inpe.br

CONSELHO DE EDITORAÇÃO:

Presidente:

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação Observação da Terra (OBT)

Membros:

Dr^a Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação

Dr. Haroldo Fraga de Campos Velho - Centro de Tecnologias Especiais (CTE)

Dr^a Inez Staciarini Batista - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Dr. Ralf Gielow - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

Dr. Wilson Yamaguti - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Jefferson Andrade Ancelmo - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Simone A. Del-Ducca Barbedo - Serviço de Informação e Documentação (SID)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Marilúcia Santos Melo Cid - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Viveca Sant´Ana Lemos - Serviço de Informação e Documentação (SID)



Ministério da
Ciência e Tecnologia



INPE-15758-TDI/1501

SIMULAÇÃO DE ESPECTROS DO RADICAL C_2^* PARA ESTUDOS DE COMBUSTÃO

Enizete Aparecida Gonçalves

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia
Espaciais/Combustão e Propulsão, orientada pelo Dr. Alberto Monteiro dos
Santos, aprovada em 30 de março de 2009.

Registro do documento original:

<<http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m18@80/2009/02.26.15.23>>

INPE
São José dos Campos
2009

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Gonçalves, Enizete Aparecida.
E46s Simulação de espectros do Radical C_2^* para estudos de combustão / Enizete Aparecida Gonçalves. – São José dos Campos : INPE, 2009.
142p. ; (INPE-15758-TDI/1501)

Dissertação (Mestrado em Combustão e Propulsão) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2009.
Orientador : Dr. Alberto Monteiro dos Santos.

1. Temperatura rotacional. 2. Diagnóstico de combustão. 3. Espectroscopia de emissão. 4. Banda Swan. 5. Simulação computacional de espectros I.Título.

CDU 535.33


Copyright © 2009 do MCT/INPE. Nenhuma parte desta publicação pode ser reproduzida, armazenada em um sistema de recuperação, ou transmitida sob qualquer forma ou por qualquer meio, eletrônico, mecânico, fotográfico, reprográfico, de microfilmagem ou outros, sem a permissão escrita do INPE, com exceção de qualquer material fornecido especificamente com o propósito de ser entrado e executado num sistema computacional, para o uso exclusivo do leitor da obra.

Copyright © 2009 by MCT/INPE. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording, microfilming, or otherwise, without written permission from INPE, with the exception of any material supplied specifically for the purpose of being entered and executed on a computer system, for exclusive use of the reader of the work.

Aprovado (a) pela Banca Examinadora
em cumprimento ao requisito exigido para
obtenção do Título de Mestre em

Engenharia e Tecnologia
Especiais/Combustão e Propulsão

Dr. Fernando de Souza Costa



Presidente / INPE / Cachoeira Paulista - SP

Dr. Alberto Monteiro dos Santos



Orientador(a) / IEAv/CTA / SJCampos -SP

Dra. Lella Ribeiro dos Santos



Convidado(a) / UNIP / SJCampos - SP

Aluno (a): Enizete Aparecida Gonçalves

São José dos Campos, 30 de março de 2009

“Eu, a sabedoria, sou vizinha da sagacidade, e tenho o conhecimento e a reflexão. Eu possuo o conselho e o bom senso; a inteligência e a fortaleza me pertencem”.

*A meus queridos pais,
Mauro Gonçalves e Neide da Silva Gonçalves.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus que esteve comigo principalmente nas horas mais difíceis e me ajudou a vencer mais esta etapa da vida.

Agradeço também ao Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), pela oportunidade de estudos e utilização de suas instalações, e ao Instituto de Estudos Avançados – IEAv/CTA – Divisão de Aerodinâmica e Hipersônica e todo grupo do Laboratório de Engenharia Virtual (LEV), por possibilitar o desenvolvimento deste trabalho e permitir a utilização de sua infraestrutura.

Meu agradecimento ao Dr. Marcelo Destro do Laboratório de Desenvolvimento de Aplicação de Lasers e Óptica (Dedalo) que cedeu o equipamento utilizado na parte experimental deste trabalho.

Agradeço aos professores do LCP/INPE, pelo conhecimento compartilhado.

Ao meu orientador Prof. Dr. Alberto Monteiro dos Santos e aos Professores Dr. Ângelo Pássaro, Dra. Nancy Mieko Abe e Dr. Dermeval Carinhana Junior, agradeço pelo conhecimento transmitido, pela orientação e total apoio na realização deste trabalho, especialmente nos momentos de maior dificuldade.

Ao Prof. Dr. Antonio Osny de Toledo, Dr. Márcio Teixeira Mendonça, Dr. Gilberto Barreta, Dra. Maria Esther Sbampato e Dra. Leila Ribeiro dos Santos pelo grande apoio e incentivo.

À coordenação de pós-graduação do INPE e aos funcionários do IEAv/CTA e LCP/INPE, pelo carinho, profissionalismo, pelas caronas e em especial pela amizade e apoio.

Ao casal Adriana Batista da Silva e Edson Ceverino da Silva pelas caronas. À minha família e a todos os meus amigos, em especial à minha irmã Joice Aparecida Gonçalves e ao querido amigo Carlos Alberto, por estarem ao meu lado e me apoiarem, sem restrições, em todos os momentos.

Agradeço a todos da Comunidade São Gonçalo pela confiança e paciência.

RESUMO

O diagnóstico das espécies presentes nos processos de combustão é fundamental para o desenvolvimento de artefatos de combustão, como queimadores, câmaras, etc. e também para a compreensão desses processos, através do estudo dos mecanismos das reações químicas com o auxílio de modelos matemáticos. Uma das técnicas de diagnóstico empregadas com grande sucesso é a espectroscopia de emissão, um método não intrusivo e que apresenta facilidade na interpretação de dados experimentais. A aplicação da espectroscopia de emissão nos processos de combustão exige uma análise espectral das espécies a serem estudadas, determinando quais faixas de frequência possuem as melhores linhas para análise. Para radicais cujas constantes espectroscópicas são conhecidas, é possível calcular os espectros de emissão em função da temperatura. A intensidade de emissão para um nível de energia específico será função da ocupação do nível (que é função da temperatura) e da concentração do radical. A determinação de temperatura de chamas a partir do espectro de emissão da banda de Swan do radical C_2^* , presente na queima de combustíveis contendo hidrocarbonetos, é o objeto deste estudo. Esta determinação baseia-se na distribuição da população das moléculas dos radicais pelos seus diversos níveis de energia do estado eletrônico excitado, que seguem uma distribuição de Boltzmann. Deste modo, é necessária a aquisição ou o desenvolvimento de um programa de simulação de espectros de emissão, que possa gerar resultados confiáveis, permitindo a análise prévia dos espectros para posterior estudo em laboratório. Foi desenvolvido um programa para simular os espectros do radical C_2^* , sob várias condições de temperatura e resolução do equipamento de medida. Os resultados teóricos são comparados aos espectros experimentais, para determinar, por exemplo, a temperatura rotacional. O programa conta com uma interface gráfica, facilitando a comparação com os dados experimentais e com acesso ao código fonte caso seja necessária alguma alteração. A validação do programa foi feita por comparação entre espectros por ele simulados e dados disponíveis na literatura. O programa forneceu resultados conforme as expectativas e foi utilizado para avaliar a temperatura rotacional (não equilíbrio) de espectros experimentais obtidos nos laboratórios do IEAv.

SIMULATION OF C_2^* RADICAL SPECTRA FOR COMBUSTION STUDIES

ABSTRACT

The diagnostics of particular species in combustion processes is the key for the development of combustion devices, such as burners, chambers, etc. and also to the understanding of these processes through the study of chemical reaction mechanisms with the aid of mathematical models. One of the diagnostic techniques employed with great success is the emission spectroscopy, a non-intrusive method, with easy interpretation of experimental data. The application of emission spectroscopy in combustion processes requires a spectral analysis of the species to be studied, determining which frequency bands have the best lines for analysis. It is possible to calculate the emission spectra, as a function of temperature, of radicals with known spectroscopic constants. The emission intensity for a specific energy level will depend on the level population (which is a function of the temperature) and the concentration of the radical. The determination of flame temperature from the emission spectrum of the Swan band of the C_2^* radical in the burning of fuels containing hydrocarbons is the object of this study. This determination is based on the population distribution of molecules of the radicals through their different levels of energy in the excited electronic state, which follows a Boltzmann distribution. Thus, it is necessary to purchase or develop a program for of emission spectra simulation, which can generate reliable results, allowing the analysis of the spectra prior to further study in the laboratory. We developed a program to simulate the spectra of radical C_2^* , under various conditions of temperature and resolution of the measuring equipment that is compared with experimental spectra, to determine, for example, the rotational temperature. The program has a graphical interface, facilitating the comparison with the experimental data and with access to the source code if a change is necessary. A comparison of spectra simulated by the program and experimental data available in the literature was used to validate the program. The program worked as expected and was used to evaluate the rotational temperature (in non-equilibrium) of experimental spectra obtained in the laboratories of IEAv/CTA.

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
LISTA DE FIGURAS	
LISTA DE TABELAS	
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	
LISTA DE SÍMBOLOS	
1 INTRODUÇÃO.....	27
2 ESPECTROSCOPIA DE MOLÉCULAS DIATÔMICAS	35
2.1 Espectros rotacionais puros.....	35
2.2 Espectros vibracionais puros	41
2.3 Espectros ro-vibracionais.....	45
2.4 Espectros ro-vibrônicos	51
2.5 Espectroscopia do radical C_2	54
2.6 Banda Swan do radical C_2^*	57
2.7 Intensidade das linhas/ Distribuição de populações	63
3 DESENVOLVIMENTO DO PROGRAMA DE SIMULAÇÃO.....	69
3.1 O procedimento de simulação	69
3.2 Efeito do alargamento de linha nos espectros simulados.....	71
3.3 Interface do programa.....	73
3.4 Dados de entrada	74
3.5 Mostrar espectros	75
3.6 Mostrar ou ocultar linhas de grade e pontos da curva	77
3.7 Mostrar coordenadas do espectro simulado e/ou experimental.....	78
3.8 Mostrar plano de fundo e zoom	79
3.9 Comparação do efeito da resolução nos espectros de emissão simulados	80
4 VALIDAÇÃO DO PROGRAMA DE SIMULAÇÃO	91
4.1 Comparação do espectro da literatura com o programa de simulação....	91
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	101
5.1 Temperatura de chamas.....	101
5.2 Experimental.....	102
5.3 Queimador GLP (Gás Liquefeito de Petróleo)	102
5.4 Determinação da temperatura rotacional do espectro experimental do radical C_2^* usando o programa de simulação.	103

6	CONCLUSÃO.....	109
7	TRABALHOS FUTUROS.....	111
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	113
	APÊNDICE A – LISTAGEM DAS PARTES PRINCIPAIS DO PROGRAMA...	119

LISTA DE FIGURAS

1.1 - Ondas do espectro eletromagnético .	29
1.2 - Elementos da radiação eletromagnética	29
2.1 - Modelo rotor rígido de uma molécula diatômica.	35
2.2- Diagrama de níveis de energia de um rotor rígido.	38
2.3 - Níveis de energia do oscilador harmônico quântico.	43
2.4- íveis de energia ro-vibracional. Para os cinco primeiros níveis vibracionais, alguns níveis rotacionais estão representados (linhas horizontais curtas).	46
2.5 - Níveis de energia indicando a estrutura de ramos de uma banda ro-vibracional de uma molécula diatômica, segundo o modelo de oscilador harmônico.	48
2.6 - Diagrama do vetor do momento angular total (J) e suas componentes perpendicular ao eixo da ligação (N) e ao longo do eixo (Λ).	50
2.7 - Curva de potencial típica de uma molécula diatômica, ilustrando as situações de um estado instável (a) e estável (b).	52
2.8 - Funções de onda para moléculas diatômicas homonucleares denominadas par ou ímpar, dependendo do seu comportamento quando operadas pelo elemento de simetria do centro de inversão.	54
2.9 - Estados eletrônicos de mais baixa energia da molécula do C_2^* . Os índices 1 e 3 da notação dos estados eletrônicos indicam transições no singlete e tripleto respectivamente.	56
2.10 - Representação da transição vertical prevista pela aproximação de Franck-Condon.	64
2.11 - Distribuição térmica nos níveis vibracionais segundo a função de Boltzmann.	65
2.12 - Distribuição térmica nos níveis rotacionais segundo a Equação 2.58....	67
3.2 - Obtenção da largura a meia altura de uma linha de emissão.	72
3.3 - Interface do programa de simulação.	74
3.4 - Escolha e abertura de arquivos de dados	75
3.5 - Contribuição das intensidades das linhas sem o efeito da resolução. No espectro total, na área de interesse (escolhido pelo usuário) e também no espectro filtrado (ramo P).	76

3.6 - Contribuição das intensidades das linhas com o efeito da resolução. No espectro total, na área de interesse (escolhida pelo usuário) e também no espectro filtrado por bandas e ou ramos.	77
3.7 - Mostrar ou ocultar linhas de grade e pontos da curva.	78
3.8 - Mostrar coordenadas do espectro simulado e/ou experimental.	79
3.9 - Mostrar plano de fundo e zoom.	80
3.10 - Espectro com resolução de 0,01 nm.	81
3.11 - Espectro com resolução de 0,02 nm.	82
3.12 - Espectro com resolução de 0,05 nm.	82
3.13 - Espectro com resolução de 0,08nm.	82
3.14 - Espectros com resolução de 0,02 nm (curva em azul) e 0,04 nm (verde): (a) toda a região de interesse, (b) zoom na região de influência da banda (1-1).	83
3.15 - Espectro com 251 passos e resolução de 0,01 nm.	85
3.16 - Espectro com 251 passos e resolução de 0,05 nm.	85
3.17- Sobreposição dos espectros com diferentes resoluções (azul - 0,05 nm e verde - 0,01 nm) e 251 passos: (a) região de interesse, (b) zoom na região da contribuição da banda (1,1).	86
3.18 - Sobreposição dos espectros com diferentes resoluções (azul - 0,05 nm e verde - 0,01 nm) e 1000 passos: (a) região de interesse, (b) zoom na região da contribuição da banda (1,1).	87
3.19 - Sobreposição dos espectros com diferentes resoluções (azul - 0,05 nm, verde - 0,01 nm e magenta - 0,001 nm) 1000 passos e intensidades não normalizadas na região de zoom.	88
3.20 - Espectro Teórico Simulado a 3000K, resolução de 0,05 nm na região de 512 a 517 nm (1000 passos).	89
3.21 - Espectros Experimental e Simulado, 3000K, resolução de 0,05 nm na região de 512 a 517 nm (251 passos, de acordo com o experimental).	90
4.1 - Espectro da banda Swan entre 512,8 e 516 nm, com resolução de 0,025 nm nas temperaturas de 300, 3000 e 6000 K.	92
4.2 - Espectro da banda Swan entre 512,8 e 516 nm, com resolução de 0,025 nm, temperatura de 3000 K - Espectro superior: todas as bandas calculadas no programa; Espectro inferior: filtro aplicado somente sobre a banda Swan (0,0).	93
4.3 - Força de linha rotacional dos ramos P, Q e R da banda Swan (0,0).	94

4.4-Gráfico de Fortrat sobreposto a um espectro simulado de C_2^* , indicando a sobreposição das linhas ro-vibracionais pertencentes a um mesmo pico.	95
4.5 - Contribuição da intensidade do ramo P.	96
4.6 - Contribuição da intensidade do ramo Q.....	97
4.7 - Contribuição da intensidade do ramo R.....	97
4.8 - Contribuição da intensidade do ramo Q com um zoom na região na região que aparece um pico (círculo cor vermelha na Figura 4.6).	97
4.9 - Contribuição da intensidade do ramo P a partir de 1000 K.....	98
5.1 - Esquema da aparelhagem utilizada no experimento Fonte: Adaptada de Carinhana (2005).	103
5.2 - (a) Rotâmetros, (b) Chama de GLP e o sistema de detecção ao fundo.	104
5.3 - Espectro experimental do radical C_2^* na faixa de comprimento de onda de 512 a 517 nm com passo de 0,02 nm sobreposto ao espectro simulado a 2600 K e resolução instrumental de 0,05 nm.	105
5.4 - Espectro experimental do radical C_2^* na faixa de comprimento de onda de 512 a 517 nm com passo de 0,02 nm sobreposto ao espectro simulado a 3600 K e resolução instrumental de 0,05 nm.	106

LISTA DE TABELAS

2.1 - Constantes vibracionais do radical C_2^* (Pellerin et al, 1996).....	58
2.2 - Constantes rotacionais do radical C_2^* (Phillips, 1968).....	59
3.1 - Resoluções consideradas	81
3.2 - Resoluções e número de passos utilizados.	84
4.1 - Razões entre $I_{P_i(J)}$ e $I_{R_i(J)}$ do espectro simulado por Pellerin (1996) e pelo programa de simulação.....	99
4.2 - Razões entre $I_{P_i(J)}$ e $I_{R_i(J)}$ do espectro simulado por Saito et al, (2003) e pelo programa de simulação.	100
5.1 - Razões entre $I_{P_i(J)}$ e $I_{R_i(J)}$ do espectro experimental e dos espectros simulados com 2600 K e 3600 K com suas respectivas diferenças.	107

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

C++	Linguagem de programação
CARS	Espectroscopia Raman Anti-Stokes Coerente (“Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy”)
CTA	Comando Geral de Tecnologia Aeroespacial
FWHM	Largura a Meia Altura (“Full Width at Half Maximum”)
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
IEAv	Instituto de Estudos Avançados
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
LIF	Fluorescência Induzida por Laser (“Laser Induced Fluorescence”)
SID	Serviço de Informação e Documentação
SPG	Serviço de Pós-Graduação
TDI	Teses e Dissertações Internas
UV	Ultravioleta
Windows	Sistema operacional comercial (empresa Microsoft)

LISTA DE SÍMBOLOS

'	Índice de estado superior
"	Índice de estado inferior
A	Constante rotacional relativa ao momento de inércia dos elétrons da ligação
A_{nm}	Probabilidade de transição de Einstein (emissão espontânea)
B	Constante rotacional
B_e	Constante rotacional na posição de equilíbrio, cm^{-1}
B_u	Constante rotacional dependente do estado vibracional, cm^{-1}
c	Velocidade da luz, m/s
C	Constante de proporcionalidade (método de Boltzmann)
C_{em}	Constante de emissão
D	Constante de distorção centrífuga, cm^{-1}
D_u	Constante de distorção centrífuga dependente do estado vibracional, cm^{-1}
E	Energia
f_G	Perfil de linha Gaussiana
$F(J)$	Termo rotacional cm^{-1}
$G(u)$	Termo vibracional
h	Constante de Planck, erg.s
I	Momento de inércia com respeito ao eixo de rotação da molécula
I_{em}^{nm}	Intensidade de emissão de uma linha espectral associada à transição entre os estados n e m
J	Número quântico rotacional, adimensional
L	Momento angular orbital eletrônico
k	Constante de Boltzmann, ergs, degree
k_{osc}	Constante de força do oscilador
m	Massa, Kg, g
nm	Nanômetro, nm
N	Momento angular perpendicular ao eixo da molécula
N_J	Número de moléculas em um nível rotacional J
N_n	Número de moléculas do estado inicial n
N_u	Número de moléculas em um nível vibracional u
Q_R	Função de partição rotacional
r	Distância, cm
R^{nm}	Elemento da matriz de momento de dipolo elétrico

R_e	Momento de transição elétrico
\bar{R}_e	Valor médio do momento de transição eletrônica
S	Resultante do spin eletrônico
S_J	Força de linha
$S_{J'J''}$	Fator de Hönl-London
T	Temperatura, K
T_e	Termo eletrônico, cm^{-1}
V	Potencial de um oscilador harmônico, eV (eletron-volt).
x	Posição de equilíbrio
x_e	Primeira constante de anarmonicidade, cm^{-1}
y_e	Segunda constante de anarmonicidade, cm^{-1}
γ	Constante do termo anarmônico, cm^{-1}
ΔJ	Variação do número quântico rotacional em uma transição
Δv	Variação do número quântico vibracional em uma transição
v	Número quântico vibracional.
$\bar{\nu}$	Número de onda da radiação, cm^{-1}
ν_{osc}	Frequência de oscilação
Λ	Momento angular ao longo do eixo da molécula
λ	Comprimento de onda, nm
μ	Massa reduzida
π	Número Pi, 3,14159265359
σ_0	Posição inicial de origem de uma banda, nm
σ_{nm}	Número de onda associado à transição entre os estados n e m, nm
Σ	Componente da resultante de spin eletrônico ao longo do eixo Molecular
ψ_e	Funções de onda do estado eletrônico e.
ψ_u	Funções de onda do estado vibracional u.
ω	Número de onda correspondente à frequência de vibração
ω_{ang}	Velocidade de rotação angular
ω_e	Número de onda correspondente à frequência de vibração do oscilador harmônico na posição de equilíbrio, cm^{-1}
ω_{obs}	Posição espectral da linha (número de onda)
Ω	Momento angular eletrônico total

1 INTRODUÇÃO

O consumo de energia a nível mundial tem aumentado de forma contínua e crescente a partir da revolução industrial e todas as projeções para este século são unânimes na previsão da manutenção dessa tendência. A combustão é o principal processo de produção de energia e, atualmente, 90% da energia utilizada nos transportes, na produção de energia elétrica e de energia térmica resulta da queima de combustíveis sólidos, líquidos e gasosos. Embora a combustão seja um fenômeno comum, porém não é fácil exprimir exatamente, em poucas palavras, o seu significado. Uma definição abrangente, refere-se ao estudo da combustão como a ciência das reações químicas exotérmicas em escoamentos com transmissão de calor e massa (COELHO et al, 2007).

Segundo Kuo (2005), os processos envolvendo a combustão podem ser classificados, geralmente, baseados em vários fatores, como a evolução no tempo e a dependência espacial, as fases iniciais dos reagentes, a taxa de reação, o tipo de convecção, o grau de compressão do fluxo e a velocidade da onda de combustão. De acordo com esses fatores a combustão de uma chama pode ser classificada como estacionária ou de propagação; 1D, 2D planar, 2D aximétrica ou 3D; pré-misturada ou difusiva; laminar ou turbulenta; realizada em uma, duas ou múltiplas fases; homogêneas ou heterogêneas; em equilíbrio químico (taxa infinita) ou em não equilíbrio (taxa finita); com convecção natural ou convecção forçada; meio reacional compressível ou incompressível; deflagração (onda de combustão subsônica) ou detonação (onda de combustão supersônica).

As chamas estacionárias são aquelas de maior interesse industrial, seja como fonte de aquecimento (GAYDON et al., 1970) ou outros propósitos, como meio reativo (MÄDLLER et al, 2002; KAMMLER et al, 2002), por exemplo, além de ser motivo de inúmeros estudos acadêmicos, com destaque às questões

ambientais (MCQUALY, 1998; RUÃO, 1999). As chamas estacionárias podem ser subdivididas em dois grandes grupos: chamas difusivas e pré-misturadas.

A chama pré-misturada é caracterizada pela pré-mistura do combustível gasoso e ar antes dos mesmos atingirem a frente de chama. Por outro lado, a chama difusiva é caracterizada pelo encontro do ar e combustível coincidentemente com a ocorrência da combustão (BURKE; SHUMANN, 1928).

No caso de chamas em tubos, o interesse maior é a determinação da velocidade de queima, a área da chama e a expansão dos gases atrás da zona de reação e a aplicação mais importante em vasos fechados diz respeito ao estudo de motores de combustão interna, sendo esse motivo de grandes investimentos em pesquisa e desenvolvimento.

A principal distinção entre combustão e outras reações químicas é a ocorrência de liberação de calor e a emissão de luz. É, portanto natural esperar que investigações da qualidade e quantidade de luz emitida pelas chamas tornem-se uma parte importante e fundamental nos estudos dos processos de combustão.

A emissão de luz na combustão se deve ao fato de que parte dos produtos é formada em estados de energia elevados. Esse excesso de energia é liberado sob a forma de radiações ultravioleta, visível e, principalmente, infravermelha (calor). Estas formas de radiação constituem parte do chamado espectro eletromagnético, mostrado na Figura 1.1. As radiações eletromagnéticas ou ondas eletromagnéticas são caracterizadas pela sua velocidade de propagação, comprimento de onda e frequência de oscilação, mostradas esquematicamente na Figura 1.2.

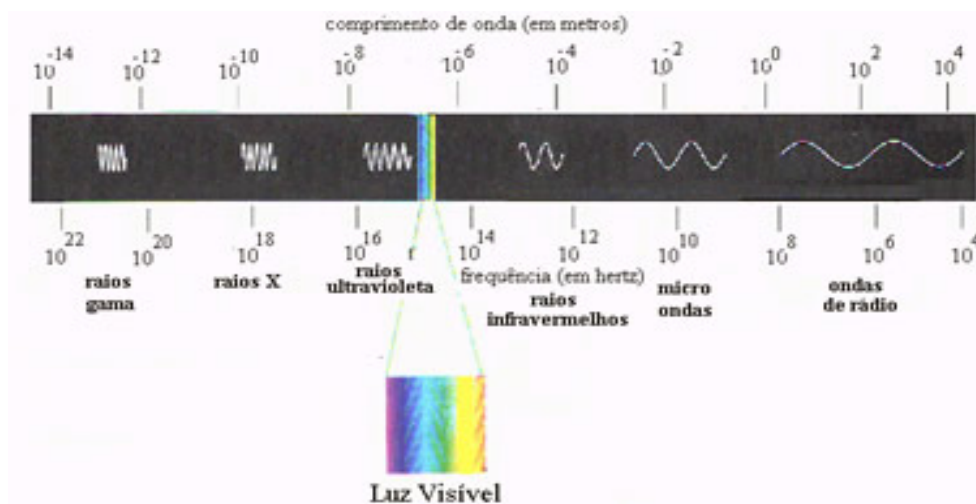


Figura 1.1 - Ondas do espectro eletromagnético (SILVA M. A.).

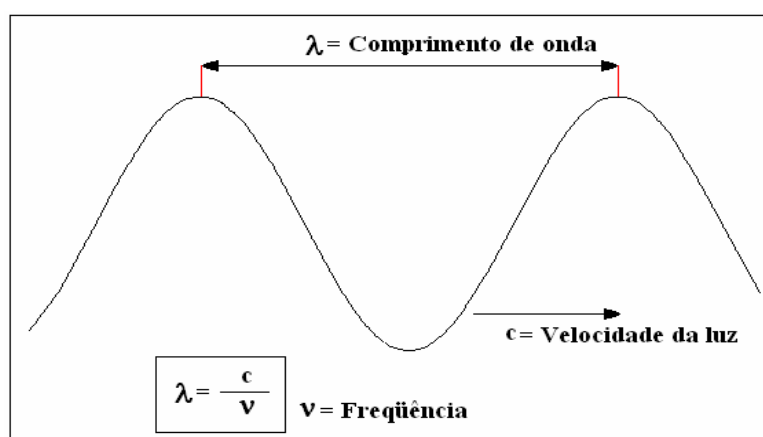


Figura 1.2 - Elementos da radiação eletromagnética

O estudo da estrutura de átomos e moléculas, apresentado em mais detalhes no Capítulo 2 deste trabalho, mostra que as emissões de radiação, para cada molécula, são de comprimentos de onda característicos, isto é, formam um espectro característico da molécula, que é a representação da intensidade da radiação emitida em função do comprimento de onda da radiação. Os espectros podem se apresentar sob três formas principais: espectro de linhas, característico de espectros atômicos, apresentando picos isolados e sem

aparente relação entre eles; espectro de bandas, que mostram grupos de linhas, formando as chamadas bandas; e espectros contínuos, em que não se observam picos, mas uma linha contínua, característica da emissão de um corpo negro.

Como mostrado na Figura 1.1, o espectro de radiações eletromagnéticas estende-se, em ordem crescente de energia, das ondas de rádio, com longos comprimentos de onda ($10^3 - 10^0$ m), até radiações de altíssima energia (raios-X e raios- γ) com comprimentos de onda muito curtos, entre 10^{-10} e 10^{-15} m. O espectro inclui também regiões de radiações com energias intermediárias, entre microondas e o ultravioleta de vácuo (ALCÂNTARA, 2002).

Cada chama possui um espectro característico. Enquanto chamas de CO apresentam forte emissão na região do azul, com um grande número de bandas sobrepostas a um largo espectro contínuo, chamas de hidrogênio possuem bandas intensas na região do ultravioleta próximo. Chamas pré-misturadas de hidrocarbonetos, por sua vez, apresentam espectros de bandas com emissões no verde, azul e ultravioleta (GAYDON, 1957). Ainda que intensas, essas regiões respondem a somente 0,4% do total emitido, ficando o restante por conta da região do infravermelho. As intensidades destas bandas estão sujeitas a variações de acordo com a composição combustível/comburente da chama. Por exemplo, chamas de hidrocarbonetos, ricas em combustível, ou seja, em que a relação combustível/comburente é maior que a relação estequiométrica, apresentam as bandas na região do verde mais intensas, enquanto que chamas pobres em combustível mostram bandas mais intensas na região do azul/ultravioleta.

O grande avanço no conhecimento da espectroscopia molecular deu-se na década entre 1920 e 1930 tornando possível uma maior associação das bandas encontradas no espectro de chamas com espécies emissoras

definidas, especialmente radicais livres como OH^* , CH^* e C_2^* , presentes nos processos de combustão. O símbolo “*” indica o estado excitado dos radicais.

Radicais livres, que são fragmentos de moléculas que participam em etapas intermediárias das reações químicas, como CH, OH, C_2 , CN, e NH são responsáveis por sistemas de bandas mais fortes, porque para esses radicais a transição ressonante de um estado eletrônico fundamental para o mais baixo dos estados excitados requer comparativamente menos energia do que bandas no visível ou no ultravioleta próximo e podem ser excitadas fortemente em temperaturas limitadas das chamas (GAYDON, 1957).

Nesse sentido, variáveis como concentração de radicais (OH, CH, C_2 , etc., nos seus respectivos estados fundamentais ou excitados), temperatura, velocidade, pressão e tamanho de partícula, entre outras, podem servir como instrumento de monitoração em sistemas onde ocorre a combustão.

Transferência de calor por radiação, convecção e condução são dependentes da temperatura. A caracterização da distribuição de temperatura em uma câmara de combustão pode indicar eventuais problemas no projeto e fornecer informações para a otimização da construção destes artefatos (HÖINGHAUS, 1994). Portanto a determinação da temperatura de uma chama pode prover informações importantes sobre a energia liberada como resultado das reações químicas que ocorrem no sistema (CHIGIER, 1991).

As espectroscopias de emissão e absorção de radiação pelos gases quentes que constituem uma chama possuem um caráter absolutamente não-intrusivo. Ambas oferecem, em particular a espectroscopia de emissão, diversas possibilidades de monitoramento de temperatura e estudo do equilíbrio dos gases reagentes, sendo que as informações espectrais podem variar desde o ultravioleta ao infravermelho (DRAKES et al, 1997; Gross et al, 1988). Grande

parte dos métodos ópticos empregados no diagnóstico de combustão requerem o uso de lasers (DOUWEI et al, 2001; BLEVINS et al, 1999; SANDROWITZ et al, 1998), como a Espectroscopia de Absorção, a Fluorescência Induzida por Laser (LIF), a Espectroscopia Raman Anti-Stokes Coerente (CARS) e outras. No entanto, dada à complexidade inerente a estas técnicas, nem sempre elas podem ser aplicadas (ZIMMER et al, 2004). Nestas situações, têm-se empregado com relativo sucesso técnicas baseadas na emissão natural das chamas (HIGGINS et al, 2001a, 2001b; KIM et al, 1998).

A emissão natural envolvendo o uso de espécies reativas, como CH^* , OH^* , C_2^* , é especialmente valiosa para estudos detalhados de processos químicos. Pellerin et al (1996) propuseram a determinação de temperatura de plasmas a partir do espectro de emissão molecular da banda de Swan do radical C_2 , que aparece na região espectral de 526,61 nm. Estes espectros já foram usados para a determinação da temperatura de plasma rotacional, por exemplo, em ar aquecido em um tubo de carbono, descarga em gases nobres e arcos de hidrocarboneto (KROEPELIN, 1962).

A banda Swan do C_2^* portanto, mesmo através de processos químicos em plasmas desconhecidos, são frequentemente usadas como termômetros para estimar a temperatura do gás na região de emissão correspondente.

A determinação de temperatura através da espectroscopia de emissão de radicais baseia-se na distribuição da população pelos diversos níveis de energia do estado eletrônico excitado desses radicais. Para cada temperatura, os níveis de energia das moléculas são preenchidos seguindo a distribuição de Boltzmann (GAYDON, 1957). Para radicais cujas constantes espectroscópicas são conhecidas, é possível calcular os espectros de emissão em função da temperatura. A intensidade de emissão para um nível de energia específico será função da ocupação do nível (que é função da temperatura) e da

concentração do radical, além das propriedades características da emissão de cada nível. A aplicação da espectroscopia de emissão nos processos de combustão exige uma análise espectral das espécies a serem estudadas, determinando quais faixas de frequência possuem as melhores linhas para análise, onde estas são mais intensas, onde ocorrem menos interferências, em que faixas de temperatura atingem valores máximos.

Ainda, experimentalmente, mesmo com equipamentos de alta resolução, em poucos casos as linhas de emissão aparecem isoladas, permitindo as medições de intensidade de modo direto. O uso de programas de simulação de espectros de emissão de moléculas auxilia na interpretação de um espectro e permite ao usuário gerar resultados confiáveis, com a análise prévia dos espectros simulados para posterior estudo em laboratório. Através da simulação, é possível somar a contribuição de todas as linhas de emissão, de acordo com a resolução do espectrômetro e com os processos de alargamento das linhas (que incluem o alargamento natural, o alargamento Doppler e o alargamento por pressão), e comparar o espectro experimental com o simulado em diversas temperaturas.

Espectros de emissão da molécula diatômica do radical C_2^* do sistema de banda Deslandres - D'Azambuja no estado singleto ($C^1\Pi_g - A^1\Pi_u$) foram calculados por um programa computacional (Wolfram Research) de maneira a inferir as temperaturas rotacional e vibracional seguindo a distribuição de Boltzmann e comparando-os com espectros experimentais (ACQUAVIVA, 2003).

Estudos realizados nos laboratórios do IEAv para a determinação de temperatura de chamas, iniciados por Carinhana (2006), utilizaram a banda Swan ($d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$) do radical C_2^* . Um programa na linguagem C++ foi desenvolvido a partir de dados obtidos da literatura, sendo disponível apenas

para a simulação da banda 0-0 da transição. As intensidades são convoluídas unicamente a partir de uma distribuição gaussiana, que por sua vez é função da temperatura e da resolução instrumental do sistema. O programa não possui interface gráfica, os espectros simulados são construídos a partir dos dados de saída ASCII gerados pelo programa (CARINHANA, 2006). Não foram encontrados na literatura corrente, programas de simulação de espectro do radical C_2^* para as várias bandas do sistema Swan com interface gráfica como acontece para outros radicais importantes na combustão, basicamente, os radicais OH^* e CH^* . (LUQUE; CROSLEY, 1999). Ainda, adquirir um programa de simulação pronto pode não ser interessante, uma vez que particularidades experimentais só podem ser levadas adequadamente em consideração se houver acesso ao código fonte do programa, para adaptações necessárias. Este projeto visa o desenvolvimento de um programa de computador similar ao utilizado por Carinhana (2006), para a simulação dos espectros de emissão da molécula diatômica do radical C_2^* . Como contribuição principal, são incluídas outras transições do radical C_2^* além do sistema Swan (transição $d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$). Como contribuição adicional, o programa disponibiliza uma interface gráfica, facilitando a comparação com os dados experimentais.

O presente trabalho está estruturado da maneira descrita a seguir. O capítulo 2 será destinado a uma breve discussão sobre os fundamentos teóricos e o formalismo matemático da espectroscopia de moléculas diatômicas. No capítulo 3 é dada uma visão do programa de simulação. O capítulo 4 discute a validação do programa de simulação. No Capítulo 5, são apresentados resultados e a discussão de uma aplicação do programa de simulação no cálculo de temperatura a partir de espectros experimentais. A conclusão do trabalho é apresentada no capítulo 6. Em seguida são apresentadas sugestões para trabalhos futuros e uma listagem das partes fundamentais do programa é mostrada em Apêndice.

2 ESPECTROSCOPIA DE MOLÉCULAS DIATÔMICAS

Quando se comparam espectros de moléculas diatômicas com espectros atômicos, observa-se a existência de diferenças fundamentais entre eles. Ambos possuem séries regulares de linhas ou bandas. Enquanto as linhas dos átomos formam séries cuja separação espectral diminui rapidamente, nas moléculas, de maneira geral, esta distância é praticamente constante. Este comportamento pode ser atribuído ao fato de que moléculas diatômicas possuem dois modos de movimentação inexistentes para átomos isolados: a rotação da molécula e a vibração de ambos os átomos ao longo do eixo da molécula (HERZBERG, 1950).

2.1 Espectros rotacionais puros

O modelo mais simples considerado na rotação de uma molécula é o que trata a mesma como sendo um rotor rígido, constituído de dois átomos de dimensões pontuais, de massas m_1 e m_2 afastados de uma distância r , que corresponde às extremidades de um bastão de massa desprezível, girando em torno de eixos que passam pelo centro de massa C e são perpendiculares a esse bastão.

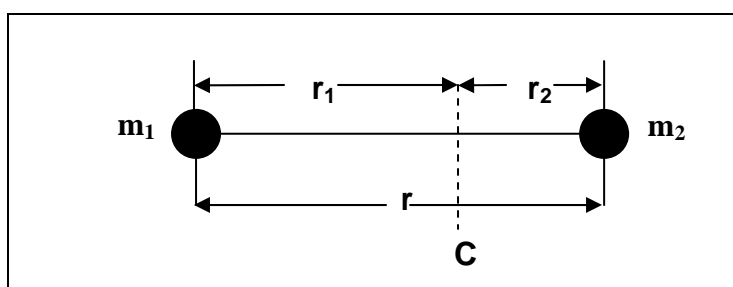


Figura 2.2 - Modelo rotor rígido de uma molécula diatômica.

Na mecânica clássica a energia de rotação (E) para esse sistema é dada pela equação:

$$E = \frac{1}{2}I\omega^2 \quad (2.1)$$

em que ω é a velocidade de rotação angular e I é o momento de inércia do sistema ao redor do eixo de rotação. O momento de inércia de um sistema de partículas com massas m_i é definido por:

$$I = \sum m_i r_i^2 \quad (2.2)$$

onde r_i é a distância até o eixo de rotação.

Para um sistema livre suspenso no espaço, o eixo de rotação passa através do centro de gravidade (centro de massa). O momento angular do sistema é dado por:

$$L = I\omega \quad (2.3)$$

Introduzindo a Equação 2.3 na Equação 2.1 a energia pode ser expressa também por:

$$E = \frac{L^2}{2I} \quad (2.4)$$

Para o modelo rotor rígido de uma molécula diatômica, o momento de inércia é dado por:

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 \quad (2.5)$$

em que

$$r_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} r \quad \text{e} \quad r_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} r, \quad (2.6)$$

são as distâncias das massas m_1 e m_2 ao centro de massa e r é a distância entre as duas massas pontuais (Figura 2.1). Substituindo a Equação 2.6 na Equação 2.5 obtemos:

$$I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r^2 \quad (2.7)$$

isto é, o momento de inércia é o mesmo de uma massa pontual de massa

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)^{-1} \quad (2.8)$$

a uma distância r do eixo de rotação; μ é chamado de massa reduzida da molécula.

A mecânica quântica prevê a existência de níveis discretos de energia em nível molecular que são os autovalores das funções de onda que descrevem o sistema. Desta forma para determinar os possíveis estados de energia de um sistema semelhante a um rotor rígido recorreremos à teoria quântica. A equação de Schrödinger (LEVINE, 1983) apropriada para este problema pode ser escrita como:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8 \pi^2 \mu}{h^2} E \psi = 0 \quad (2.9)$$

onde h é a constante de Planck e ψ é a função de onda para o sistema.

A solução da Equação 2.9 implica que a energia do sistema obedece à relação:

$$E = \frac{h^2 J(J + 1)}{8 \pi^2 \mu r^2} = \frac{h^2 J(J + 1)}{8 \pi^2 I} = \frac{\hbar^2 J(J + 1)}{2I} \quad (2.10)$$

em que h é a constante de Planck, \hbar é definido como $\hbar = h/2\pi$ e J é um parâmetro comumente denominado de número quântico rotacional que pode assumir valores inteiros positivos, 0, 1, 2, etc., dando origem a uma série de níveis de energia discretos, conforme pode ser visualizado na Figura 2.2.

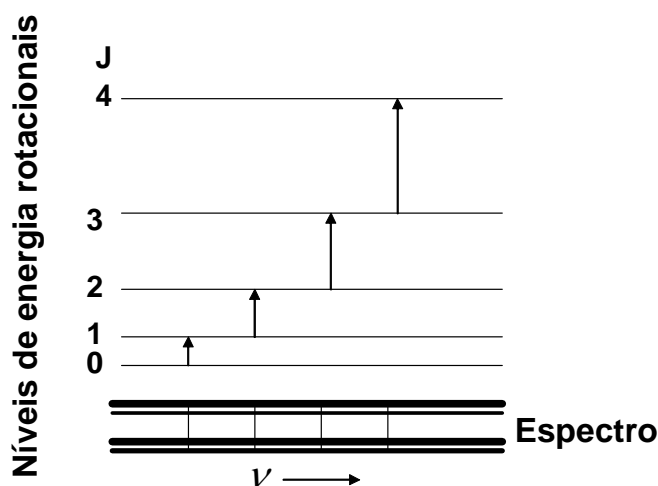


Figura 2.2- Diagrama de níveis de energia de um rotor rígido.

Ainda de acordo com a teoria quântica de um rotor rígido, a emissão de energia por parte de uma molécula ocorre como resultado da transição de um nível de energia superior (E') para um inferior (E'') do rotor rígido, e vice-versa no caso da absorção de fótons. O número de onda $\bar{\nu}$ correspondente ao quantum de energia (correspondente à diferença de energia entre os dois níveis), emitido ou absorvido é definido como:

$$\bar{\nu} = \frac{E'}{hc} - \frac{E''}{hc} \quad (2.11)$$

em que E' e E'' são as energias rotacionais no estado superior e inferior, respectivamente, e c a velocidade da luz. Neste trabalho, quantidades associadas com o estado superior de energia serão denotadas por uma linha (') e aquelas associadas com o estado inferior por duas linhas ('').

O fator E/hc é definido como sendo o termo rotacional $F(J)$, expresso em unidade de número de onda. Assim a Equação 1.10 pode ser reescrita como:

$$F(J) = \frac{E}{hc} = \frac{h}{8\pi^2 cl} J(J+1) = BJ(J+1) \quad (2.12)$$

em que a constante $B=h/8\pi^2 cl$ é denominada constante rotacional. Utilizando-se a Equação 2.11, e a partir da Equação 2.12, que expressa as transições de energia de moléculas diatômicas em termos rotacionais pode-se escrever:

$$\bar{\nu} = F(J') - F(J'') = BJ'(J'+1) - BJ''(J''+1) \quad (2.13)$$

Por se tratarem de frequências quantizadas, existe um compromisso entre os valores de J' e J'' associados a uma determinada transição. São as chamadas regras de seleção, que têm origem no cálculo dos determinantes da matriz de momento de dipolo da molécula em questão (HERZBERG, 1950). No modelo do rotor rígido, somente as transições que envolvem valores de J adjacentes são permitidas:

$$J' = J'' \pm 1 \quad (2.14)$$

isto é,

$$\Delta J = J' - J'' = \pm 1 \quad (2.15)$$

Com essa notação para o rotor rígido e lembrando que $J' > J''$, tem-se, portanto, que somente $\Delta J = 1$ necessita ser considerado. Consequentemente, para a emissão ou absorção de linhas do rotor rígido temos:

$$\begin{aligned} \bar{\nu} &= F(J'' + 1) - F(J'') = B(J'' + 1)(J'' + 2) - BJ''(J'' + 1) \quad (2.16) \\ &= 2B(J'' + 1), \end{aligned}$$

em que J'' pode assumir os valores inteiros 0, 1, 2, etc. Para futuras simplificações J substituirá J'' quando J se referir ao estado de mais baixa energia, assim:

$$\nu = 2B(J + 1); \quad J = 0, 1, 2 \dots \quad (2.17)$$

Apesar de a Equação 2.17 prever linhas equidistantes, os espectros puramente rotacionais não o são de fato, porque a ligação química entre os átomos que compõe a molécula não é rígida, como prevê o modelo. À medida que a molécula tem sua energia rotacional aumentada, com o crescimento de J , a força centrífuga faz com que a ligação se distenda ligeiramente. Esta perturbação do sistema pode ser expressa em termos matemáticos com a introdução da constante de distorção centrífuga D (HERZBERG, 1950) na Equação 2.12:

$$F(J) = \frac{E}{hc} = BJ(J+1) - DJ^2(J+1) \quad (2.18)$$

Segundo a Equação 2.18, os níveis rotacionais tornam-se mais próximos com o aumento de J . Porém, como o valor de D é muito menor do que B , este efeito pode ser desprezado na maioria dos casos.

2.2 Espectros vibracionais puros

Além do movimento de rotação, moléculas diatômicas estão sujeitas às vibrações ao longo do eixo da ligação. O modelo mais simples para descrever este movimento é o modelo de oscilador harmônico, no qual a oscilação dos átomos segue uma função senoidal ao longo do tempo.

O oscilador harmônico pode ser definido como um sistema onde a energia potencial (V) é proporcional ao quadrado da distância em relação à sua posição de equilíbrio (x). Essa dependência, portanto, pode ser descrita com uma curva de potencial parabólica, ou seja:

$$V = \frac{1}{2} k_{\text{osc}} x^2 \quad (2.19)$$

em que k_{osc} é conhecida como a constante de força do oscilador (Herzberg, 1950). Classicamente a vibração de uma molécula pode ser reduzida de dois átomos de massa m_1 e m_2 para uma vibração de uma única massa pontual de massa μ , cuja amplitude é igual à variação da distância internuclear na molécula. A frequência de oscilação ν_{osc} desse sistema é descrita por:

$$\nu_{\text{osc}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_{\text{osc}}}{\mu}} \quad (2.20)$$

Considerando que, para um rotor rígido, classicamente todas as frequências podem ocorrer, no caso do oscilador harmônico, somente uma frequência vibracional é possível, cuja intensidade é função das massas dos átomos e da constante de força do oscilador. Entretanto, a amplitude e, portanto, a energia de oscilação dessa vibração, pode assumir quaisquer valores.

Segundo a Mecânica Clássica, a vibração de dois núcleos em uma molécula diatômica corresponde à variação da distância de uma massa simples a partir de sua posição de equilíbrio (HERZBERG, 1950). Aplicando-se os operadores quânticos ao potencial parabólico admitido para o sistema clássico, Equação 2.20, este pode assumir os valores de energia discretos dados por:

$$E(v) = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k_{osc}}{\mu}} \left(v + \frac{1}{2} \right) = h \nu_{osc} \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (2.21)$$

em que o número quântico vibracional, v , pode assumir valores inteiros (0, 1, 2, etc.). Por conveniência, a energia vibracional também pode ser expressa em números de onda. Esta grandeza é conhecida por termo vibracional, $G(v)$, e é definida como $E(v) / hc$. Introduzindo este termo na Equação 2.21, tem-se que:

$$G(v) = \frac{E(v)}{hc} = \frac{\nu_{osc}}{c} \left(v + \frac{1}{2} \right) = \omega \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (2.22)$$

em que ν_{osc}/c é geralmente designado por ω que é o número de onda correspondente à frequência de vibração e é medido em cm^{-1} .

Numa particularidade do modelo oscilador harmônico, ao contrário do modelo rotor rígido, nota-se que o estado de mais baixa energia, $v = 0$, não tem $E = 0$, mas $E(0) = 1/2 h \nu_{osc}$. Isto implica dizer que mesmo nesta situação, denominada **energia de ponto zero**, o sistema permanece em vibração segundo o modelo. O espaçamento dos níveis de energia do oscilador harmônico consiste de uma série eqüidistante de níveis múltiplos de $h \nu_{osc}$ representado na Figura 2.3

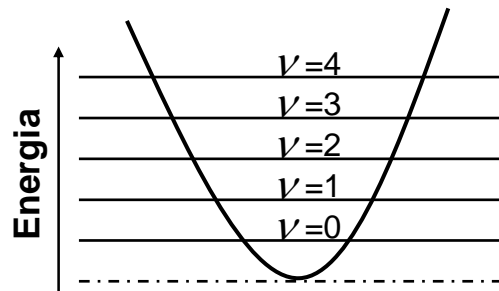


Figura 2.3 - Níveis de energia do oscilador harmônico quântico.

A emissão de radiação tem como resultado a transição do oscilador harmônico do estado mais alto de energia para o mais baixo, e o processo inverso para a absorção. O número de onda dos fótons emitidos ou absorvidos é dado por:

$$\bar{\nu} = \frac{E(v')}{hc} - \frac{E(v'')}{hc} = G(v') - G(v'') \quad (2.23)$$

em que v e v'' são os números quânticos vibracionais do estado superior e inferior, respectivamente.

Resolvendo-se a matriz do momento de dipolo, v' e v'' devem diferir de uma unidade, isto é, a regra de seleção para a transição vibracional, de modo análogo à rotacional, é dada por:

$$\Delta v = v' - v'' = \pm 1 \quad (2.24)$$

A partir da Equação 2.22, Equação 2.23 e Equação 2.24, pode-se concluir que o número de onda da radiação absorvida ou emitida é igual ao número de onda correspondente à frequência do oscilador. Este comportamento independe do valor inicial de v :

$$\bar{\nu} = \omega \left(v + 1 + \frac{1}{2} \right) - \omega \left(v + \frac{1}{2} \right) = \omega \quad (2.25)$$

Apesar de o modelo harmônico fornecer inúmeros elementos para a descrição da espectroscopia de espécies diatômicas, seu alcance é limitado a pequenos valores de oscilação do sistema ao redor do ponto de equilíbrio. A energia potencial, e portanto a força restauradora, aumenta indefinidamente com o aumento da distância a partir do ponto de equilíbrio. Porém, é evidente que quando os átomos que compoem a molécula estão a uma grande distância um do outro a força atrativa é zero e, conseqüentemente, a energia potencial passa a assumir um valor constante. Uma descrição mais acurada do potencial do sistema pode ser obtida com a introdução de pequenas correções no modelo, também conhecidos como termos anarmônicos:

$$V = \frac{1}{2} \kappa_{\text{osc}} \chi^2 + \frac{1}{6} \gamma_3 \chi^3 + \frac{1}{24} \gamma_4 \chi^4 + \dots \quad (2.26)$$

em que γ_3 e γ_4 são constantes dos termos anarmônicos de terceiro, quarto, quinto, etc. , graus do potencial V.

A partir desta nova descrição do potencial, os níveis de energia podem ser descritos como:

$$E(v) = hc \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - hc \omega_e \chi_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + hc \omega_e \gamma_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \quad (2.27)$$

ou o correspondente termo vibracional dado por:

$$G(v) = \omega_e \left[\left(v + \frac{1}{2} \right) - \chi_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \gamma_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \right] \quad (2.28)$$

em que χ_e e γ_e são chamadas de constantes de anarmonicidade, e o índice e o indicativo da situação de equilíbrio.

Devido ao efeito da anarmonicidade, as regras de seleção $\Delta v = \pm 1$ são ampliadas, de modo que Δv pode assumir qualquer valor inteiro, embora as intensidades das transições $\Delta v = \pm 2$, $\Delta v = \pm 3$, etc., sejam muito mais fracas que a da transição $\Delta v = \pm 1$. Nos espectros experimentais esta última é denominada de transição fundamental, enquanto que as demais de sobretons.

2.3 Espectros ro-vibracionais

Os modelos anteriores dizem respeito à rotação e a vibração das moléculas separadamente. Entretanto, é natural assumir que rotação e vibração podem ocorrer simultaneamente, hipótese esta confirmada pela observação experimental. Por esta razão, considerando um modelo no qual rotação e vibração ocorrem simultaneamente e, desprezando qualquer interação que possa ocorrer entre ambos os movimentos, os níveis de energia rotacional e vibracional expressos em número de onda de uma molécula diatômica podem ser descritos como uma soma simples (Equação 2.29) dos termos rotacional (Equação 2.18) e vibracional (Equação 2.28):

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

com v e J podendo tomar os valores de 0, 1, 2, etc.

A Equação 2.29 prevê a existência de uma série de níveis rotacionais para

cada nível vibracional. Tipicamente, os valores de ω e B são da ordem de 10^3 cm^{-1} e 1 cm^{-1} , respectivamente, isto é, o espaçamento entre os níveis vibracionais é cerca de 100 a 1000 vezes maior que os rotacionais.

Com respeito às transições entre os diferentes níveis de energia, quando uma molécula absorve ou emite radiação, a transição vibracional é sempre acompanhada de uma transição rotacional. A posição espectral das linhas pode ser calculada a partir da Equação 2.29, bastando serem estipulados os níveis de energia envolvidos, que por sua vez, são descritos pelas regras de seleção apresentadas anteriormente.

O correspondente diagrama de níveis de energia é mostrado na figura 2.4. Na figura, os níveis rotacionais são representados por linhas horizontais mais curtas do que as vibracionais.

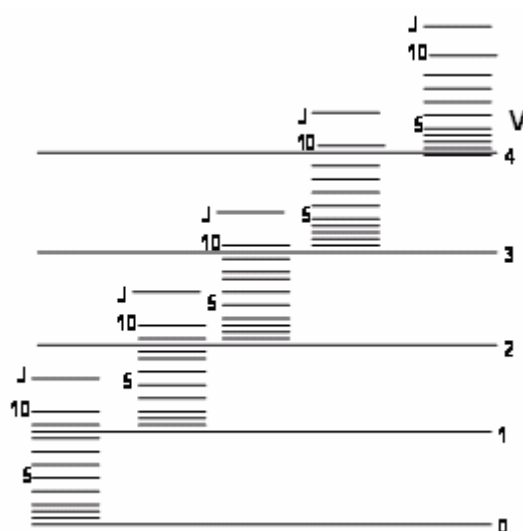


Figura 2.4 - Níveis de energia ro-vibracional. Para os cinco primeiros níveis vibracionais, alguns níveis rotacionais estão representados (linhas horizontais curtas).

Considerando-se, por exemplo, a absorção de radiação pela molécula, cujo nível de energia comporta uma transição ro-vibracional, as regras de seleção

seriam:

$$\Delta v = +1 \text{ e } \Delta J = \pm 1 \quad (2.30)$$

Para o caso $\Delta J = J' - J'' = +1$, em que J' corresponde ao nível superior e J'' ao inferior e substituindo J'' por J como na Equação 2.17, a Equação 2.29 resulta em:

$$E_{v+1, J+1} - E_{v, J} = \omega_{\text{obs}} = \omega \left(v + 1 + \frac{1}{2} \right) + \quad (2.31)$$

$$B(J+1)(J+2) - \omega \left(v + \frac{1}{2} \right) - BJ(J+1) = 2B(J+1) + \omega$$

com $J = 0, 1, 2, 3$, etc.

Analogamente, para $\Delta J = -1$

$$E_{v+1, J-1} - E_{v, J} = \omega_{\text{obs}} = \omega - 2BJ \quad (2.32)$$

com $J = 0, 1, 2, 3$, etc.

Transições em que $\Delta v > 1$ podem ocorrer para um sistema que não seja completamente harmônico (Equação 2.27). No entanto, as regras de seleção para o rotor rígido são seguidas estritamente, mesmo em sistemas que apresentem algum desvio do modelo harmônico.

A Equação 2.31 e a Equação 2.32 prevêm a existência de dois conjuntos de linhas ro-vibracionais, denominados ramos, separados por um hiato de energia centrado em ω , que corresponde à frequência vibracional pura (Equação 2.22), e cada um com espaçamento equidistante e equivalente a um múltiplo de B ,

que é da ordem de 1 cm^{-1} . A ausência da linha correspondente à ω decorre do fato de que, segundo este modelo, a transição $\Delta J = 0$ é proibida. O conjunto formado pelas transições em que $\Delta J = +1$ é denominado de ramo R, enquanto que para $\Delta J = -1$, o conjunto recebe o nome de ramo P (Figura 2.5). Cada linha dos ramos recebe a numeração correspondente ao valor de J do nível de menor energia. Uma vez que em ambos os estados vibracionais o menor nível rotacional é de $J = 0$, no ramo R a primeira linha corresponde a $J = 0$, denominada R(0), pois, $\Delta J = +1$ ($J' = 1$ e $J'' = 0$), enquanto que no ramo P a seqüência tem início com a linha P(1), com $\Delta J = -1$ ($J' = 0$ e $J'' = 1$).

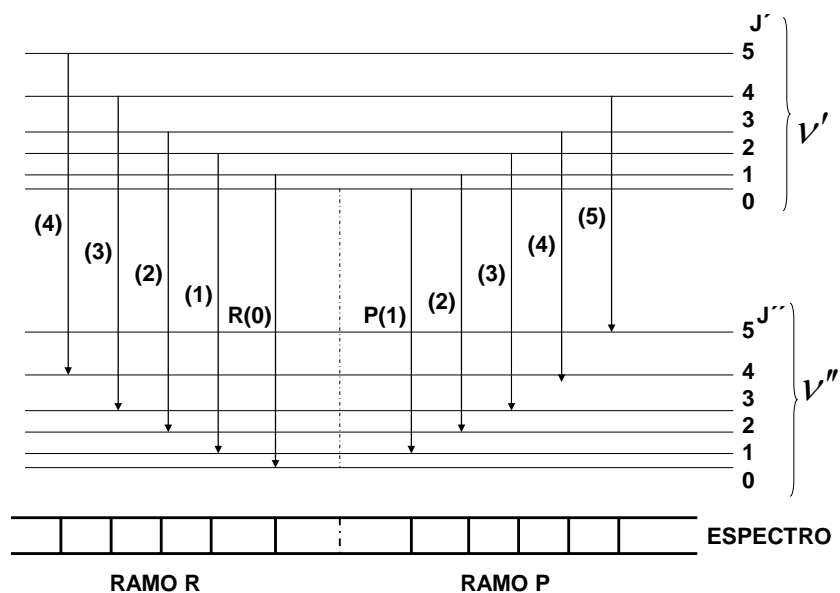


Figura 2.5 - Níveis de energia indicando a estrutura de ramos de uma banda ro-vibracional de uma molécula diatômica, segundo o modelo de oscilador harmônico.

Com respeito ao que prevê a Equação 2.16, experimentalmente verifica-se que a distância entre as linhas puramente rotacionais, dentro de um mesmo ramo, não possuem o mesmo espaçamento. Isto porque a constante rotacional da molécula depende do estado vibracional em que ela se encontra. À medida que a amplitude de vibração da molécula aumenta, por exemplo, os átomos que

formam a espécie tornam-se mais distantes, resultando na diminuição da constante rotacional B (Equação 2.12). Segundo a Equação 2.31 e a Equação 2.32, esta dependência entre B e v , conhecida como interação rotação-vibração, que dá origem ao termo B_v , faz com que o ramo P sofra um afastamento espectral das linhas ro-vibracionais com o aumento de J , ao passo que as mesmas tornam-se mais próximas para o ramo R. Também a constante de distorção centrífuga em função do estado vibracional é definida por D_v . Os níveis de energia nesse caso são descritos pela Equação:

$$\frac{E_{v,J}}{hc} = G(v) + F(J) = \omega \left(v + \frac{1}{2} \right) + B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + \dots \quad (2.33)$$

No modelo utilizado até o momento, foi admitido que o momento de inércia ao longo do eixo da molécula era nulo. Porém, as ligações entre os núcleos são formadas por elétrons, de modo que o valor do momento não é exatamente zero, embora seja muito pequeno, dado o valor da massa dos elétrons. Por considerações de ordem de simetria axial dos momentos de inércia da molécula, esse modelo é conhecido como alta simetria.

Se por um lado o momento de inércia ao longo do eixo internuclear é quase desprezível, o correspondente momento angular (Λ) é significativo, uma vez que os elétrons giram em uma velocidade muito superior aos núcleos. Um diagrama de uma molécula diatômica contendo os respectivos momentos angulares é mostrado na Figura 2.6. Classicamente, pode-se interpretar que o sistema sofre rotação ao redor de J , com a mesma frequência do rotor rígido.

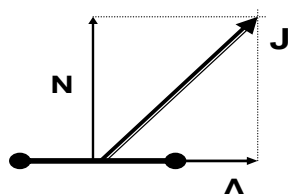


Figura 2.6 - Diagrama do vetor do momento angular total (J) e suas componentes perpendicular ao eixo da ligação (N) e ao longo do eixo (Λ).

Os níveis de energia para o modelo de alta simetria, já considerando a distorção da nuvem eletrônica (Equação 2.18) podem ser expressos pela Equação 2.34:

$$F_v(J) = B_v J(J + 1) + (A - B_v)\Lambda^2 - D_v J^2(J + 1)^2 + \dots \quad (2.34)$$

em que A é a constante rotacional relativa ao momento de inércia aos elétrons da ligação. De acordo com essa equação, portanto, os níveis rotacionais são os mesmos previstos para o rotor simples, acrescidos de um pequeno desvio de magnitude igual $(A - B_v)\Lambda^2$. Neste novo modelo, as regras de seleção para as transições rotacionais são:

Para $\Lambda = 0$ (modelo rotor rígido)

$$\Delta J = \pm 1 \quad (2.35)$$

Para $\Lambda \neq 0$

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad (2.36)$$

Da Equação 2.35 a molécula se comporta como descrito anteriormente, sendo observados dois ramos (P e R) a partir das transições ro-vibracionais. Na Equação 2.36 para $\Lambda \neq 0$, porém, há o aparecimento de uma terceira seqüência, denominado **ramo Q** ($\Delta = 0$). Uma vez que os valores da constante

rotacional B_v são muito parecidos para os dois níveis vibracionais, todas as linhas deste ramo são muito próximas umas das outras.

2.4 Espectros ro-vibrônicos

Como descrito anteriormente, da mesma forma que as transições rotacionais são acompanhadas de transições vibracionais, ambas são intrínsecas aos espectros eletrônicos de uma espécie química. As moléculas podem sofrer transições entre níveis eletrônicos, absorvendo e emitindo radiação na região do visível-ultravioleta além das transições rotacionais e vibracionais puras, localizadas respectivamente nas regiões de microondas e infravermelho.

Os estados eletrônicos de uma molécula são descritos por curvas de potencial, que representam a soma da energia (potencial e cinética) dos elétrons e o potencial de Coulomb dos núcleos. Somente na situação em que esse potencial apresentar um mínimo de energia o estado é dito estável. Caso contrário será instável, isto é, ambos os átomos repelem-se mutuamente para qualquer valor de distância internuclear (Figura 2.7).

Segundo os modelos anteriormente discutidos a energia total de uma molécula pode ser expressa, em termos de número de onda, por:

$$T = T_e + G + F \quad (2.37)$$

em que F e G são definidos, respectivamente, na Equação 2.18 e na Equação 2.28 e T_e é o termo eletrônico, isto é, o número de onda correspondente aos níveis de energia eletrônicos da molécula.

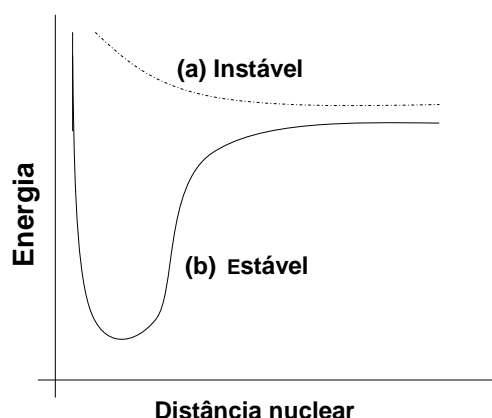


Figura 2.7 - Curva de potencial típica de uma molécula diatômica, ilustrando as situações de um estado instável (a) e estável (b).

Em um átomo, o movimento dos elétrons está sujeito a um campo de força esfericamente simétrico, originado de seu núcleo. Nesta situação, o momento angular orbital eletrônico (L) é uma constante. Entretanto, em uma molécula diatômica a simetria do sistema é reduzida devido à presença de um segundo núcleo, de maneira que apenas a componente (projeção) Λ do momento L ao longo do eixo da molécula se mantém constante durante o movimento orbital, o que justifica seu uso na caracterização do estado eletrônico. Dessa forma, de acordo com o valor de Λ (0, 1, 2, 3, etc.) o correspondente estado eletrônico é designado por uma letra grega maiúscula (Σ , Π , Δ , Φ , etc.). O valor máximo que Λ pode assumir para uma determinada molécula é o próprio valor de L .

Os desdobramentos multipletos, isto é, o aparecimento de níveis de energia separados, têm sua origem nos diferentes valores assumidos pela projeção do momento angular eletrônico total (Ω) sobre o eixo da molécula, que é dado por:

$$\Omega = |\Lambda + \Sigma| \quad (2.38)$$

onde Σ é a componente da resultante de spin eletrônico (S) ao longo do eixo da

molécula. Essa componente pode assumir os seguintes valores:

$$\Sigma = S, S - 1, S - 2, \dots, -S \quad (2.39)$$

Se $\Lambda \neq 0$, existem, portanto, $2S+1$ (multiplicidade de estados) valores possíveis para a soma $\Lambda + \Sigma$ (isto é, Ω , no caso em que $\Lambda \geq S$). A simbologia adotada para se representar um determinado estado eletrônico de uma molécula é dada pela expressão:

$$^{2S+1}\Lambda \quad (2.40)$$

Para designar o estado eletrônico fundamental, de mais baixa energia e os estados eletrônicos excitados, a notação do estado eletrônico é precedida pela letra X para o estado fundamental, A, B, C,... para o primeiro, segundo, terceiro, ... estados excitados, com a mesma multiplicidade do estado fundamental. Para os estados com multiplicidade diferente do estado fundamental os estados recebem a notação a, b, c,..., sequencialmente.

Para moléculas diatômicas homonucleares, como a molécula do radical C_2^* , existe uma denominação extra na notação.

Uma molécula diatômica homonuclear tem um centro de simetria, e as funções de onda podem ser simétricas ou anti-simétricas em relação a esse centro de simetria. A Figura 2.8 ilustra funções de onda moleculares simétricas e anti-simétricas. Elas são análogas a designações de simetria e anti-simetria para funções de onda atômicas. Funções de onda para moléculas diatômicas homonucleares são denominadas pares ou ímpares, dependendo do seu comportamento quando operadas pelo elemento de simetria do centro de inversão. Se um determinado estado eletrônico de uma molécula diatômica

homonuclear é simétrico em relação ao centro de simetria, a denominação par é aplicada, e a letra “g” é acrescentada como um subscrito à direita, na notação do termo. Se um determinado estado eletrônico é anti-simétrico em relação ao centro de simetria, a denominação ímpar é aplicada, a letra “u” é acrescentada a notação do termo.

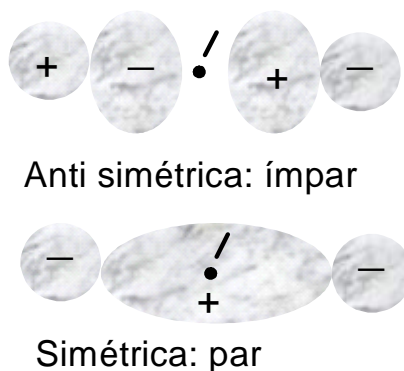


Figura 2.8 - Funções de onda para moléculas diatômicas homonucleares denominadas par ou ímpar, dependendo do seu comportamento quando operadas pelo elemento de simetria do centro de inversão.

2.5 Espectroscopia do radical C_2

Espectro de bandas é o mais comum em chamas. Isto ocorre porque uma chama não é um sistema em equilíbrio termodinâmico (GAYDON, 1957). Um sistema em equilíbrio apresenta um espectro de emissão contínuo, correspondente à emissão de um corpo negro que estivesse na mesma temperatura. Uma chama perde energia para o meio por irradiação, isto é, como uma chama possui um caminho óptico pequeno, a energia luminosa liberada por emissão não possui condições de ser reabsorvida pelo meio, o que conduziria o sistema ao estado de equilíbrio. Aliás, é justamente por ser praticamente opticamente transparente que é possível a determinação das espécies presentes em uma chama por espectroscopia.

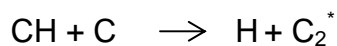
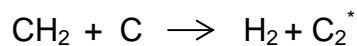
Com o desenvolvimento da espectroscopia molecular nos anos 20 e 30, descobriu-se que as bandas observadas no UV-Visível em chamas de hidrocarbonetos estavam relacionadas à presença de radicais originados das reações químicas em andamento na chama, dentre os quais se destacam as espécies C_2^* , CH^* e OH^* (DURIE, 1952; BROIDA, 1953).

A espectroscopia de emissão (quimiluminescência) é um método não intrusivo e que apresenta facilidade na interpretação de dados experimentais. Esta técnica consiste na medida da radiação emitida na reação química e através do espectro da radiação pode-se determinar propriedades do meio reacional (temperatura, concentrações, etc.), conforme descrito nos itens posteriores deste trabalho. Para a realização das medições, não há interferência no sistema, utilizando-se, geralmente, um espectrômetro externamente ao sistema em estudo.

A emissão natural envolve uso de espécies reativas, como CH^* , OH^* e C_2^* . O diagnóstico dessas espécies presentes nos processos de combustão de hidrocarbonetos é parte fundamental para o desenvolvimento de artefatos de combustão, como queimadores, câmaras, etc. e também para a compreensão destes processos, através da implementação de modelos matemáticos (BECHTEL, 1979).

O radical C_2^* aparece em uma variedade de reações químicas e numa vasta gama de objetos de estudos da astrofísica. Reações exotérmicas de hidrocarbonetos ou a irradiação destes compostos invariavelmente formam radicais C_2 como produtos intermediários, no estado fundamental ou em estado excitado que emitem radiação visível. O radical também tem sido detectado como produto do aquecimento de partículas de carbono e através da sua emissão, usado para medidas quantitativas da fração volumétrica de fuligem em chamas.

A formação do radical C_2^* na combustão de hidrocarbonetos é supposta ocorrer segundo o mecanismo de reações intermediárias:



Atualmente cerca de 17 estados eletrônicos têm sido identificados para o radical C_2^* . Os estados eletrônicos de mais baixa energia são mostrados na Figura 2.9. O sistema de bandas mais observado é o sistema de Swan $d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u$ em $\approx 19300 \text{ cm}^{-1}$ (WELTNER et al, 1989).

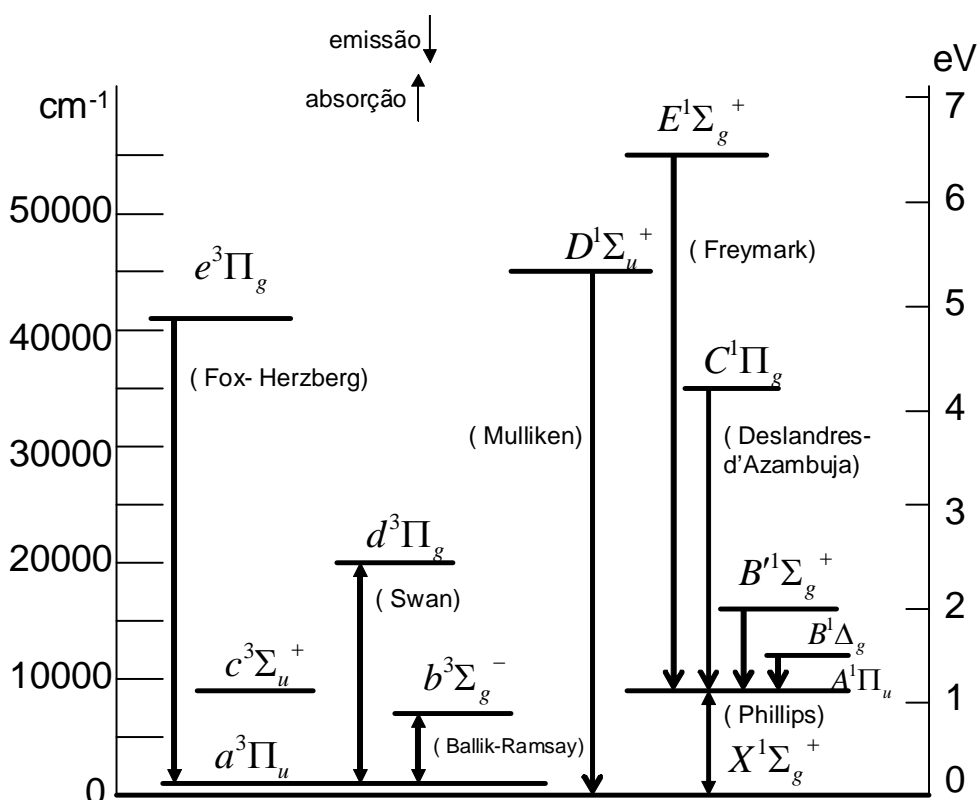


Figura 2.9 - Estados eletrônicos de mais baixa energia da molécula do C_2^* . Os índices 1 e 3 da notação dos estados eletrônicos indicam transições no singleto e tripleto respectivamente.

As bandas de Swan do C_2^* formam um sistema compacto na região verde do espectro. As bandas são degradadas para o violeta e mostram seqüências bem marcadas, por exemplo, a banda (0,0) (isto é, banda em que a transição parte do estado eletrônico superior com $v'=0$ para o estado inferior em que $v''=0$; note-se que as transições com $\Delta v=0$ não são proibidas quando das transições entre estados eletrônicos diferentes de mesma multiplicidade) tendo notável cabeça de banda em, 516,61 nm.

Além das fortes bandas de Swan, $d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u$, vários outros sistemas próprios do C_2^* são bem conhecidos em espectros de tubos de descarga, e estes todos ocorrerem fracamente nas chamas. Eles somente são visíveis usando uma larga dispersão com chamas quentes mantidas por oxigênio.

Para os estados tripletos as bandas observadas são:

- Sistema Fox-Herzberg entre 237,8 e 300 nm,
- Sistema Swan entre 435 e 686,0 nm
- Sistema Balik-Ramsey, infravermelho em torno de 1765,7 nm e comprimentos de onda longos.

Para os estados singletos as bandas observadas são:

- Sistema Freymark no ultravioleta em 214,3 nm,
- Sistema Mulliken no ultravioleta na região de 231,26 nm,
- Sistema Deslandres-D'Azambuja sistema com bandas na região de comprimentos de onda curtos entre 358 e 386 nm,
- Sistema Phillips comprimentos de onda longos na direção do infravermelho próximo em 1209.1 nm.

2.6 Banda Swan do radical C_2^*

O sistema de bandas de Swan do radical C_2^* foi descoberto em 1856 por Swan, e é centrado no verde. Fortes grupos, cada grupo consistindo de várias

cabeças de banda degradadas em direção do violeta, estendem-se no azul-verde, verde e amarelo-verde, enquanto existem grupos fracos que se estendem no laranja e azul.

As bandas de Swan do radical C_2^* mais intensas ocorrem em 473,7, 516,61 e 563,5 nm, degradadas para o violeta, correspondentes às bandas vibracionais (1,0), (0,0) e (0,1) da transição entre os níveis $d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u$ que possuem energia de 2,48 eV ($20022,5 \text{ cm}^{-1}$) e 0,09 eV ($714,24 \text{ cm}^{-1}$), respectivamente. São estados tripletos e para cada J existem três níveis rotacionais J-1, J e J+1 (denotados por i = 1, 2 e 3 respectivamente) e cada nível rotacional sofre um desdobramento. De acordo com Phillips (1968) esse desdobramento pode ser resolvido introduzindo duas constantes moleculares, uma para valores de números quânticos rotacionais, J, pares e outra para números quânticos rotacionais, J, ímpares (ver Tabelas 2.1 e 2.2).

Tabela 2.1 - Constantes vibracionais do radical C_2^* (Pellerin et al, 1996).

Constantes	Unidades	$d^3\Pi_g$	$a^3\Pi_u$
T	(cm^{-1})	20022,5	714,24
ω	(cm^{-1})	1788,22	1641,35
$X\omega$	(cm^{-1})	16,44	11,67
$\gamma\omega$	(cm^{-1})	-0,5067	
B	(cm^{-1})	1,7527	1,6324
D	(cm^{-1})		6,44 E-7
α	(cm^{-1})	0,01608	0,01661
γ	(cm^{-1})	-0,00127	
r	(Å)	1,266	1,3119

Tabela 2.2 - Constantes rotacionais do radical C_2^* (Phillips, 1968).

$d^3\Pi_g$	B_v (cm^{-1})		D_v (cm^{-1})	
v'	J par	J ímpar	J par	J ímpar
0	1,74557	1,74544	6,85	6,856
1	1,72535	1,72511	6,989	6,992
2	1,7043	1,7043	7,3	7,3
3	1,68145	1,68145	7,576	7,576
4	1,66119	1,6609	6,795	6,595
$Y_1 = 127,29 \quad Y_2 = 97,32 \quad Y = -9,399854$				
$a^3\Pi_u$	B_v (cm^{-1})		D_v (cm^{-1})	
v''	J par	J ímpar	J par	J ímpar
0	1,6237	1,6237	6,4	6,4
1	1,60715	1,60715	6,42	6,42
2	1,59043	1,59043	6,43	6,43
3	1,57362	1,57362	6,43	6,43
4	1,557	1,557	6,54	6,54
$a^3\Pi_u$	Y_1		Y_2	
v''	J par	J ímpar	J par	J ímpar
0	158,6981	156,8223	124,7987	123,1407
1	161,2349	159,4936	127,0113	125,412
2	163,6433	161,6933	129,1189	127,4094
3	166,0543	164,1714	131,1238	129,5753
4	168,2237	166,3201	133,1	131,4527
Y				
	J par	J ímpar		
Y	-10,7072	-10,6346		

Segundo Pellerin (1996), as fórmulas para os níveis de energia de um tripleto são dados por:

$$F_{v_1}(J) \approx B_v \left(J(J+1) - [Y_1 + 4J(J+1)]^{\frac{1}{2}} - \frac{2Y_2 - 2J(J+1)}{3Y_1 + 4J(J+1)} \right) - D_v \left(J - \frac{1}{2} \right)^4 \quad (J \geq 0) \quad (2.41)$$

$$F_{v_2}(J) \approx B_v \left(J(J+1) + \frac{4Y_2 - 2J(J+1)}{3Y_1 + 4J(J+1)} \right) - D_v \left(J + \frac{1}{2} \right)^4 \quad (J \geq 1) \quad (2.42)$$

$$F_{v_3}(J) \approx B_v \left(J(J+1) + [Y_1 + 4J(J+1)]^{\frac{1}{2}} - \frac{2Y_2 - 2J(J+1)}{3Y_1 + 4J(J+1)} \right) - D_v \left(J + \frac{3}{2} \right)^4 \quad (J \geq 2) \quad (2.43)$$

em que:

$$\begin{aligned} Y &= A/B_v & \Lambda &= 1 \\ Y_1 &= \Lambda^2 Y(Y-4) + \frac{4}{3} \\ Y_2 &= \Lambda^2 Y(Y-1) + \frac{4}{9} \end{aligned} \quad (2.44)$$

e a correção do efeito de distorção centrífuga é dada por:

$$\begin{aligned} H_{v_1}^c(J) &= -D_v \left(J - \frac{1}{2} \right)^4 \\ H_{v_2}^c(J) &= -D_v \left(J + \frac{1}{2} \right)^4 \\ H_{v_3}^c(J) &= -D_v \left(J + \frac{3}{2} \right)^4 \end{aligned} \quad (2.45)$$

Seguindo o mesmo procedimento adotado em itens anteriores, as posições das linhas espectrais (σ) podem ser calculadas a partir da Equação 2.37, através da subtração do termo de energia correspondente ao estado superior do inferior (Equação 2.46):

$$\sigma = T' - T'' = (T'_e - T''_e) + (G' - G'') + (F' - F'') \quad (2.46)$$

Para uma dada transição eletrônica, $\sigma_e = T'_e - T''_e$ (ver Tabela 2.2) é uma constante, de modo que o espectro final possui uma forma similar ao espectro ro-vibracional. De fato, desconsiderando-se as estruturas rotacionais ($F' - F'' \ll G' - G''$), as linhas espectrais serão dadas por:

$$\sigma = \sigma_0 \approx \sigma_e + \omega'_e \left(\nu' + \frac{1}{2} \right) - \omega'_e x'_e \left(\nu' + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega'_e \gamma'_e \left(\nu' + \frac{1}{2} \right)^3 - \quad (2.47)$$

$$\left[\omega''_e \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right) - \omega''_e x''_e \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega''_e \gamma''_e \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right)^3 \right]$$

A Equação 2.47 descreve todas as transições possíveis entre os diferentes níveis vibracionais de um determinado par de estados eletrônicos. Não há quaisquer impedimentos para as regras de seleção relativas a tais transições, sendo que o valor de ν pode assumir valores de 0, 1, 2, etc. Portanto, a partir dessa equação é previsto um grande número de linhas vibracionais, conhecidas como progressões. Estas podem possuir em comum o mesmo valor de ν' (estado superior), como por exemplo, as transições 0-0, 0-1, 0-2, etc., ou ainda o mesmo nível vibracional inferior (ν''), como 0,0, 1,0, 2,0, etc. Também são possíveis as sequências nas quais o valor de $\Delta\nu$ é constante (0, +1, +2, +3, etc.). Considerando novamente a Equação 2.46, o espectro rotacional pertencente a uma determinada transição vibracional específica pode ser descrito como:

$$\sigma = \sigma_0 + F'_v(J') - F''_v(J'') \quad (2.48)$$

em que σ_0 é denominada origem da banda, ou linha zero.

O mesmo raciocínio anterior pode ser aplicado às transições rotacionais, isto é, é possível determinar-se a contribuição rotacional dentro de uma determinada transição vibracional, que por sua vez pertence a uma transição eletrônica. Neste caso, a mesma estrutura de ramos descritos anteriormente é obtida.

Segundo as regras de seleção, as posições espectrais das linhas são dadas por:

$$\begin{aligned} P_i(J) &= \sigma_0 + F'_{vi}(J-1) - F''_{vi}(J) \\ Q_i(J) &= \sigma_0 + F'_{vi}(J) - F''_{vi}(J) \quad (i = 1, 2 \text{ e } 3) \\ R_i(J) &= \sigma_0 + F'_{vi}(J+1) - F''_{vi}(J) \end{aligned} \quad (2.49)$$

para os ramos principais e

$$\begin{aligned} P_{ij}(J) &= \sigma_0 + F'_{vi}(J-1) - F''_{vj}(J) \\ Q_{ij}(J) &= \sigma_0 + F'_{vi}(J) - F''_{vj}(J) \quad (i, j = 1, 2, 3; i \neq j) \\ R_{ij}(J) &= \sigma_0 + F'_{vi}(J+1) - F''_{vj}(J) \end{aligned} \quad (2.50)$$

para os ramos secundários. Nessas expressões J é o número quântico rotacional de mais baixa energia.

Além desses ramos, existem outros de menor intensidade, denominados ramos satélites, como o ramo S ($\Delta J = +2$) e ramo O ($\Delta J = -2$).

2.7 Intensidade das linhas/ Distribuição de populações

A intensidade de emissão de uma linha espectral (I_{em}^{nm}) é definida como sendo a energia emitida por uma molécula durante o período de um segundo, considerando uma transição entre dois estados n e m . Se existirem N_n moléculas no estado inicial e se A_{nm} é a fração de moléculas no estado inicial envolvidos por segundo na transição para o estado m , pode-se expressar essa intensidade segundo a Equação:

$$I_{em}^{nm} = N_n hc \sigma_{nm} A_{nm} \quad (2.51)$$

em que $hc\sigma_{nm}$ é a energia de cada quantum de luz de número de onda σ_{nm} emitido na transição. A_{nm} representa a probabilidade de transição de Einstein para a emissão espontânea, que de acordo com a mecânica quântica, está relacionada com a matriz de momento de dipolo, em que R^{nm} são os elementos pertencentes à matriz (Equação 2.52). Os componentes desta última estão essencialmente ligados às funções de onda que descrevem os estados eletrônicos inicial e final (ψ_e) (GAYDON, 1957).

$$A_{nm} = \frac{64\pi^4 \sigma_{nm}^3}{3h} |R^{nm}|^2 \quad (2.52)$$

Desta maneira a intensidade da emissão de linha é dada por:

$$I_{em.}^{nm} \propto \sigma_{nm}^4 |R_{nm}|^2 \quad (2.53)$$

A intensidade das linhas vibrônicas podem ser estimadas com base no **Princípio de Franck-Condon**. Segundo este princípio, as transições feitas pelos elétrons são muito mais rápidas que o período de vibração de uma molécula, de modo que a transição eletrônica pode ser descrita segundo uma

linha vertical dentro de um diagrama de energia. Desta forma, a intensidade da linha é função da sobreposição das funções de onda dos dois estados vibracionais (ψ_v) (Figura 2.9). A Equação 2.54 mostra a intensidade de emissão (I_{em}).

$$I_{em}^{v'v''} = \frac{64}{3} \pi^4 c N_v \sigma^4 \bar{R}_e^2 \left[\int \psi_{v'}' \psi_{v''}'' dr \right]^2 \quad (2.54)$$

em que N_v é o número de moléculas no estado vibracional superior e \bar{R}_e é o valor médio do momento de transição eletrônica com respeito à distância internuclear.

Vale evidenciar ainda que o quadrado do momento de transição elétrico (R_e) é proporcional à probabilidade de transição eletrônica.

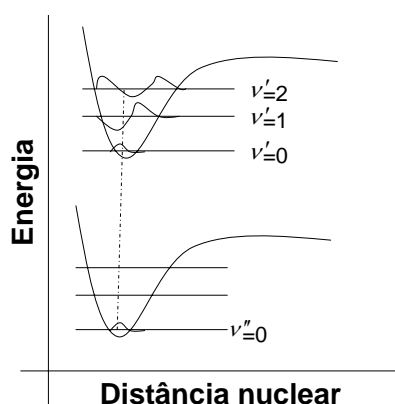


Figura 2.10 - Representação da transição vertical prevista pela aproximação de Franck-Condon.

A Figura 2.9 mostra um exemplo de sobreposição das funções de onda dos estados vibracionais participantes da transição, indicando que a transição (1,0) (no caso de emissão) corresponderá à linha espectral mais intensa, quando comparada às demais (0,0) e (2,0), pois é nela que se verifica a maior

sobreposição de ψ'_v e ψ'' .

Inserindo-se funções de onda vibracionais convenientemente normalizadas na Equação 2.54, pode-se escrever que:

$$\sum_{v''} \frac{I_{em}^{v'v''}}{\sigma^4} \propto N_{v'} \quad (2.55)$$

O termo de intensidade de emissão dividido pela frequência à quarta potência é conhecido por força de banda. Portanto, a somatória das forças de banda de todas as bandas de um mesmo nível vibracional superior é proporcional ao número de moléculas deste nível.

Segundo a lei de distribuição de Boltzmann, o número de moléculas dN_E que possuem uma determinada energia vibracional (E) entre E e $E + dE$ é dada por um função do tipo $e^{-E/kT}$, onde k é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta. A Figura 2.11 expressa esta distribuição.

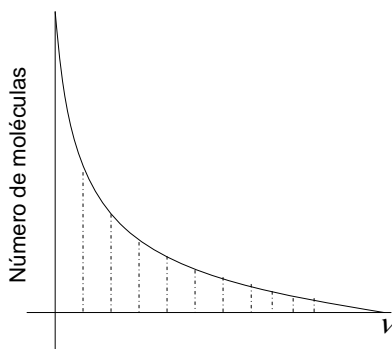


Figura 2.11 - Distribuição térmica nos níveis vibracionais segundo a função de Boltzmann.

A Equação 2.55 é válida se o valor de R_e é constante para todas as transições

em questão. Se esta condição for preenchida, a somatória pode ser utilizada para se determinar a temperatura do sistema responsável pela emissão.

Desde que no equilíbrio térmico a população N_v do estado inicial (superior, no caso da emissão) é proporcional a $e^{-G_0(v)hc / kT}$, tem-se que:

$$\ln \sum_{v''} \frac{I_{em.}^{v'0''}}{\sigma^4} = C_1 - \frac{G'(v')hc}{kT} \quad (2.56)$$

Portanto, traçando-se o gráfico do logaritmo das somas das forças de banda, medidas a partir das progressões v' ou v'' , pelos valores do termo vibracional $G(v)$, obtém-se uma linha reta cujo coeficiente angular fornece o valor de temperatura vibracional.

De modo diferente aos níveis vibracionais, a distribuição térmica nos níveis rotacionais de uma molécula não segue uma distribuição de Boltzmann simples, expressa pelo fator $e^{-E / kT}$. Deve-se levar em consideração o peso estatístico da ocorrência dos níveis. De acordo com a mecânica quântica, (GAYDON, 1957) cada estado de um sistema com momento angular total J consiste de $2J+1$ níveis, que são coincidentes na ausência de um campo externo, isto é, constituem-se estados degenerados. Desta forma, o número de moléculas N_J em um nível rotacional J do menor estado vibracional a uma temperatura T será proporcional a:

$$(2J + 1)e^{-F(J)hc / kT} \quad (2.57)$$

Para a maioria dos casos pode-se considerar o modelo do rotor rígido ($\Lambda=0$), descrito na Equação 2.12:

$$N_J \propto (2J + 1)e^{-BJ(J+1)hc / kT} \quad (2.58)$$

Dado que o fator $(2J+1)$ aumenta de modo linear com J , é esperado um crescimento do número de moléculas nos primeiros níveis rotacionais até atingir-se um máximo, a partir de onde o fator exponencial assume maior importância, resultando na diminuição da população (Figura 2.12).

A constante de proporcionalidade da Equação 2.57 é dada pela divisão do número total de moléculas (N) pela função de partição rotacional Q_R , que pode ser aproximada, para a maioria dos casos, a uma integral cuja solução é $\frac{kT}{hcB}$.

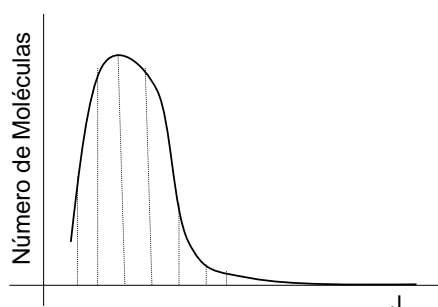


Figura 2.12 - Distribuição térmica nos níveis rotacionais segundo a Equação 2.58.

Em uma banda ro-vibracional, a variação da intensidade das linhas em função de J é dada essencialmente pela distribuição rotacional, assumindo-se para tanto que a probabilidade de transição é igual para todas as linhas pertencentes à banda. Na verdade, para $\Lambda=0$ há uma pequena dependência dessa probabilidade em função de J , que pode ser descrita, em uma aproximação razoável, substituindo-se o termo $(2J+1)$ na Equação 2.58 por $(J'+J''+1)$, isto é, um valor médio entre os valores de J para os estados superiores e inferiores. Levando-se em consideração a dependência de ν (Equação 2.55), as intensidades das linhas rotacionais ou ro-vibracionais são dadas por:

$$I_{em.} = \frac{C_{em.} \sigma^4}{Q_r} (J' + J'' + 1) e^{\frac{-B'J'(J'+1)hc}{kT}} \quad (2.59)$$

em que $C_{em.}$ é uma constante de emissão que depende da variação do momento de dipolo e do número de moléculas no nível vibracional inicial. Para uma dada banda ro-vibracional e uma temperatura T do sistema, o fator $\frac{C_{em.} \sigma^4}{Q_r}$ é praticamente constante.

Segundo a Equação 2.50 e a Equação 251 a Equação 2.58 pode ser reescrita como:

$$I_{em.} = \frac{64 \pi^4 \sigma^4 cN}{3Q_r} (\sum |R_{n_i m_k}|^2) e^{\frac{-B'J'(J'+1)hc}{kT}} = \frac{2C_{em.} \sigma^4}{Q_r} S_J e^{\frac{-B'J'(J'+1)hc}{kT}} \quad (2.60)$$

em que S_J é a força de linha, que é a parte de $\sum |R_{n_i m_k}|^2$ que depende de J .

Para o modelo de alta simetria, isto é, $\Lambda \neq 0$, a força de linha é expressa pelos fatores de Hönl-London, cujas fórmulas (KOVACS, 1966) representam a distribuição de intensidade ao longo da banda, desconsiderando, no entanto, possíveis interações rotacionais-eletrônicas. Analogamente às bandas vibracionais, portanto, pode-se determinar a temperatura rotacional de um sistema a partir da inclinação do gráfico do logaritmo das intensidades de emissão de um mesmo ramo ro-vibracional em função do termo rotacional.

No capítulo seguinte é apresentado um programa computacional em linguagem C++ com interface gráfica usando as equações descritas neste capítulo com o objetivo de simular o espectro da molécula C_2^* sob condições diferentes de temperatura, para se comparar com dados experimentais.

3 DESENVOLVIMENTO DO PROGRAMA DE SIMULAÇÃO

3.1 O procedimento de simulação

Neste capítulo será descrito um programa desenvolvido em linguagem C++, para simular o espectro do radical C_2^* . O programa possui uma interface gráfica para a entrada e saída dos dados, em ambiente Windows, e ferramentas para visualização do espectro teórico, levando em conta a resolução espectral do aparato experimental. Também foram incluídas ferramentas para a filtragem dos dados, permitindo identificar a contribuição de cada banda na formação do espectro, assim como a contribuição dos ramos P, Q e R isoladamente.

A vantagem na utilização de linguagens de programação como o C++ está na interface visual com o usuário. Isso permite desenvolver programas de alta complexidade mantendo uma estrutura relativamente simples, pois a maioria dos métodos e atributos se mantém associada a componentes individuais, que podem ser diretamente acessados no ambiente de desenvolvimento.

Escolhido o ambiente, iniciou-se o processo de desenvolvimento do código do programa. Estabeleceu-se então a estrutura de funcionamento representada na Figura 3.1. Nesta estrutura pode-se ver o funcionamento do programa: o usuário fornece os dados de entrada: intervalo de comprimento de onda da simulação (inicial e final), resolução e temperatura. A partir daí o programa acessa as constantes rotacionais e vibracionais, calcula os níveis de energia do estado eletrônico superior e inferior (Equações 2.37, 2.38 e 2.39). Com os resultados obtidos, calcula a posição inicial das bandas, σ_0 (Equação 2.40), e em seguida, a partir das regras de seleção (Equações 2.35 e 2.36), as linhas (posições espectrais, ramos P, Q e R, Equações 2.45 e 2.46) são calculadas. As forças de linha, termo S_J da Equação 2.59, são obtidas pelas fórmulas de Kovacs (1966). Seu cálculo independe dos resultados das linhas, porém para

cada linha existe uma força de linha correspondente relacionada ao número quântico rotacional J. A seguir, com os resultados das linhas e suas respectivas forças, a intensidade é calculada pela Equação 2.59. Com o resultado, o programa normaliza para 1000 a contribuição das intensidades a partir do pico de maior intensidade entre as bandas e realiza a simulação dos espectros de emissão.

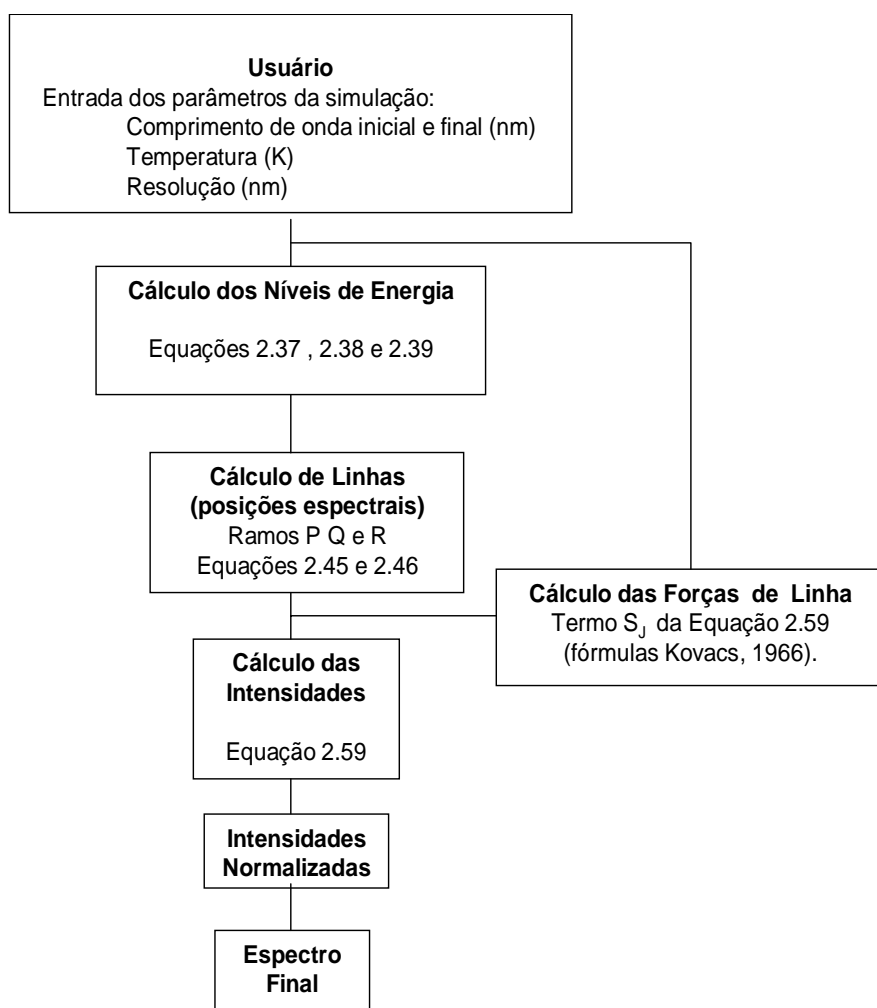


Figura 3.1 - Estrutura de funcionamento do programa.

3.2 Efeito do alargamento de linha nos espectros simulados

Através da simulação, é possível somar a contribuição de todas as linhas de emissão, levando-se em conta a resolução do instrumento utilizado para as medidas dos espectros e os processos de alargamento das linhas (apresentados a seguir), e comparar o espectro experimental com o simulado em diversas temperaturas.

As linhas de absorção ou emissão de radiação exibem uma largura finita, resultante de vários mecanismos de alargamento. Os fatores principais de alargamento são:

- Alargamento natural: resultado do tempo de vida finito das moléculas/átomos no estado excitado (Princípio de Heisenberg);
- Alargamento por pressão: as colisões entre as moléculas limita o intervalo de tempo que a molécula ou átomo teria para emitir naturalmente;
- Alargamento Doppler: o movimento translacional ao acaso das moléculas causa o alargamento por efeito Doppler (como no som);
- Alargamento instrumental: resolução do equipamento.

Estudos realizados nos laboratórios do IEAv utilizando a determinação de temperatura de chamas através do radical C_2^* foram iniciados por Carinhana (2006). Um programa foi desenvolvido a partir de dados obtidos da literatura, sendo disponível apenas para a simulação da banda 0-0 da Transição ($d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$). As intensidades são convoluídas unicamente a partir de uma distribuição gaussiana, que por sua vez é função da temperatura e da resolução instrumental do sistema. O programa não possui interface gráfica, os espectros simulados são construídos a partir dos dados de saída ASCII gerados pelo programa (CARINHANA, 2006).

No presente trabalho o alargamento devido à resolução instrumental é também calculado a partir de uma distribuição gaussiana (f_G):

$$f_G(\lambda - \lambda_0) = I(\lambda) \cdot \exp\left[-4 \ln(2) \left(\frac{\lambda - \lambda_0}{\text{Res}}\right)^2\right] \quad (3.1)$$

em que λ é o comprimento de onda em nm, λ_0 é o comprimento de onda em nm da linha sem o alargamento (valor central) e Res é a resolução instrumental.

A resolução espectral de um instrumento pode ser definida como a largura a meia altura (ou meia largura a meia altura) de uma linha isolada, de largura natural infinitesimal, obtida com o equipamento (Chalmers et al, 2002). Largura a meia altura, algumas vezes referida como FWHM (do inglês “full width at half maximum”) é um parâmetro de uma curva ou função referente ao seu “alargamento”; tal largura é a diferença entre dois valores da variável independente nas quais a função atinge a metade de seu valor máximo:

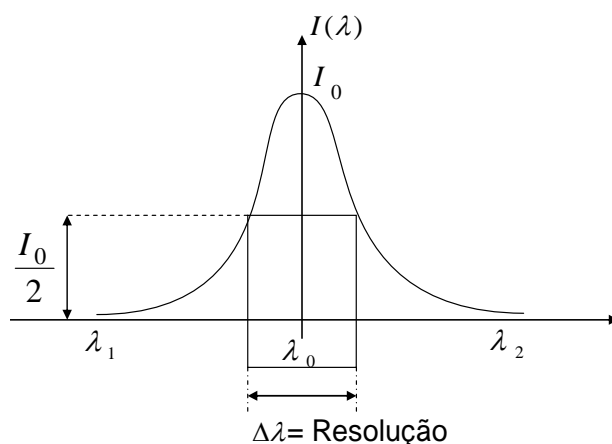


Figura 3.2 - Obtenção da largura a meia altura de uma linha de emissão.

O espectro simulado, a exemplo do espectro experimental, apresenta um passo de tamanho constante. Se um espectro experimental tiver sido definido, o número de passos do espectro simulado é admitido igual ao espectro experimental. Para acumular a contribuição de cada linha calculada, conforme procedimento apresentado no capítulo 2, em um ponto do espectro simulado, selecionam-se todas as linhas que distam até $5 * \text{FWHM}$ do ponto do espectro e a contribuição para a intensidade do espectro simulado é dada pela Equação 2.1.

3.3 Interface do programa

O programa de simulação permite simular os espectros da molécula diatômica do C_2^* , possibilitando ao usuário alterar os parâmetros de temperatura, comprimento de onda inicial e final de interesse e resolução instrumental. O programa fornece o espectro simulado, na forma gráfica, permitindo ainda localizar as coordenadas dos picos de intensidade do espectro de emissão, filtrar regiões de interesse por bandas, ramos ou os dois simultaneamente. Apresenta, também, a opção pela visualização da intensidade com e sem efeito da resolução, e transfere os resultados para um arquivo de dados de texto, em formato ASCII. A Figura 3.3 apresenta a interface do programa em sua versão final e as opções de operação.

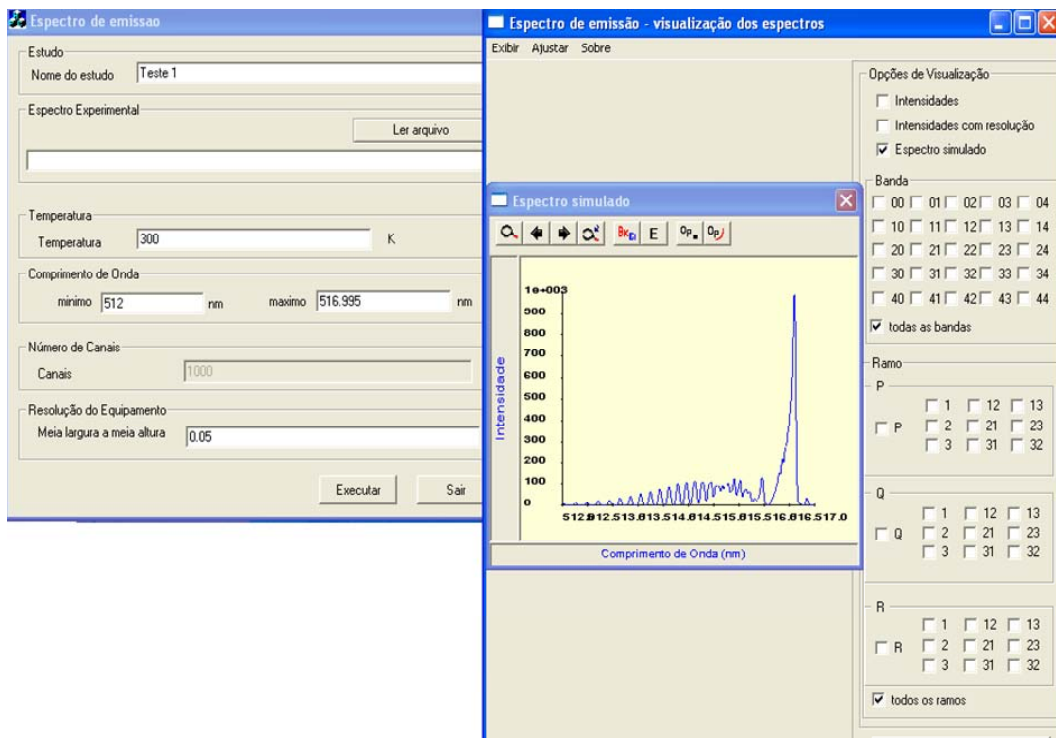


Figura 3.3 - Interface do programa de simulação.

A seguir, são listadas as opções e os comandos básicos do programa.

3.4 Dados de entrada

Para executar uma simulação, o usuário deve fornecer, como dados de entrada: o nome do estudo, o comprimento de onda inicial e final (nm) e a resolução instrumental (nm). O nome do estudo, juntamente com os valores fornecidos de temperatura e resolução são utilizados para compor o nome de todos os arquivos de saída do programa, criando uma identidade para o estudo. É possível executar simulações utilizando arquivos localizados em diretórios externos ao diretório principal do programa (Figura 3.4). A escolha e abertura de um espectro experimental da base de dados torna inativa a opção de entrada para os dados de comprimento de onda inicial e final, pois o espectro simulado terá o mesmo intervalo de comprimento de onda do espectro

experimental, e assim o número de pontos do espectro experimental e simulado serão iguais. O programa automaticamente atribui para o nome do estudo o mesmo nome do arquivo do espectro lido, mas o usuário pode alterar esse nome se o desejar.

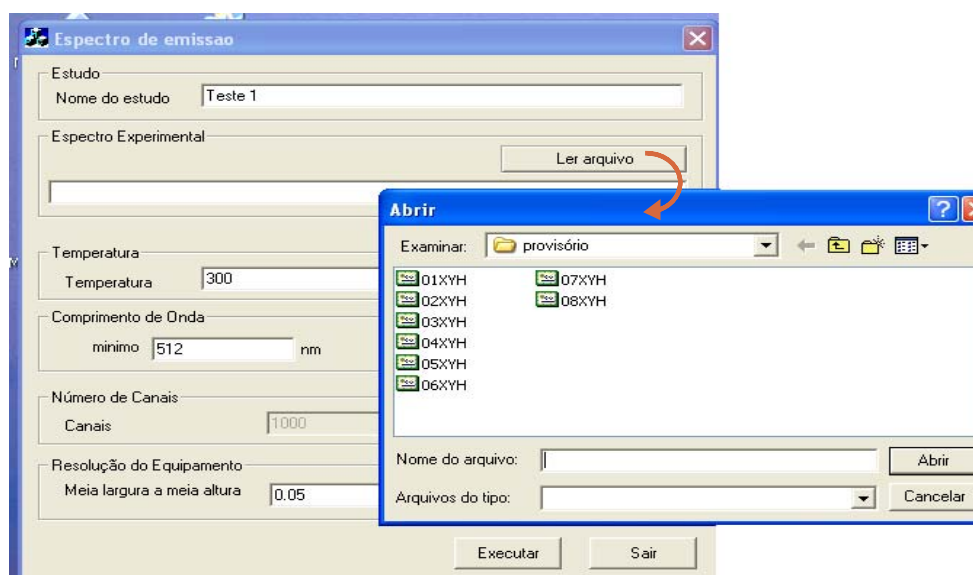


Figura 3.4 - Escolha e abertura de arquivos de dados

3.5 Mostrar espectros

O programa conta com algumas opções de visualização dos espectros. As janelas dos espectros são móveis para a disposição de interesse do usuário. Simulado o espectro, o usuário pode optar por visualizar a contribuição da intensidade do espectro simulado sem o efeito da resolução clicando no ícone intensidade que se localiza do lado direito do espectro simulado na barra de opções de visualização. Clicando nesta opção, o programa mostrará a intensidade de todas as linhas, das linhas na região de interesse (simulada pelo usuário) ambas sem o efeito da resolução. O usuário poderá também escolher uma banda específica do radical C_2^* para ser analisada ou ainda escolher as contribuições dos ramos P, Q e R, ou ambos simultaneamente. A Figura 3.5 mostra um espectro simulado com a opção intensidade e também o ramo P selecionado onde o efeito das descrições acima pode ser visualizado. A

Figura 3.6 mostra o mesmo espectro simulado na Figura 3.5, porém com a opção intensidade com resolução selecionada, o programa mostra as intensidades de todas as linhas com resolução em duas janelas, uma com intensidade normalizada e outra não. Além dessas duas janelas mostra também a intensidade do espectro final (região simulada pelo usuário) normalizada com resolução e a intensidade do espectro filtrado por banda e ou ramo (Figura 2.6).

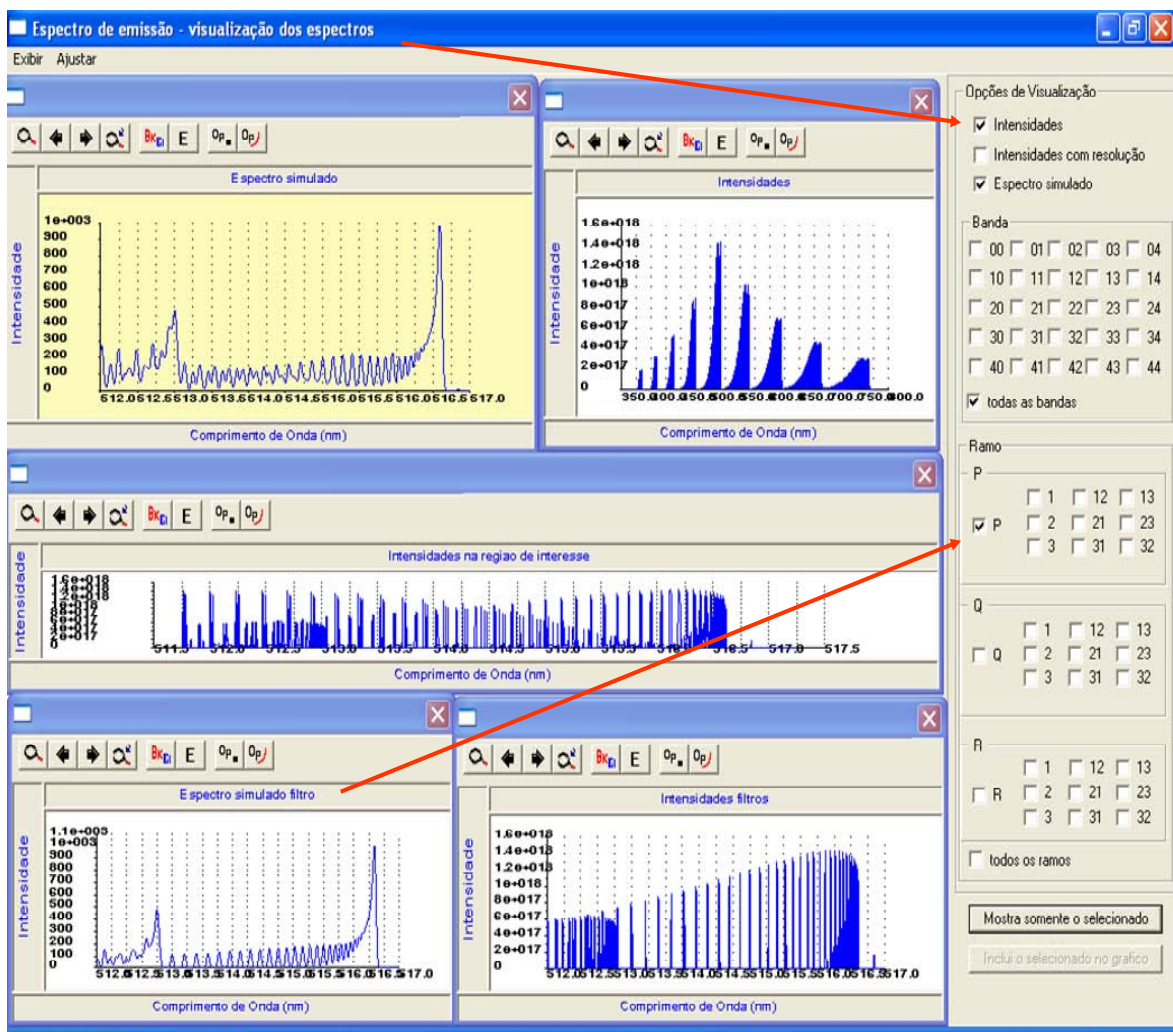


Figura 3.5 - Contribuição das intensidades das linhas sem o efeito da resolução. No espectro total, na área de interesse (escolhido pelo usuário) e também no espectro filtrado (ramo P).

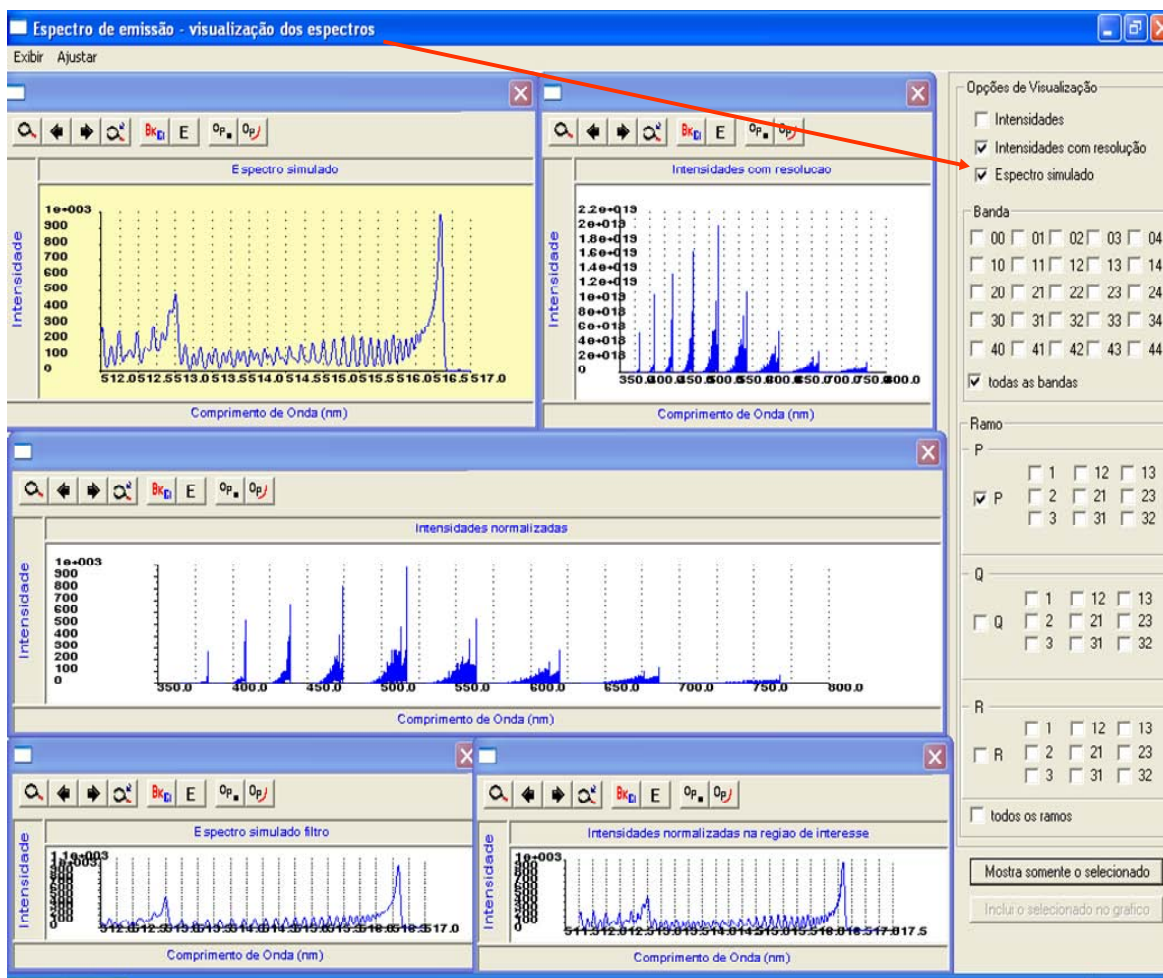


Figura 3.6 - Contribuição das intensidades das linhas com o efeito da resolução. No espectro total, na área de interesse (escolhida pelo usuário) e também no espectro filtrado por bandas e ou ramos.

3.6 Mostrar ou ocultar linhas de grade e pontos da curva

Clicando no ícone indicado na barra de ferramenta do programa (Figura 3.7), abre-se uma janela que possibilita ao usuário alterar algumas propriedades da curva. Esta função mostra ou oculta as linhas de grade e pontos da curva. Deste modo, torna-se mais fácil, para o usuário, fazer a comparação entre os picos exibidos. A Figura 3.7 mostra o resultado desta função.

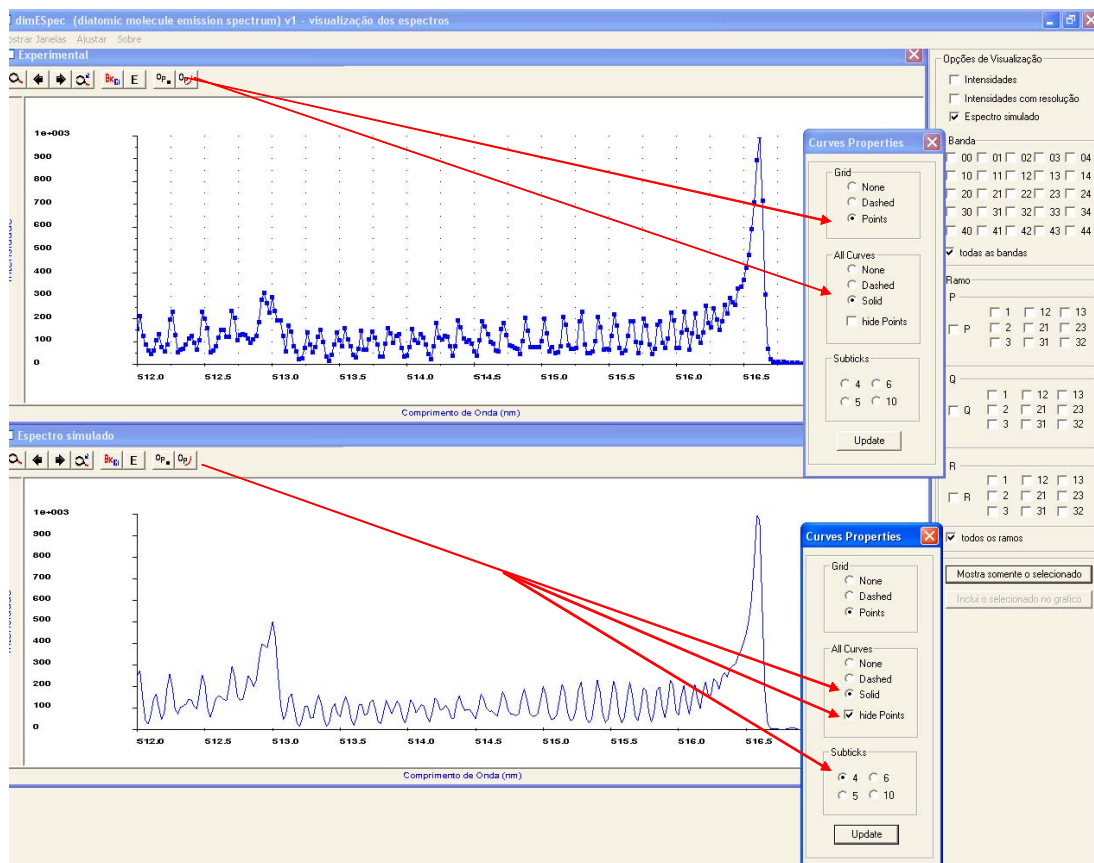


Figura 3.7 - Mostrar ou ocultar linhas de grade e pontos da curva.

3.7 Mostrar coordenadas do espectro simulado e/ou experimental

Mostra as coordenadas do gráfico exibido. Essa função permite ao usuário visualizar em um gráfico os valores pontuais de comprimento de onda (eixo horizontal em nm) e intensidade (eixo vertical u.a) dos espectros simulados e/ou experimental clicando com o botão direito do mouse no ponto de seu interesse. A opção *E* na barra de ferramenta modifica a escala do eixo vertical para exponencial. A Figura 3.8 a seguir mostra o espectro simulado indicando a utilização da ferramenta de detalhamento dos pontos do gráfico.

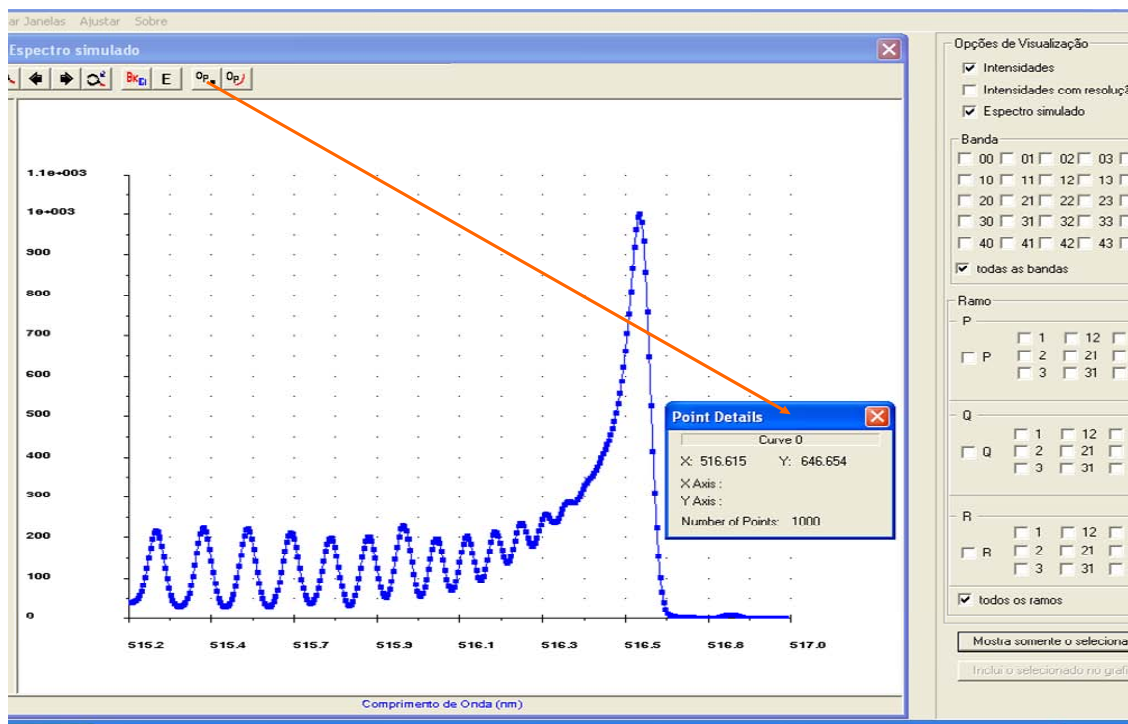


Figura 3.8 - Mostrar coordenadas do espectro simulado e/ou experimental.

3.8 Mostrar plano de fundo e zoom

Permite selecionar uma cor de plano de fundo do espectro exibido. Na mesma barra de ferramenta o usuário também tem a opção de usar o zoom para selecionar alguma região específica de seu interesse clicando nos ícones no círculo em vermelho conforme se mostra na Figura 3.9.

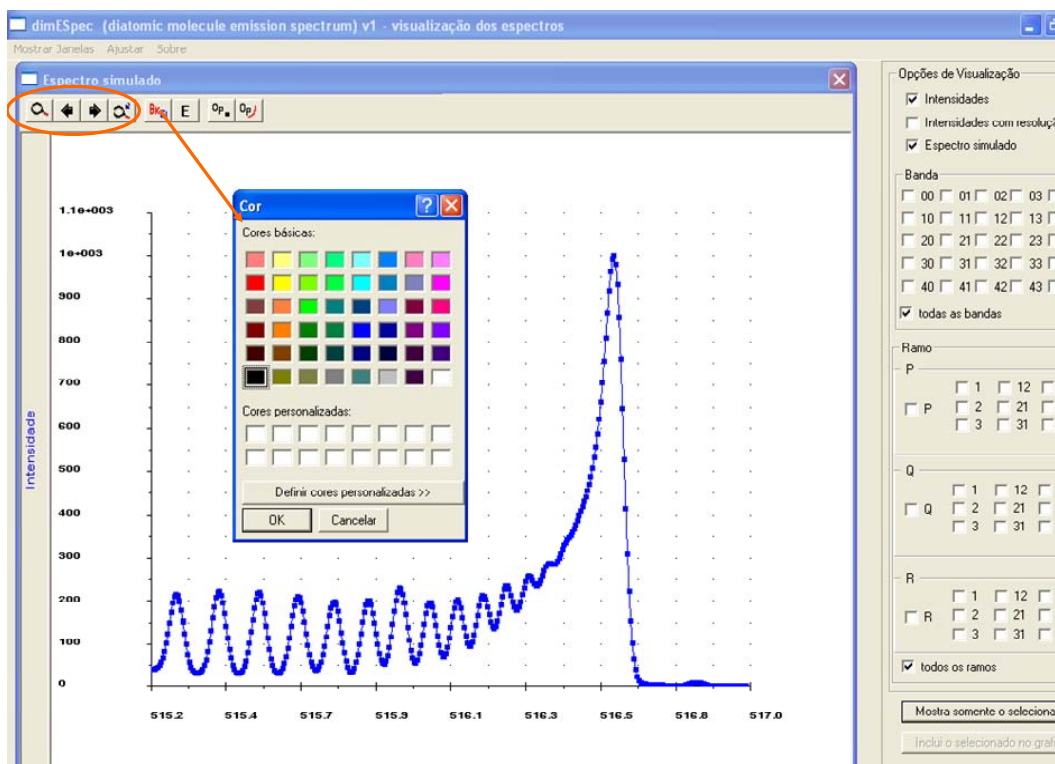


Figura 3.9 - Mostrar plano de fundo e zoom

3.9 Comparação do efeito da resolução nos espectros de emissão simulados

Para avaliação do comportamento do programa de simulação de espectro de emissão para a molécula diatômica C_2^* em função da largura de linha (FWHM) utilizada, foram realizadas duas seqüências de testes com variação da largura de linha e variação do número de canais do espectro simulado.

Teste1: Variação da resolução com espectro de 1000 passos

Os parâmetros utilizados para a realização do teste são: $T = 3000\text{ K}$ e região de 510-517 nm. As larguras assumidas nas simulações são as indicadas na Tabela 3.1

Tabela 3.1 - Resoluções consideradas

0,01	0,02	0,04	0,05	0,08
✓	✓	✓	✓	✓

O passo do espectro, associado à precisão da medida, é: $(517-510) / 1000 = 0,007$ nm. Portanto o valor da resolução escolhida, em todos os testes, é maior do que o tamanho do passo.

As Figuras de 3.10 a 3.13 ilustram o efeito da resolução na aparência do espectro simulado, enquanto a Figura 3.14 permite comparar diretamente os espectros obtidos com duas resoluções diferentes.

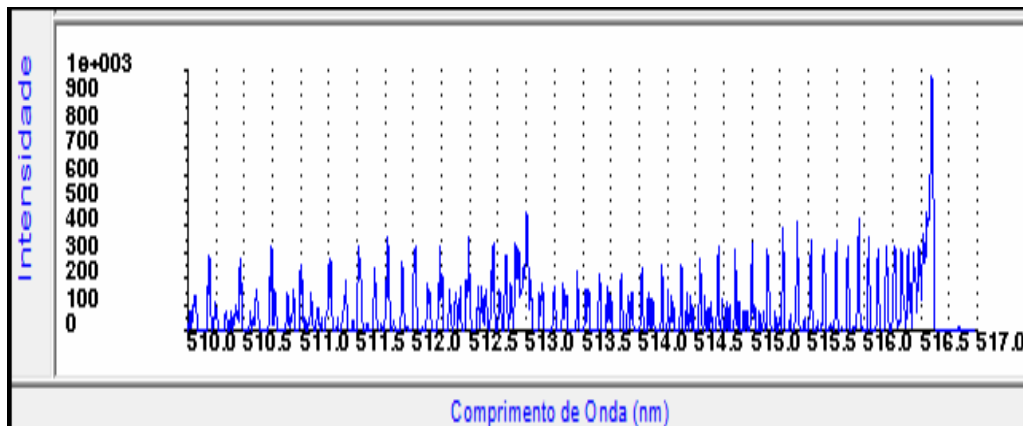


Figura 3.10 - Espectro com resolução de 0,01 nm

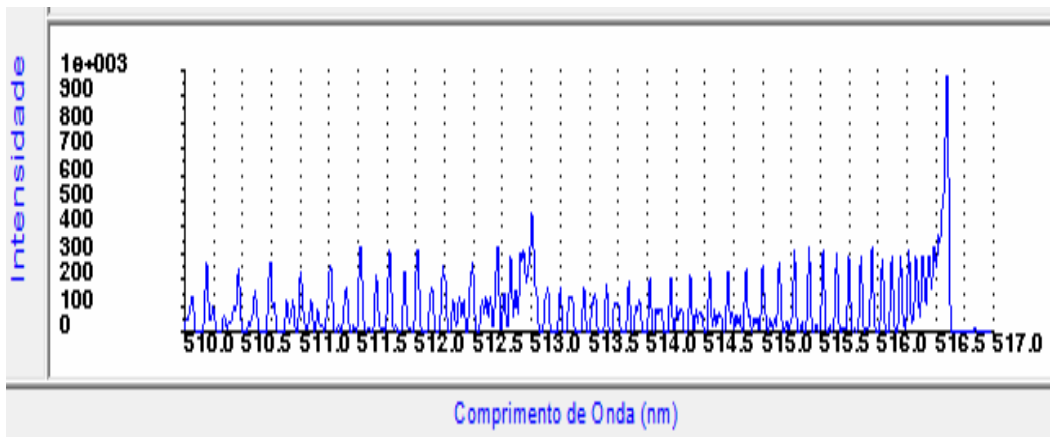


Figura 3.11 - Espectro com resolução de 0,02 nm.

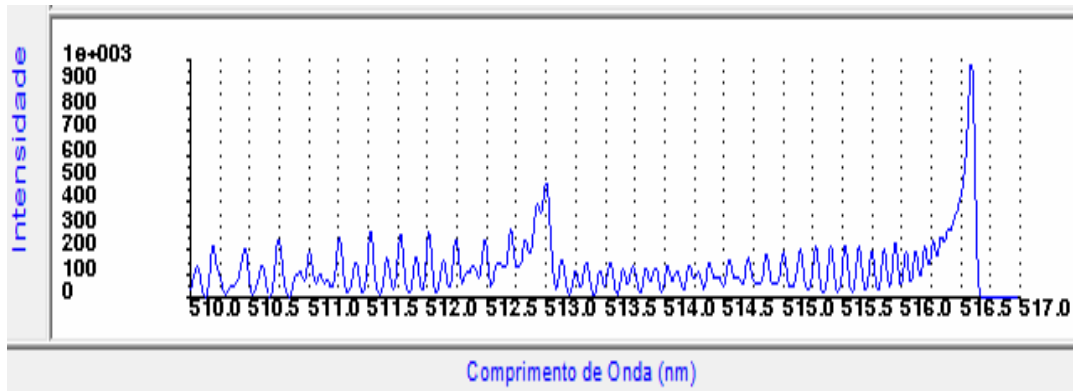


Figura 3.12 - Espectro com resolução de 0,05 nm

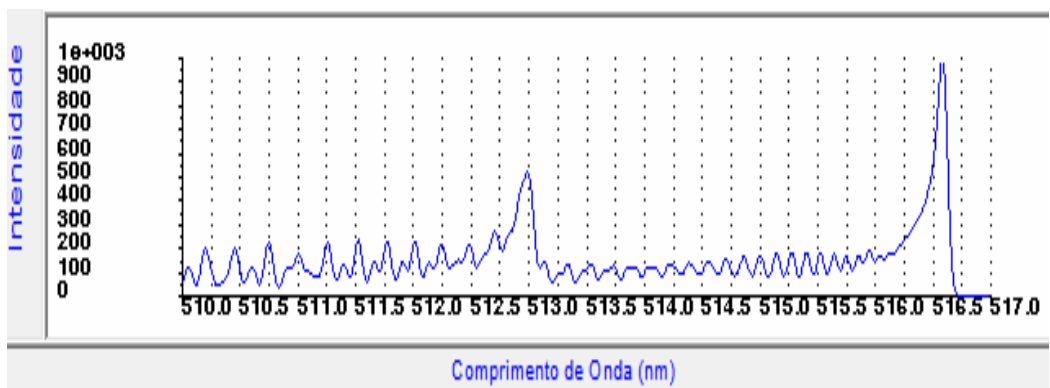
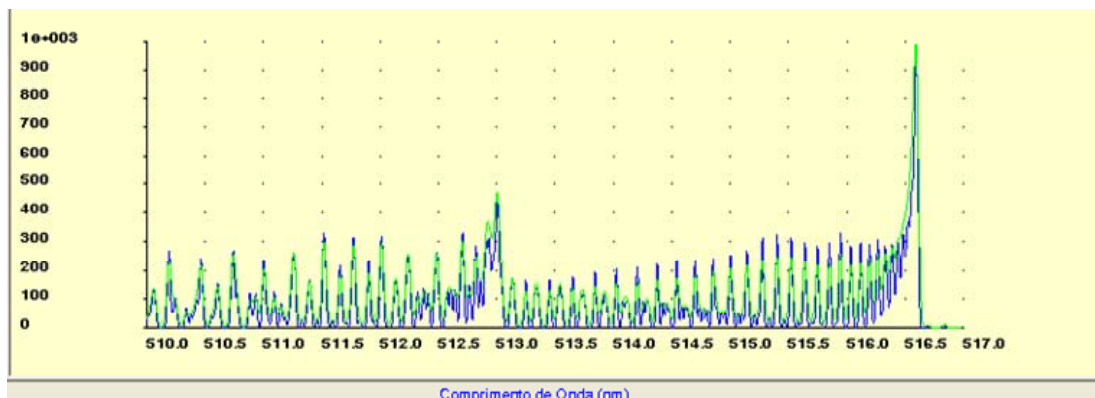
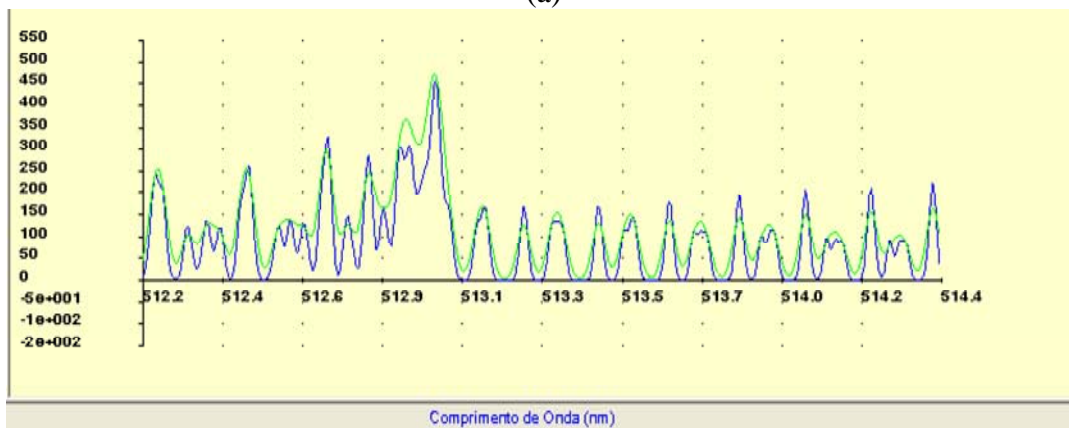


Figura 3.13 - Espectro com resolução de 0,08nm



(a)



(b)

Figura 3.14 - Espectros com resolução de 0,02 nm (curva em azul) e 0,04 nm (verde):
 (a) toda a região de interesse, (b) zoom na região de influência da
 banda (1-1).

Teste 2: Variação do número de passos para duas resoluções

Os parâmetros utilizados para a realização do teste são: $T = 3000\text{K}$ e região de 512-517 nm. As resoluções assumidas nas simulações e o número de passos são os indicados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Resoluções e número de passos utilizados.

Passos Resol. (nm)	251	1000
0,001		✓
0,01	✓	✓
0,05	✓	✓

A variação de comprimento de onda por canal, ou passo, para cada caso é dada por:

- Para 1000 passos: $(517-512) / 1000 = 0,005 \text{ nm}$;
- Para 251 passos: $(517-512) / 251 = 0,0199 \text{ nm}$

Portanto, uma das resoluções escolhidas para o caso de 251 passos é superior (0,05nm), uma tem valor próximo (0,01) e a outra é inferior (0,001) ao tamanho do passo.

As Figuras 3.15 e 3.16 ilustram o efeito da resolução das linhas no espectro de 251 passos. Comparando com os espectros correspondentes de 1000 passos (Figuras 3.10 e 3.12), pode-se observar claramente a perda de detalhes do espectro, mesmo com os gráficos presentes nas duas últimas figuras citadas corresponder a uma região de interesse maior (510 a 517 nm).

As Figuras 3.17 e 3.18 mostram a sobreposição dos espectros com diferentes resoluções para 251 e para 1000 passos, respectivamente. Finalmente, a Figura 2.19 ilustra os resultados obtidos nas proximidades da região de 513 nm, onde se localiza a contribuição da banda Swan 1-1. Note-se que se a resolução é muito maior do que o tamanho do passo do sistema de aquisição,

uma grande quantidade de informação é perdida (gráfico na cor magenta).

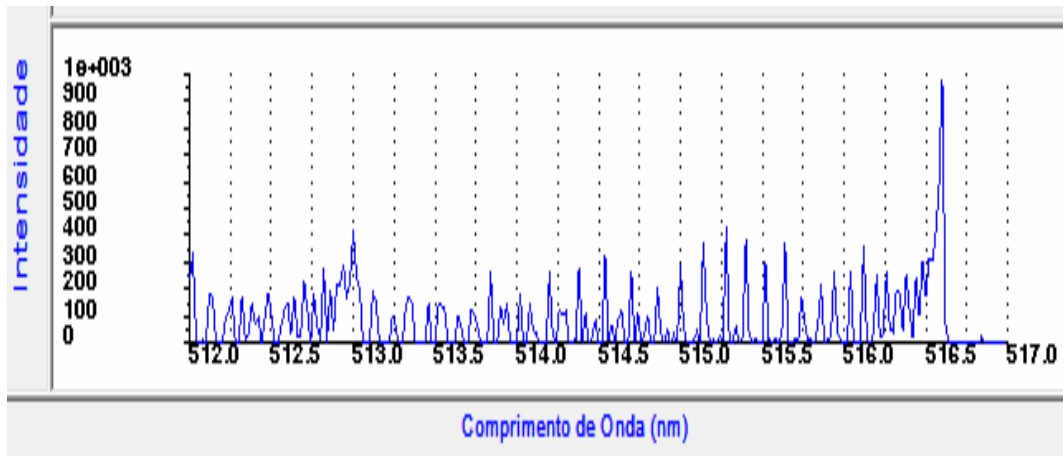


Figura 3.15 - Espectro com 251 passos e resolução de 0,01 nm

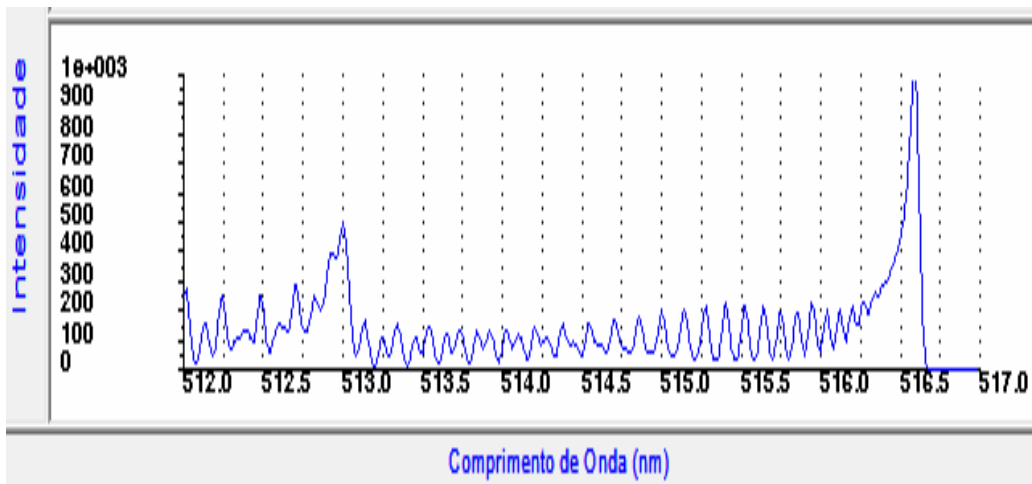
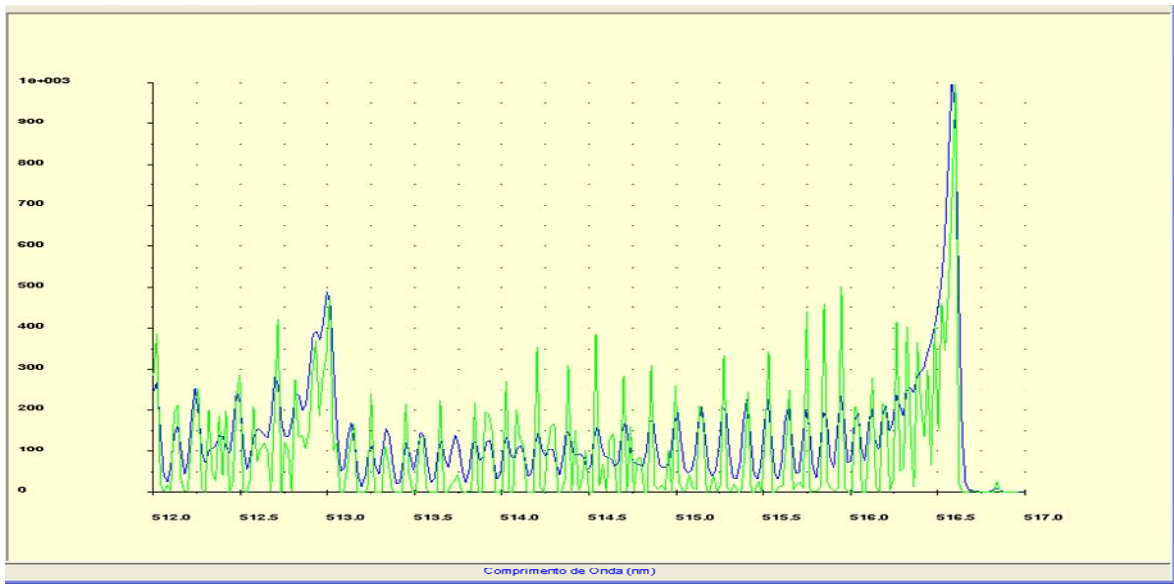
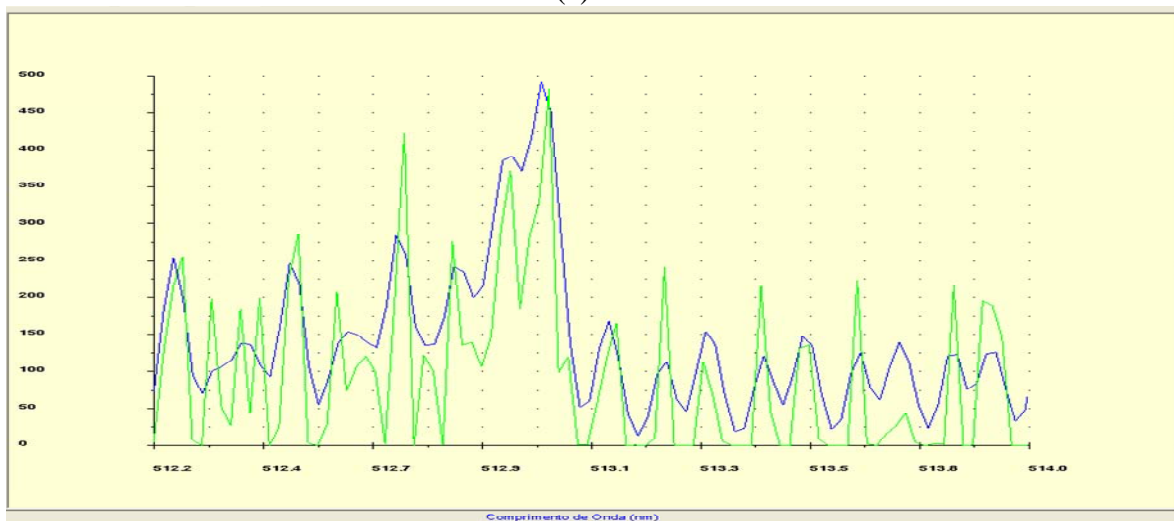


Figura 3.16 - Espectro com 251 passos e resolução de 0,05 nm

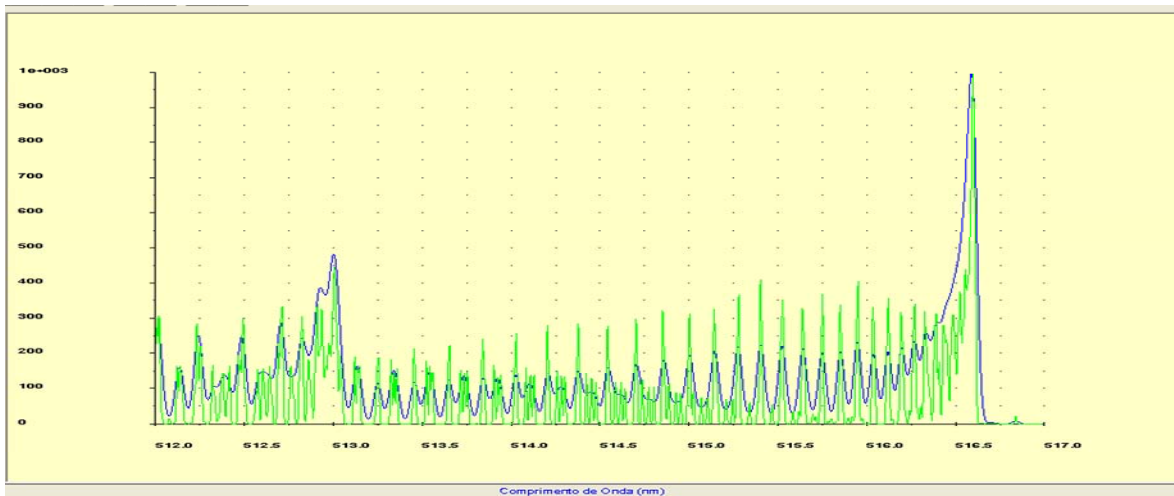


(a)

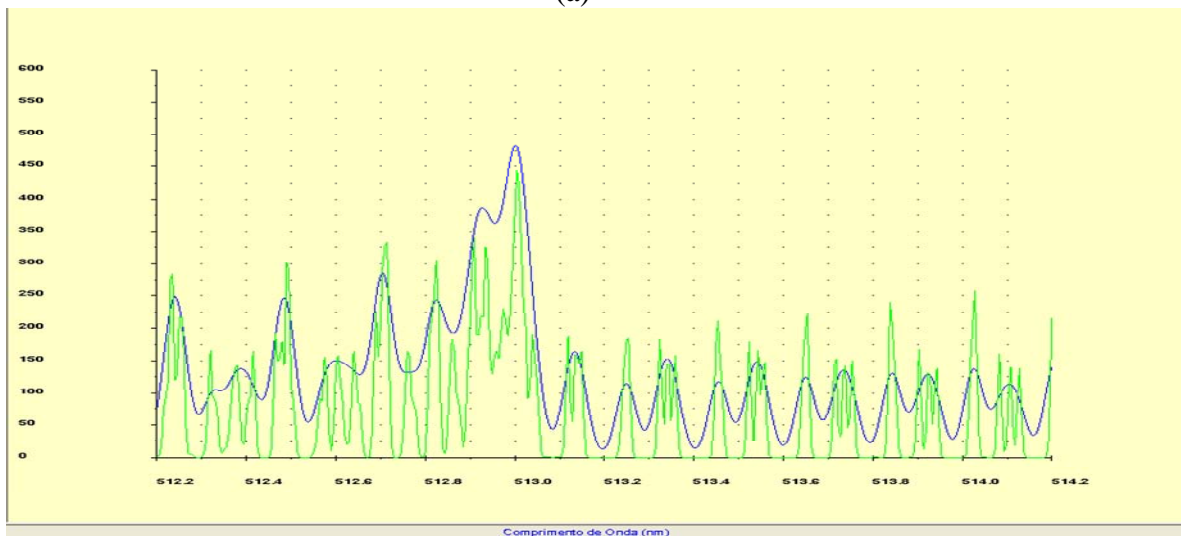


(b)

Figura 3.17- Sobreposição dos espectros com diferentes resoluções (azul - 0,05 nm e verde - 0,01 nm) e 251 passos: (a) região de interesse, (b) zoom na região da contribuição da banda (1,1).



(a)



(b)

Figura 3.18 - Sobreposição dos espectros com diferentes resoluções (azul - 0,05 nm e verde - 0,01 nm) e 1000 passos: (a) região de interesse, (b) zoom na região da contribuição da banda (1,1).



Figura 3.19 - Sobreposição dos espectros com diferentes resoluções (azul - 0,05 nm, verde - 0,01 nm e magenta - 0,001 nm) 1000 passos e intensidades não normalizadas na região de zoom.

De acordo com os Testes 1 e 2 apresentados acima, nota-se que para um melhor detalhamento do espectro a resolução deve ser maior que o tamanho do passo, porém se for muito maior o espectro sofrerá uma perda de detalhes como mostrado na figuras dos testes.

O programa usa 1000 passos nas simulações teóricas (Figura 3.20), porém quando é feita a leitura de um espectro experimental o espectro simulado

passa a ter o mesmo tamanho de passo do experimental, neste caso o programa ajusta as contribuições do espectro simulado de acordo com a região estipulada pelo espectro experimental (Figura 3. 21).

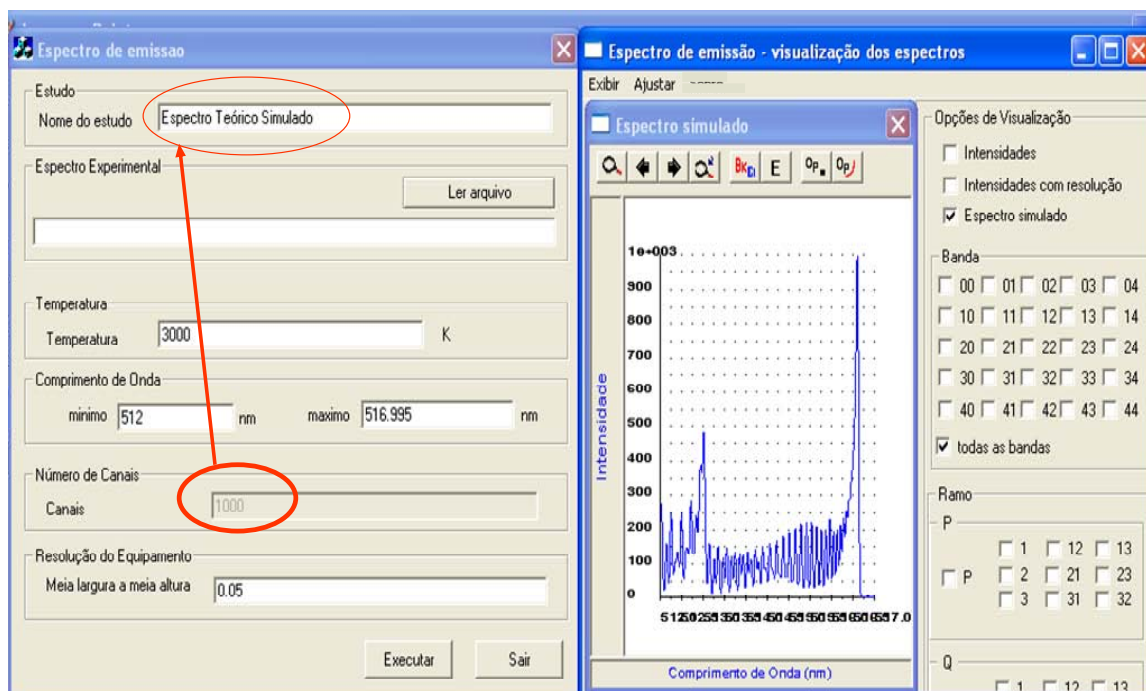


Figura 3.20 - Espectro Teórico Simulado a 3000K, resolução de 0,05 nm na região de 512 a 517 nm (1000 passos).

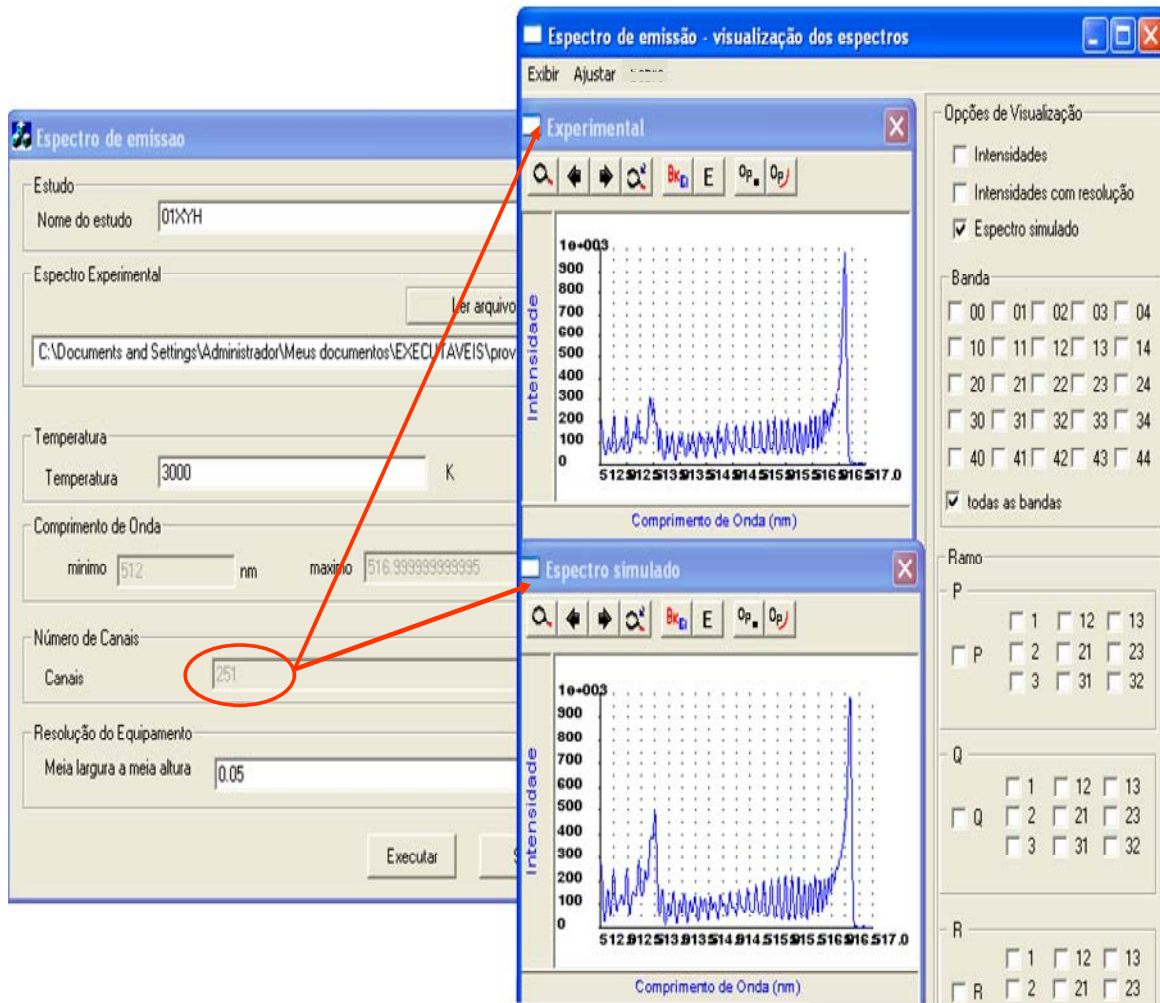


Figura 3.21 - Espectros Experimental e Simulado, 3000K, resolução de 0,05 nm na região de 512 a 517 nm (251 passos, de acordo com o experimental).

4 VALIDAÇÃO DO PROGRAMA DE SIMULAÇÃO

Com base na literatura optou-se pela região do sistema da banda Swan (0,0) como região de interesse para a validação do programa de simulação. O sistema eletrônico do radical C_2^* foi observado na região do visível ($\approx 15.000 - 25.000 \text{ cm}^{-1}$) e a banda mais proeminente das transições observadas foi o sistema da banda Swan (0,0), a qual é facilmente excitada nas chamas ou descargas através de gases que contenham carbono (TANABASHI et al, 2007). O espectro rotacional e a evolução da temperatura das moléculas de C_2^* foram analisados usando o espectro da banda Swan (0,0) (SAITO et al, 2003).

4.1 Comparação do espectro da literatura com o programa de simulação

Usando o programa de simulação calcula-se o espectro para o sistema da banda Swan (0,0) do radical C_2^* entre os comprimentos de onda de 512,8 e 516,8 nm com resolução de 0.025nm para os valores de temperatura de 300, 3000 e 6000 K, mesmas condições utilizadas por Pellerin (1996). Na Figura 4.1 é mostrado o espectro obtido para as três temperaturas com o programa de simulação desenvolvido. Nota-se que a contribuição da banda Swan (1,1), mostrada na figura, com cabeça de banda em 512,936 nm, não é mostrada no artigo do Pellerin (1996). Para comparar os resultados, um filtro para selecionar somente a banda Swan (0,0) foi aplicado. O efeito do filtro no espectro simulado para a temperatura de 3000 K, resolução de 0,025 na região de interesse, pode ser observado na Figura 4.2.

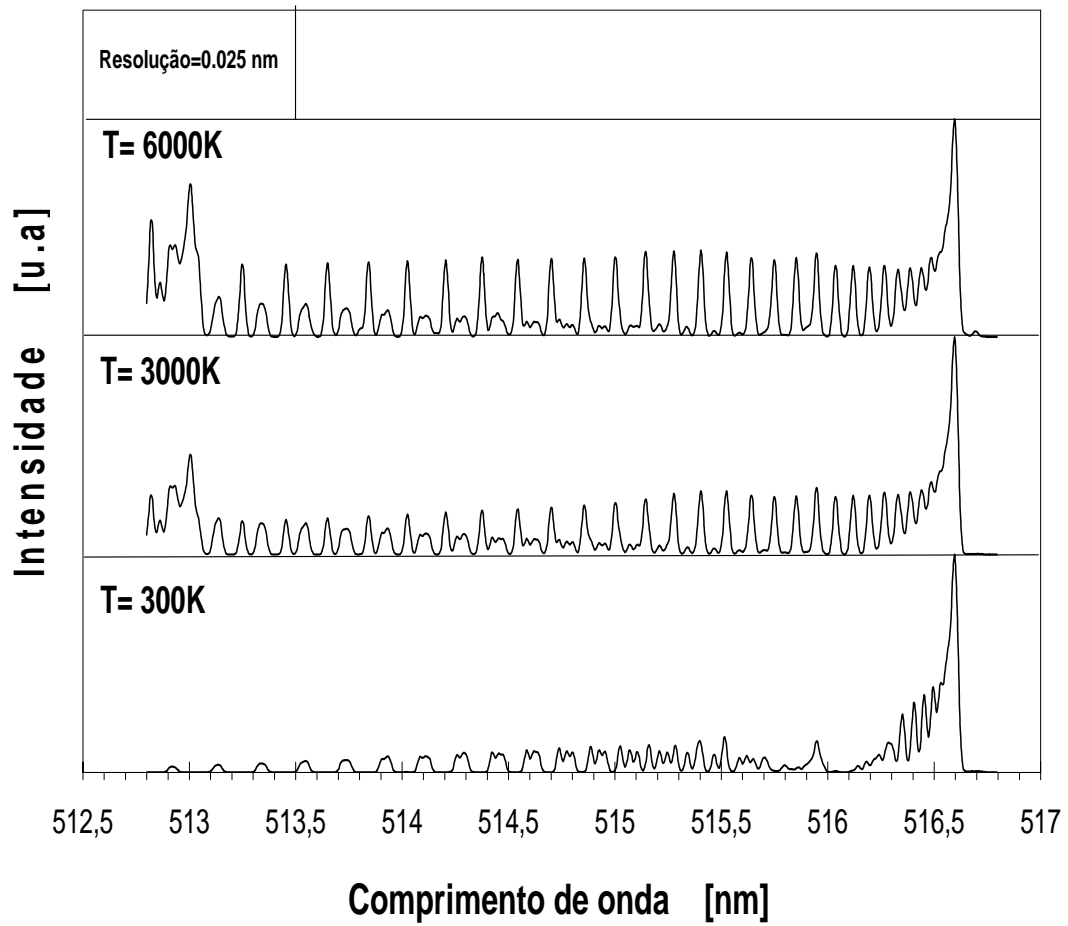


Figura 4.1 - Espectro da banda Swan entre 512,8 e 516 nm, com resolução de 0,025 nm nas temperaturas de 300, 3000 e 6000 K.

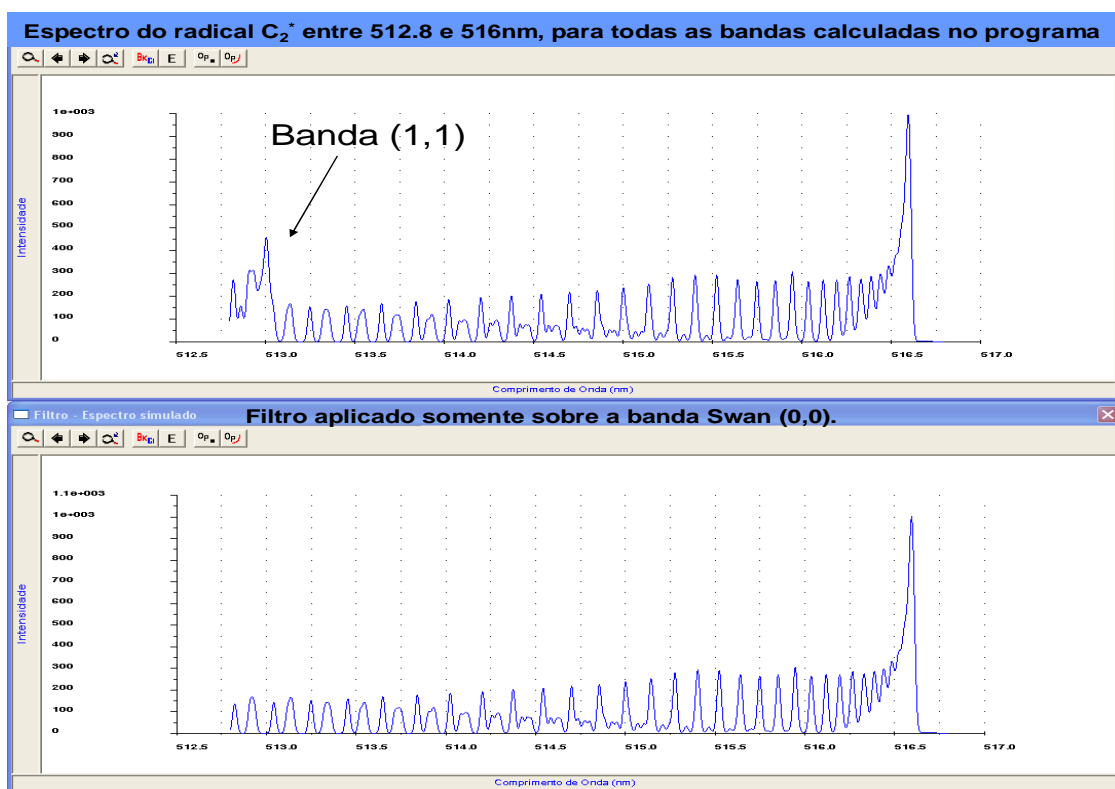


Figura 4.2 - Espectro da banda Swan entre 512,8 e 516 nm, com resolução de 0,025 nm, temperatura de 3000 K - Espectro superior: todas as bandas calculadas no programa; Espectro inferior: filtro aplicado somente sobre a banda Swan (0,0).

Os resultados das forças de linha rotacionais, termo S_J da Equação 2.59, obtidas pelas fórmulas de Kovacs (1966) para o espectro da banda Swan (0,0) emitido pelo radical C_2^* foram obtidos pelo programa e concordaram com os resultados de Pellerin (1996). A seqüência de gráficos (número quântico rotacional versus força de linha para os ramos P, Q e R, respectivamente) é mostrada na Figura 4.3.

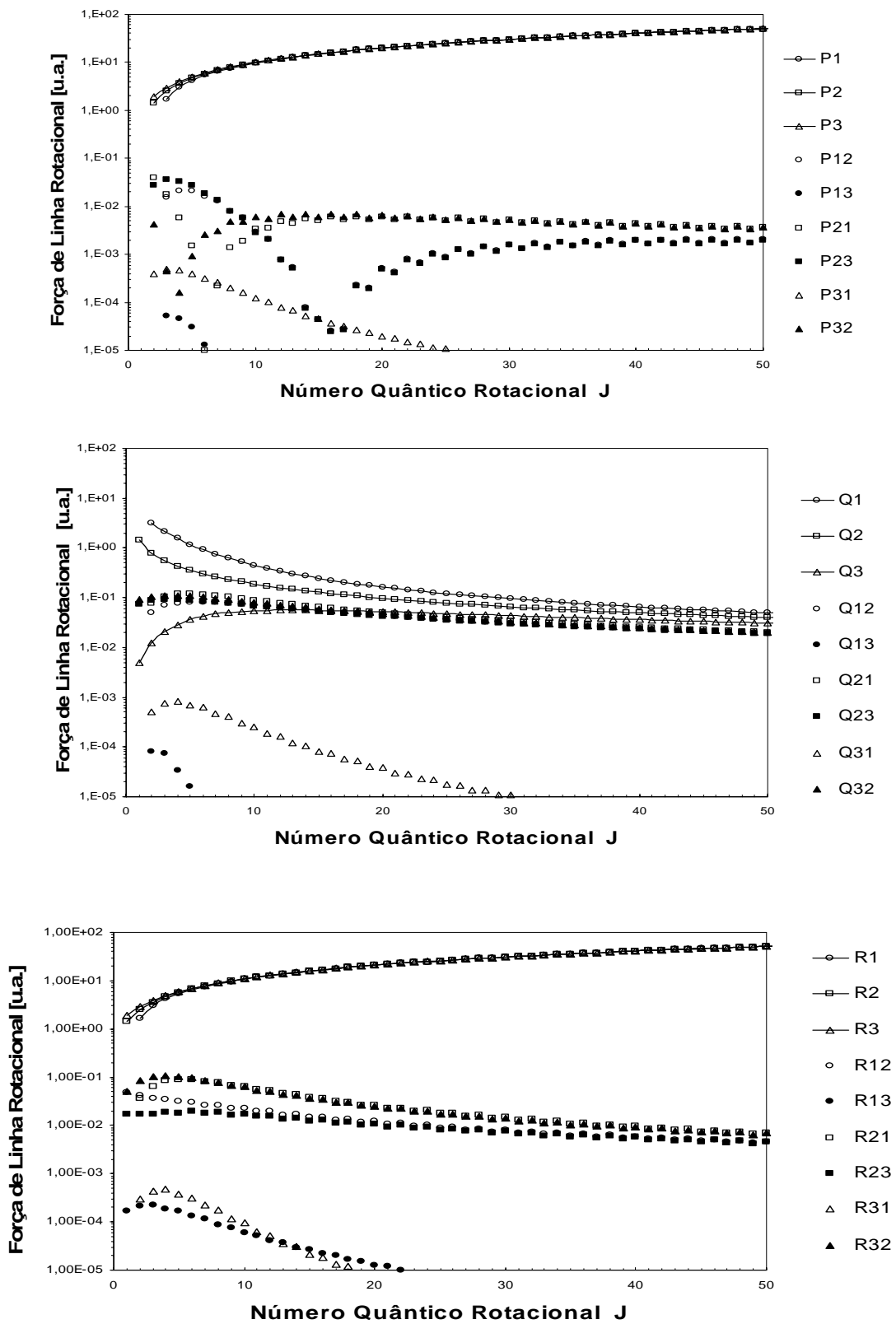


Figura 4.3 - Força de linha rotacional dos ramos P, Q e R da banda Swan (0,0).

Analisando a Figura 3.3 nota-se que os ramos com força de linha significativa são essencialmente os ramos principais P_i e R_i , visto que as forças de linha de P_{ij} , Q_{ij} , R_{ij} e Q_i ($1 \leq i, j \leq 3$) são fracas e alguns ramos possuem mesma ordem de grandeza.

O gráfico Fortrat para o espectro da banda Swan (0,0), construído a partir dos dados obtidos com o programa desenvolvido neste trabalho, Figura 4.4, reproduz o gráfico apresentado em Pellerin (1996). O espectro do radical C_2^* , simulado a 3000 K com resolução de 0.010nm, na região de 513 a 517,5 nm também é apresentado sobreposto ao mesmo gráfico.

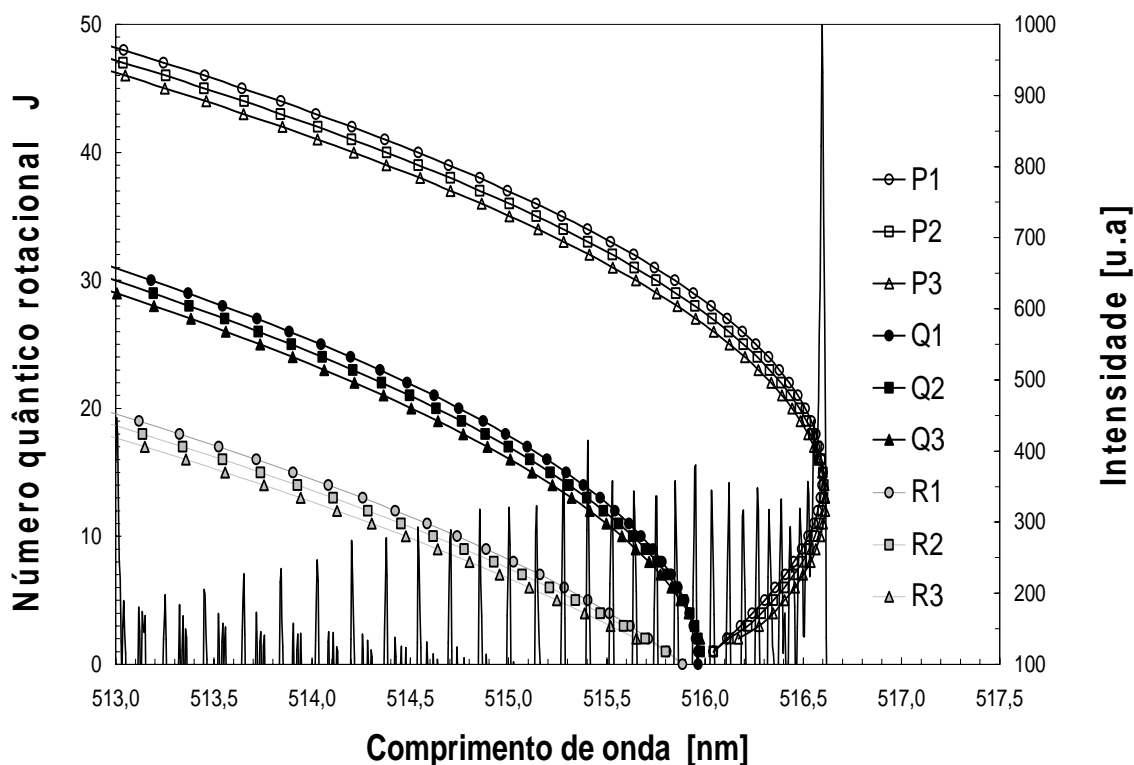


Figura 4.4 - Gráfico de Fortrat sobreposto a um espectro simulado de C_2^* , indicando a sobreposição das linhas ro-vibracionais pertencentes a um mesmo pico.

As posições espectrais de cada linha (comprimento de onda da radiação emitida) são obtidas diretamente a partir das diferenças entre os níveis de

energia rotacionais da espécie. Esses são calculados a partir das constantes espectroscópicas disponíveis na literatura (Tabelas 2.1 e 2.2) contidas no termo rotacional F_v (Equações 2.45 e 2.46), utilizado na determinação dos ramos principais e secundários P, Q e R, isto é, aos conjuntos de linhas em que $\Delta J = -1, 0, +1$.

Pela Figura 4.4 tem-se que as linhas $P_i(J)$, em que “i” identifica o tripleto analisado, com $J \leq 27$, são responsáveis pela formação da cabeça da banda Swan (0,0), localizada na região entre 516,1 e 516,61 nm em $P_3(13)$. Geralmente as linhas $P_1(J)$, $P_2(J-1)$ e $P_3(J-2)$ encontram-se sobrepostas, dando origem aos picos observados. Os primeiros componentes do ramo Q ($J = 2, 3$ e 4) são coincidentes com algumas linhas do ramo P e R. Suas forças de linha rotacionais são da mesma ordem de grandeza na vizinhança das linhas P_i e R_i . As Figuras de 4.5 a 4.7 ilustram as contribuições de intensidades relativas dos ramos P, Q e R no espectro simulado na Figura 4.4. Nota-se na seqüência de figuras que as intensidades dos ramos P e R contribuem significativamente mais do que o ramo Q. A Figura 4.8 mostra a contribuição da intensidade do ramo Q com um zoom na região que aparece um pico (círculo cor vermelha na Figura 4.6). Comparando a ordem de grandeza conclui-se que a contribuição do ramo Q passa a ser praticamente desprezível.

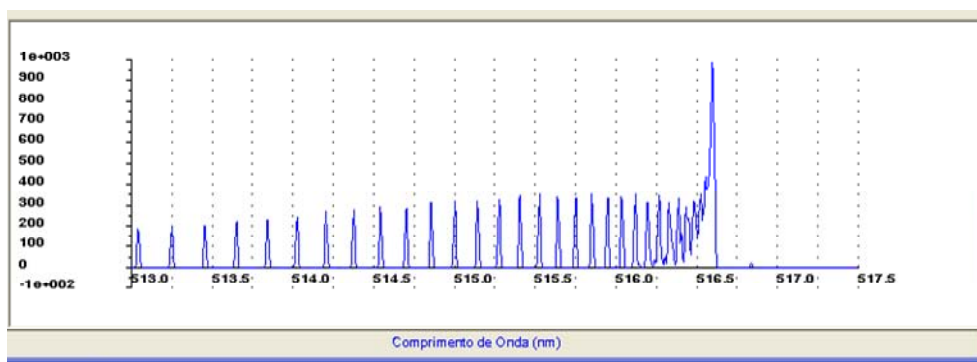


Figura 4.5 - Contribuição da intensidade do ramo P.

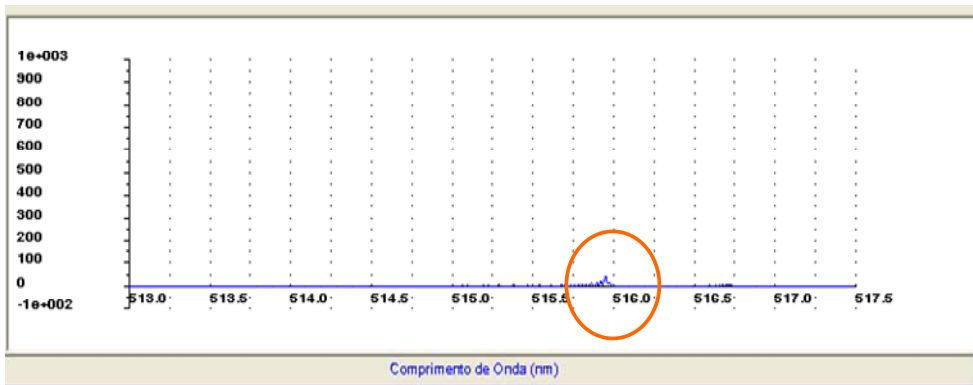


Figura 4.6 - Contribuição da intensidade do ramo Q

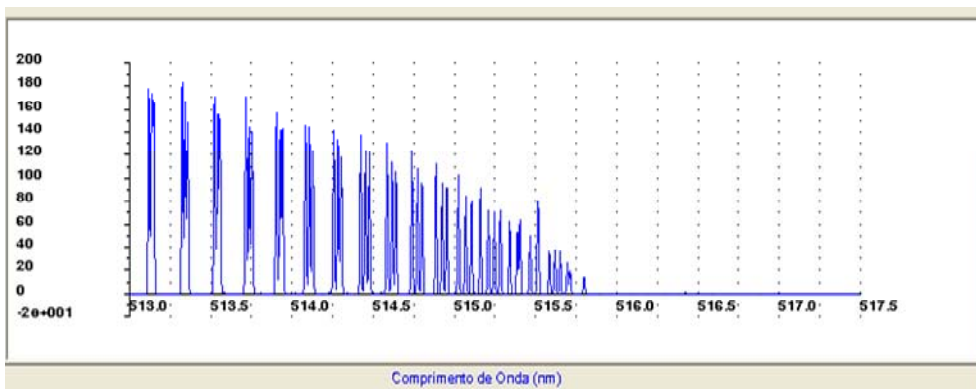


Figura 4.7 - Contribuição da intensidade do ramo R

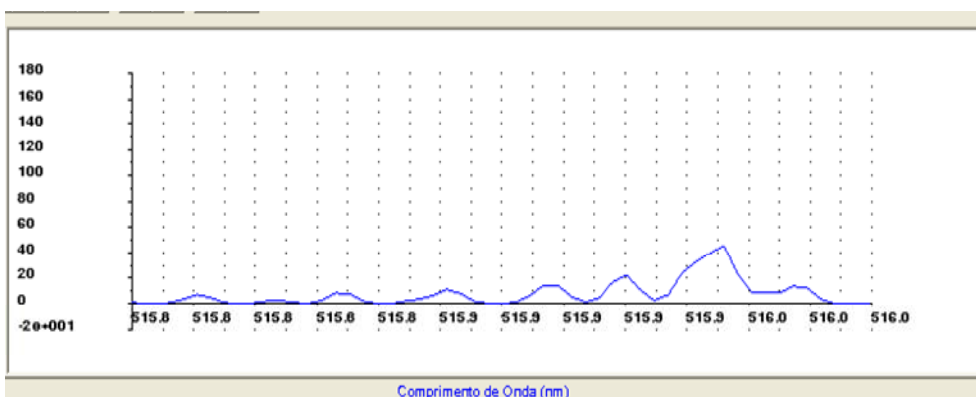


Figura 4.8 - Contribuição da intensidade do ramo Q com um zoom na região na região que aparece um pico (círculo cor vermelha na Figura 4.6).

O ramo R inicia-se em 515,89 nm, sendo que a partir de $J = 7$ as linhas $R_1(J+2)$,

$R_2(J+1)$ e $R_3(J)$ se tornam relativamente próximas. Acima de $J=30$ ocorre a sobreposição dos ramos P e R, com as intensidades semelhantes dos picos vizinhos.

Os picos R_i , com intensidade $I_{Ri(J)}$, são visíveis em toda faixa de temperatura [300 K, 10000 K]. Com o acréscimo da temperatura, esses picos tornam-se mais intensos com respeito à I_{HB} (intensidade da cabeça de banda). Esse comportamento é pouco perceptível para altas temperaturas para qual a razão $I_{Ri(J)} / I_{HB}$ começa a ser constante. Um comportamento inverso é observado para os picos P_i com intensidades $I_{Pi(J)}$. Esses picos são geralmente invisíveis para baixas temperaturas, mas variam significativamente com o acréscimo da temperatura. Pellerin (1996) aponta para uma variação significativa dos picos a partir de 1500K. Nossos cálculos apontaram uma variação significativa a partir de 1000K como mostra a Figura 4.9.

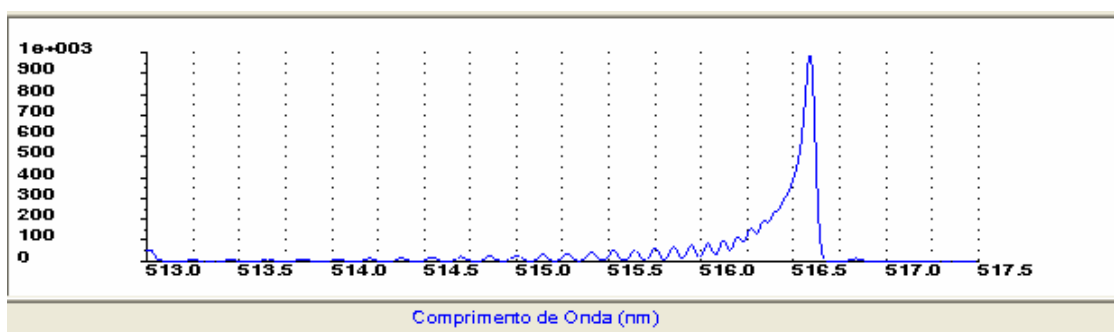


Figura 4.9 - Contribuição da intensidade do ramo P a partir de 1000 K

Com o espectro normalizado para a intensidade máxima, que corresponde a cabeça de banda da faixa de comprimento de onda de interesse, a razão $I_{Pi(J)} / I_{Ri(J)}$ pode ser utilizada para comparação de resultados. Na Tabela 4.1 tem-se as razões entre $I_{Pi(J)}$ e $I_{Ri(J)}$ para comparação do espectro simulado pelo programa a 3000 K (Figura 4.1) com o obtido por Pellerin(1996), este último por sua vez não exibe os valores do eixo das ordenadas correspondente a escala da intensidade para uma comparação direta. Os valores apresentados na Tabela 4.1 referente ao trabalho de Pellerin (1996) correspondem a uma média

de três medidas de cada pico, realizada com um paquímetro (Mitutoyo com resolução de 0,05 mm), e o desvio padrão.

Tabela 4.1 - Razões entre $I_{Pi(J)}$ e $I_{Ri(J)}$ do espectro simulado por Pellerin (1996) e pelo programa de simulação

$I_{Pi(J)} / I_{Ri(J)}$ (Pellerin, 1996)	$I_{Pi(J)} / I_{Ri(J)}$ Programa de Simulação
(0,697±0,051)	0,792
(0,714±0,114)	0,896
(2,546±0,419)	2,760

Os valores concordaram consideravelmente levando em consideração a imprecisão na repetição da medição da intensidade dos picos a partir de figuras apresentadas no artigo de Pellerin (1996).

Também foram simulados espectros para comparação com o trabalho desenvolvido por Saito et al, (2003). Foram calculados os valores das razões $I_{Pi(J)} / I_{Ri(J)}$. Por falta dos valores do eixo da ordenada nos espectros do trabalho desenvolvido por Saito et al, (2003), foi traçado uma linha base e fazendo uso de uma régua graduada em centímetros foi feita a medição dos picos de intensidades relativas comparando-as com a do programa de simulação. Na Tabela 4.2 são mostrados os resultados obtidos para comparação.

Tabela 4.2 - Razões entre $I_{Pi(J)}$ e $I_{Ri(J)}$ do espectro simulado por Saito et al, (2003) e pelo programa de simulação.

2000 K	
$I_{Pi(J)} / I_{Ri(J)}$ (Saito et al, 2003)	$I_{Pi(J)} / I_{Ri(J)}$ Programa de Simulação
0,444	0,455
0,5	0,5
0,5	0,556
0,571	0,667
0,833	0,857
1	1
3000 K	
$I_{Pi(J)} / I_{Ri(J)}$ (Saito et al, 2003)	$I_{Pi(J)} / I_{Ri(J)}$ Programa de Simulação
0,875	0,917
1	1
1,143	1,2
1,6	1,333
2,25	1,857
2,25	1,857
6000 K	
$I_{Pi(J)} / I_{Ri(J)}$ (Saito et al, 2003)	$I_{Pi(J)} / I_{Ri(J)}$ Programa de Simulação
1,875	1,917
2,143	2,091
2,5	2,4
3	2,556
3,75	3,429
5	4

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Temperatura de chamas

O termo comumente designado como sendo “temperatura de um sistema” deve ser capaz de descrever as diversas propriedades de um sistema, dentre as quais estão a distribuição de velocidades de todas as partículas segundo a equação de Maxwell; a população de estados excitados segundo a equação de Boltzmann e a distribuição de radiação eletromagnética segundo a lei de Planck. A temperatura também deve ser capaz de descrever a cinética das reações químicas do sistema (REIF et al, 1973; LAPWORTH, 1974). Em sistemas em que essas várias formas de energia não se encontram em equilíbrio, é útil a adoção de um conceito de temperatura associado a um determinado processo em particular. Dessa forma, pode-se assumir que a temperatura rotacional (GAYDON et al, 1970; HAYASHIDA et al, 2002) de uma espécie presente em uma chama está associada à distribuição de população dessa espécie ao longo dos estados rotacionais pertencentes a uma determinada banda ro-vibrônica. Analogamente, os termos temperatura vibracional (GAYDON et al, 1970; BURNECKA et al, 2004) e temperatura eletrônica (BROIDA et al 1957) são utilizados para descrever populações de níveis vibracionais e eletrônicos, respectivamente.

Com a partição da energia de um sistema complexo, como uma chama, em diferentes graus de liberdade rotacionais, vibracionais e eletrônicos torna-se possível a determinação e compreensão dos processos de transferência de energia envolvidos nesse sistema (BROIDA, 1951; GAYDON et al, 1970). Tais investigações têm mostrado que, em determinados casos, a temperatura rotacional se aproxima muito da temperatura cinética, isto é, do conceito comum de temperatura, em virtude de ambas as energias translacional e rotacional modificarem-se rapidamente em função das condições impostas ao sistema (LAPWORTH, 1974). Desta forma, a determinação da temperatura

rotacional a partir do espectro de emissão dos radicais presentes na chama (Equação 2.59) pode ser considerada um bom indicativo da temperatura da mesma.

5.2 Experimental

Todo o trabalho experimental foi desenvolvido no Instituto de Estudos Avançados do Comando Geral de Tecnologia Espacial (IEAv-CTA), como parte das atividades ligadas à pesquisa e desenvolvimento de técnicas de diagnóstico em combustão.

5.3 Queimador GLP (Gás Liquefeito de Petróleo)

Durante o experimento foi utilizado um queimador do tipo pré-mistura específico para gases, a partir de um projeto no escopo de um outro grupo do IEAv.

Foram obtidos espectros em uma chama estequiométrica na faixa de comprimento de onda (400 a 700 nm) a fim de determinar o perfil de distribuição dos radicais ao longo da chama e seu comportamento em função da temperatura. A pré-mistura de GLP, ar e oxigênio no queimador foram controlados através de rotômetros calibrados.

O sistema de aquisição do sinal de emissão foi constituído de um espectrômetro, um TRIAX 550 (Jobin Yvon) de 0,5 m de distância focal, as medidas foram realizadas com incremento do motor de passo de 0,01 nm, 0,02 nm, 0,04 nm e 0,08 nm e grade de 1200 linhas mm⁻¹ (espécies CH* e C2*). As fendas de entrada e saída fixadas em 0,01 mm.

Todo o aparato foi gerenciado por um programa computacional dotado de

interface gráfica que permitiu a visualização e manipulação dos espectros obtidos. O esquema e as fotos da aparelhagem utilizada são mostrados nas Figuras 5.1. e 5.2

5.4 Determinação da temperatura rotacional do espectro experimental do radical C_2^* usando o programa de simulação.

A temperatura rotacional do radical C_2^* foi determinada a partir da comparação de espectros experimentais com simulados em diferentes temperaturas seguindo os moldes da validação do programa (item 4.1). Foram selecionados os picos de intensidades relativas na região entre 513 a 514,5 nm onde aparece a contribuição dos ramos P, apresenta maior variação relativa da temperatura, e R.

Inicialmente para uma primeira aproximação a temperatura considerada foi de 2600 K, valor de temperatura rotacional do CH^* , que corresponde aos valores mais recentes obtidos em nosso grupo de pesquisa a partir do trabalho inicial de Carinhana, (2006).

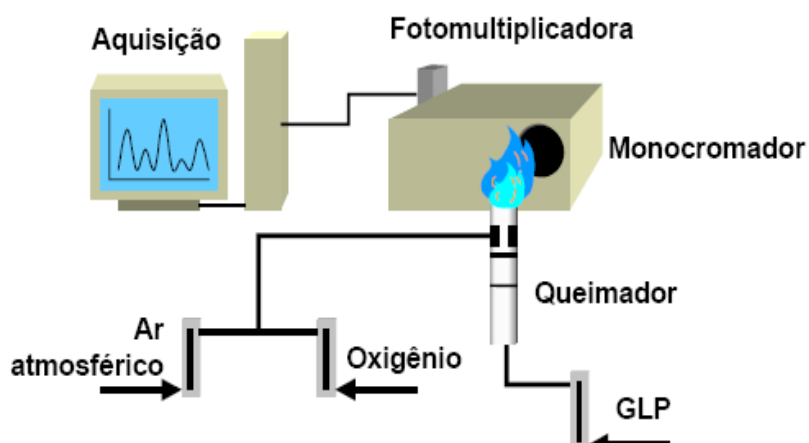
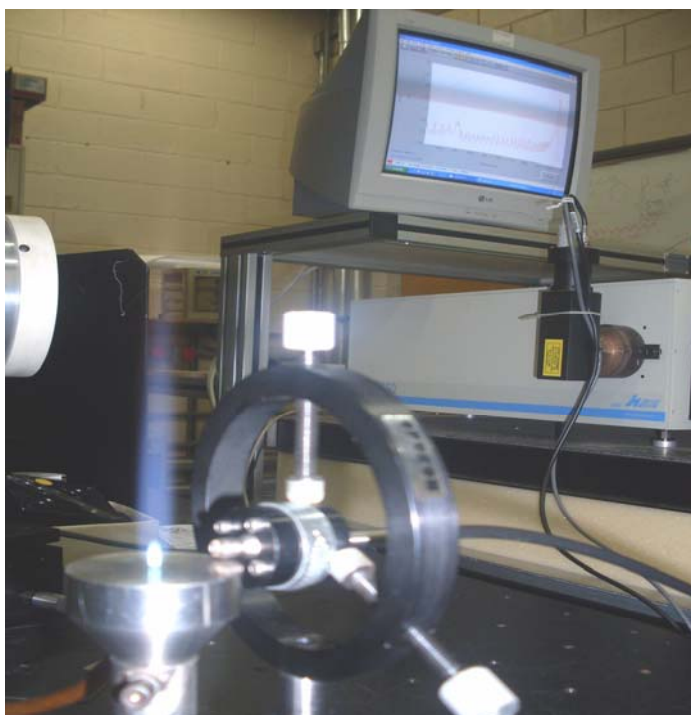


Figura 5.1 - Esquema da aparelhagem utilizada no experimento.

Fonte: Adaptada de Carinhana (2005).



(a)



(b)

Figura 5.2 - (a) Rotômetros, (b) Chama de GLP e o sistema de detecção ao fundo.

Na Figura 5.3 é mostrado o gráfico do espectro experimental na faixa de comprimento de onda de 512 a 517 nm com passo de 0,02 nm sobreposto ao espectro simulado com temperatura de 2600 K e resolução de 0,05 nm.

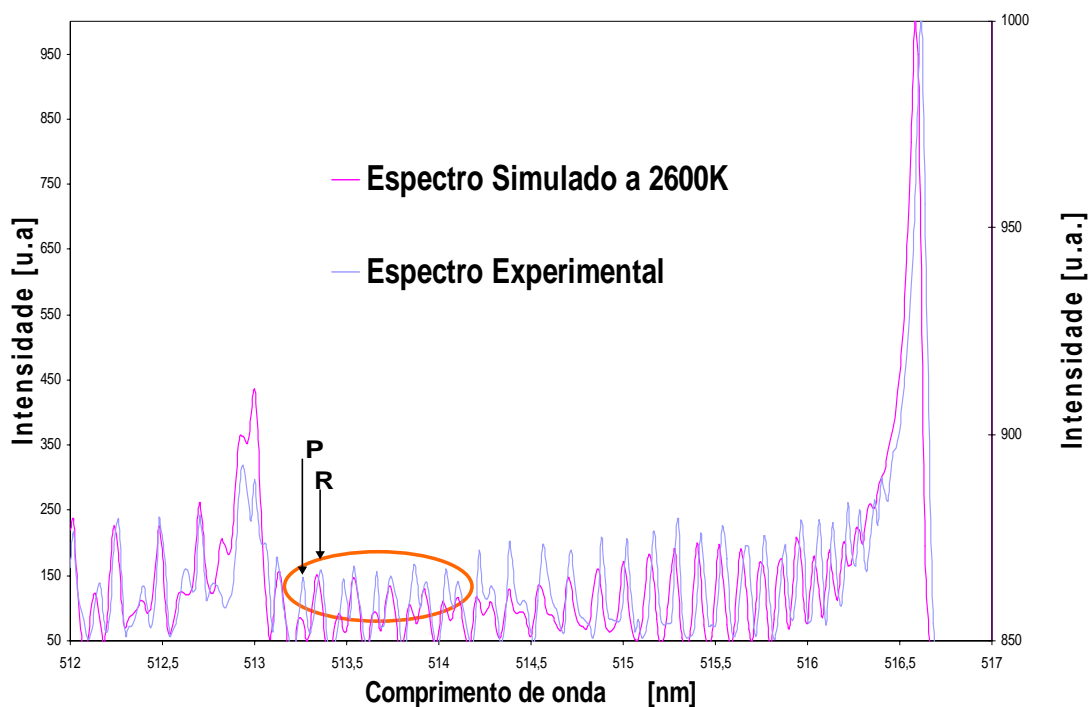


Figura 5.3 - Espectro experimental do radical C_2^* na faixa de comprimento de onda de 512 a 517 nm com passo de 0,02 nm sobreposto ao espectro simulado a 2600 K e resolução instrumental de 0,05 nm.

Observa-se da análise envolvendo as razões $I_{P_i(J)} / I_{R_i(J)}$, que a temperatura de 2600 K não é uma boa aproximação como mostrado na Figura 5.3. Para uma melhor aproximação dos espectros foram simuladas varias temperaturas na faixa de 2860 a 3650 K todas com resolução instrumental de 0,05 nm e consequentemente calculadas as respectivas razões $I_{P_i(J)} / I_{R_i(J)}$ procurando a menor diferença entre os espectros simulados e experimental. Da sequência de simulações a temperatura que apresentou menor diferença foi a de 3600 K. Na Tabela 5.1 é mostrado os valores dos resultados das razões entre os ramos P e R para as simulações de 2600 K e 3600 k com suas respectivas diferenças e na Figura 5.4 é mostrado o gráfico do espectro experimental sobreposto ao

espectro simulado a 3600 K, melhor temperatura obtida das razões entre os ramos P e R.

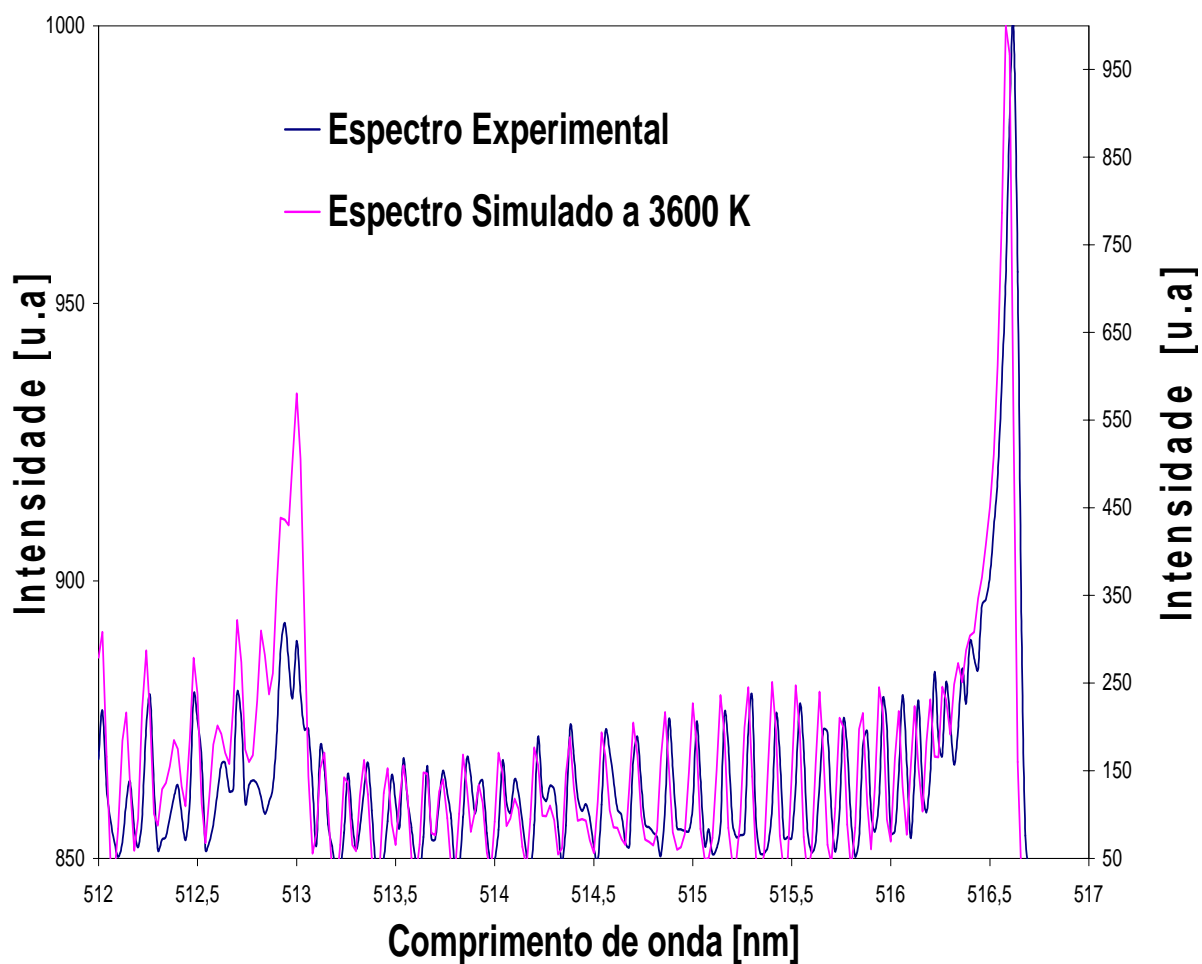


Figura 5.4 - Espectro experimental do radical C_2^* na faixa de comprimento de onda de 512 a 517 nm com passo de 0,02 nm sobreposto ao espectro simulado a 3600 K e resolução instrumental de 0,05 nm.

Tabela 5.1 - Razões entre $I_{Pi(J)}$ e $I_{Ri(J)}$ do espectro experimental e dos espectros simulados com 2600 K e 3600 K com suas respectivas diferenças.

$I_{Pi(J)} / I_{Ri(J)}$	
Espectro Experimental com passo de 0,02 nm.	
0,92	
0,879	
1,038	
1,198	
1,16	
$I_{Pi(J)} / I_{Ri(J)}$	Diferença $I_{Pi(J)} / I_{Ri(J)}$
Simulação a 2600K	Simulado/Experimental
0,560	0,36
0,630	0,249
0,689	0,349
0,831	0,367
0,975	0,141
$I_{Pi(J)} / I_{Ri(J)}$	Diferença $I_{Pi(J)} / I_{Ri(J)}$
Simulação a 3600K	Simulado/Experimental
0,876	0,044
0,977	0,098
1,056	0,018
1,257	0,059
1,45	0,29

Foram obtidos espectros experimentais para determinação de temperatura com passos de 0,01 a 0,04 nm. Usando o mesmo procedimento da determinação da temperatura do espectro experimental com passo de 0,02 nm para o espectro de 0,01 e 0,04 nm os valores encontrados foram: para o espectro experimental de passo 0,01 nm a temperatura com menor diferença em relação às razões dos ramos P e R foi de 3600 K que coincidiu com o espectro de passo de 0,02 nm. Para o espectro experimental de 0,04 nm a temperatura com menor diferença entre as razões dos ramos P e R foi de 3225 K. O número de passos usado para obter o espectro experimental de 0,04 nm é o maior entre os observados, algumas informações podem ter sido perdidas e detalhes da contribuição de picos de intensidade podem estar sendo omitidos, pois quanto menor o número de passos mais detalhes podem ser observados o que justifica os valores de passo de 0,01 e 0,02 nm concordarem

consideravelmente quanto ao valor da temperatura. A determinação da temperatura também foi realizada usando o método da diferença ao quadrado, porém devido às condições experimentais e alguns desajustes de deslocamento não foi possível encontrar um mínimo que determinasse o valor médio da temperatura, por isso esse método não se apresentou como uma boa opção para determinar a temperatura rotacional do espectro experimental, mas abre espaço para um estudo aprofundado deste método em trabalhos futuros.

O valor médio da temperatura rotacional obtido foi de 3600 K a qual se aproximou consideravelmente do valor da temperatura obtida por Carinhana (2006). Este por sua vez, utilizou as bandas do ramo P, as quais apresentaram maiores variações de intensidade com respeito à temperatura dos espectros simulados (item 3.1). Neste caso, determinou as equações de reta para cada banda através do ajuste linear dos pontos teóricos e a partir deste procedimento, a temperatura foi determinada substituindo-se os valores de intensidade experimental nas respectivas equações de reta.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi desenvolvido, com sucesso, um programa de simulação de espectros de emissão do radical C_2^* . O programa foi elaborado para aplicação nos estudos de combustão e utiliza o perfil Gaussiano para a simulação dos espectros. As intensidades são convoluídas unicamente a partir de uma distribuição gaussiana, que por sua vez é função da temperatura e da resolução instrumental, portanto o sistema fornece bons ajustes podendo desprezar outros tipos de alargamento (item 3.2).

O programa permite realizar a simulação de espectros de emissão do radical C_2^* gerando uma saída ASCII. O usuário pode, ainda, escolher opções de visualização de intensidades com ou sem resolução, analisar bandas e ou ramos específicos do radical C_2^* em cada uma das simulações realizadas. O programa possibilita executar simulações utilizando arquivos localizados em diretórios externos ao diretório principal do programa (espectros experimentais) ajustando os espectros simulado e experimental para o mesmo tamanho de passos, ambos normalizados para 1000, facilitando sua comparação direta. Foi possível, inclusive, fazer um estudo da variação da resolução para diferentes tamanhos de passos de espectros experimentais para verificar a influência do tamanho do passo na resolução.

A validação do programa foi feita por comparação com espectros simulados e experimentais apresentados na literatura e, na maioria dos casos, houve boa concordância entre eles.

O programa foi utilizado para determinação da temperatura rotacional de um espectro obtido experimentalmente nos laboratórios do IEAv/CTA, mostrando-se adequado para descrever o resultado experimental concordando consideravelmente com o resultado obtido por Carinhana (2006). A interface

gráfica do programa facilitou a comparação com os dados experimentais, o que permite ao usuário gerar resultados confiáveis com a análise prévia dos espectros simulados para posterior estudo em laboratório, mostrando a importância de se ter um programa próprio de simulação de espectros, com equacionamento bem compreendido.

7 TRABALHOS FUTUROS

Como trabalhos futuros, algumas alterações no programa podem ser realizadas, a fim de torná-lo mais amplo em sua aplicação. Os itens abaixo podem ser considerados:

1. As constantes espectroscópicas utilizadas pelo programa podem ser atualizadas e acrescidas para outras transições além das bandas (0-4) usadas no programa, devido o acesso ao código fonte.
2. O cálculo de força de linha independe dos dados de entrada e poderia ser feito a qualquer momento antes do cálculo de intensidades. Na verdade, este fato abre a perspectiva de que esse cálculo possa ser realizado previamente e os dados resultantes armazenados para uso em todas as simulações, porém é necessário saber se o tempo despendido nessa operação é muito grande ou não. Se for, valeria a pena fazer o cálculo prévio e armazenar o resultado, reduzindo o tempo total de simulação.
3. As Figuras 5.2 e 5.3 indicam que a temperatura rotacional da comparação dos espectros experimental e simulado não é a mesma temperatura da banda vibracional (1-1), esse comportamento foi identificado no radical CH no trabalho desenvolvido por Carinhana (2006), o que indica que pode ser feito uma alteração no programa separando o calculo para cada banda vibracional.
4. A normalização dos espectros poderia ser feita usando os ramos R, os quais não variaram significativamente com a temperatura, assim para a determinação da temperatura rotacional não seria necessário escolher um valor arbitrário para uma temperatura inicial.

5. Possibilitar na interface gráfica, nos dados de entrada, a opção número de bandas (o usuário poderá calcular todas as bandas ou aquela (s) de seu interesse), número de passos e ainda sobrepor os gráficos simulado e experimental para análise direta.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACQUAVIVA, S. Simulation of emission molecular spectra by a semi-automatic programme package: the case of C_2^* and CN^* diatomic molecules emitting during laser ablation of a graphite target in nitrogen environment.

Spectrochimica Acta, v.60, p. 2079-2086, May 2004.

B-BURNECKA, J.; ZYRNICKI, W.; SETZER, K.D.; FINK, E. H. Rotational and vibrational temperatures measured in a chemiluminescent flame from FTIR Bi_2 emission spectra. **Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer**, v.86, n.1, p. 87-95, 2004.

BECHTEL, J.H. Temperature measurements of the hydroxyl radical and molecular nitrogen in premixed, laminar flames by laser techniques. **Applied Optics**, v.18, p. 2100-2106, 1979.

BLEVINS, L.G.; RENFRO, M. W.; LYLE, K. H.; LAURENDEAU, N. M.; GORE, J.P. Experimental study of temperature and CH radical location in partially premixed CH_4 /Air coflow flames. **Combustion and Flame**, v.118, n.4, p. 684-696, 1999.

BROIDA, H.P.; SHULER, K.E. Spectroscopic study of electronic flame temperatures and energy distributions **The Journal of Chemical Physics**, v.7, n.4, p. 933-939, October 1957.

BROIDA, H.P. Rotational and vibrational temperatures of CH in flames at atmospheric pressure **The Journal of Chemical Physics**, v.21, n. 2, p. 340-346, February 1953.

BURKE, S.P; SCHUMANN, T.E.W. Diffusion Flames. **Industrial and engineering chemistry**, v. 20, n.10, p. 998-1004, October 1928.

CARINHARA JUNIOR, D. **Determinação de temperatura de chama por espectroscopia de emissão**, 2005, 129 p, Tese de Doutorado, Universidade Campinas, Instituto de Química, 2006.

CHALMERS, J.M.; GRIFFITHS, P.R. **Handbook of vibrational spectroscopy**. Chichester: John Wiley & Sons, 2002.

CHIGIER, N. (ed.). **Combustion measurements**. Nova Iorque: Hemisphere Publishing Corporation, p. 95-141, 1991.

DRAKES, J.A.; PRITT, D.W.; HOWARD, R.P.; HORNKOHL, J.O Spectroscopic investigation of the nonequilibrium excitation of NO (A) in hydrocarbon-nitrous oxide flames. **Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer**, v.57, p. 23-32, January 1997.

DURIE, R. A. The excitation and intensity distribution of CH bands in flames. **Proceedings of the Physical Society**, Section A 65, p. 125-128, February 1952.

GAYDON, A. G.; WOLFHARD, H. G. **Flames**. 3 ed. London, Chapman and Hall, p. 401, 1970.

GAYDON, A.G. **The spectroscopy of flames**. 1 ed. London, Chapman & Hall, p. 279, 1957.

GROSS, L. A.; GRIFFITHS, P. R. Spectroscopic temperature estimates by infrared emission spectrometry. **Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer**, v. 39, p. 463-472, June 1988.

HAYASHIDA, K.; SHIRAI H.; AMAGAI, K.; ARAI, M. Rotational temperature measurement of NO molecule in a flame through laser-induced fluorescence spectrum. **JSME International Journal**, v. 45, n.1, p. 201-208, 2002.

HERZBERG, G. **Molecular spectra and molecular structure**. Spectra of diatomic molecules. 2nd ed. Nova Iorque: Van Nostrand Reinhold Company, 1950, 658 p.

HIGGINS, B.; MCQUAY, M.Q.; LACAS, F.; CANDEL, S. An experimental study on the effect of pressure and strain rate in CH chemiluminescence of premixed fuel-lean methane/air flames. **Fuel**, v.80, p.1583 -1591, 2001.

HIGGINS, B.; MCQUAY, M.Q.; LACAS, F.; ROLON, J. C.; DARABIHA, N.; CANDEL, S. **Fuel**, v.80, p.67-74, 2001.

JOKLIK, R. G.; DAILY, J. W.; PITZ, W. J. Measurements of CH radical concentrations in an acetylene/oxygen flame and comparisons to modeling calculations. [CH Radicals]. **Proceedings of the Combustion Institute**, v.21, p. 895, January 1986.

KAMMLER, H.K.; PRATSINIS, S.E.; JUNIOR MORRISON, P. W.; HEMMERLING, B. Flame temperature measurements during electrically assisted aerosol synthesis of nanoparticles. **Combustion and Flame**, v.128, n. 4, p. 369-381, March 2002.

KIM, J.S.; CAPPELLI, M. A. Temperature measurements in low-pressure, diamond-forming, premixed flames. **Journal of Applied Physics**, v.84, n. 8, p. 4595-4602 , October 1998.

KLEIN-DOUWEL, R.J. H.; JEFFRIES, J. B.; LUQUE, J.; SMITH, G. P.; CROSLEY, D. R. **Combustion Science and Technology**. CH and Formaldehyde Structures in Partially Premixed Methane Air Coflow Flames, v.167, p. 291 (2001).

KOHSE-HÖINGHAUS, K. Laser techniques for the quantitative detection of reactive intermediates in combustion systems. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 20, p.203-279, 1994.

KOVÁCS, I. Formulae for rotational intensity distribution of triplet transitions in diatomic molecules. Budapest: Polytechnical University/ Department of Atomic Physics.

KROEPELIN, H. Temperaturbestimmungen an Lichtbögen in kohlenwasserstoffatmosphäre. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON IONIZATION PHENOMENA IN GASES, 5., 1962, Amsterdam. **Proceedings...** Amsterdam:North-Holland Publishing Company, 1962. v. 2, p. 830.

KUO, K. K. **Principles of combustion**. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 2005.

LAPWORTH, K. C. Spectroscopic temperature measurements in high temperature gases and plasmas. **Journal of Physics E: Scientific. Instruments**, v. 7, p. 413-420, June 1974.

LEVINE, N. I. **Quantum chemistry**. 3 ed. New York: Chemistry Department

Brooklyn College, 1983.

LUQUE, J.; CROSLEY, D. R. **LIFBASE**: Database and spectral simulation (version 1.5), SRI International Report MP 99-009 (1999).

MÄDLER, L.; KAMMLER, H. K.; MUELLER, R.; PRATSINIS, S.E. Controlled synthesis of nanostructured particles by same spray pyrolysis. **Journal of Aerosol Science**, v.33, p. 369-389, 2002.

MCQUAY, M.Q.; DUBEY, R. K.; NAZEER, W.A. An experimental study on the impact of acoustics and spray quality on the emissions of CO and NO from an ethanol spray flame. **Fuel**, v.77, p. 425 - 435, April 1998.

PELLERIN, S.; MUSIOL, K.; MOTRET, O.; POKRZYWKA, B.; CHAPELLE, J. Application of the (0, 0) Swan band spectrum for temperature measurements. **J. PHYS., D, Appl. Phys**, v. 29, p. 2850-2865, July 1996.

PHILLIPS, J. G. Perturbations in the Swan system of the C₂ molecule. **Journal of Molecular Spectroscopy**, v. 28, p. 233-242, 1968.

REIF, I.; FASSEL, V. A.; KNISELEY, R. N. Spectroscopic flame temperature measurements and their physical significance—I. Theoretical concepts—A critical review. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 28, p. 105-123, March 1973.

RUÃO, M.; COSTA, M.; CARVALHO, M.G. A NO_x diagnostic system based on a spectral ultraviolet/visible imaging device. **Fuel**, v.78, p. 1283 -1292, September 1999.

SAITO, K.; SAKKA, T.; OGATA, Y. H. Rotational spectra and temperature

evaluation of C_2^* molecules produced by pulsed laser irradiation to a graphite-water interface. **Journal of Applied Physics**, v.94, n.9, 2003.

SANDROWITZ, A. K.; COOKE, J. M.; GLUMAC, N. G. Flame emission spectroscopy for equivalence ratio monitoring. **Applied Spectroscopy**, v. 52, p. 658-662, 1998.

SERVAITES, J.; KRIER, H.; MELCHER, J.C. Ignition and combustion of aluminum particles in shocked $H_2O/O_2/Ar$ and $CO_2/O_2/Ar$ mixtures **Combustion and Flame**, v. 125, p. 1040-1054, April 2001.

SILVA M.A. **Espectro eletromagnético**. Publicado na página “Brasil Escola”, Disponível em www.brasilecola.com/fisica/espectro-eletromagnetico.htm. Acesso em 4 de maio de 2009.

TANABASHI, A.; HIRAO, T.; AMANO, T. The Swan system of C_2^* : A global analysis of fourier transform emission spectra. **The Astrophysical Journal Supplement Series**, v.169, p. 472-484, 2007.

WELTNER, JR. W.; VAN ZEE, R.J. Carbon molecules, Ions, and Clusters. **Chemical Reviews**, v.89, p. 1713-1747, 1989.

ZIMMER, L.; TACHIBANA, S.; TANAHASHI, M.; SHIMURA, M.; MIYAUCHI, T. In: SYMPOSIUM ON SMART CONTROL OF TURBULENCE, 6, 2005. Disponível em: www.turbulencecontrol.gr.jp/PDF/symposium/FY2004/Zimmer.pdf (2005).

APÊNDICE A – LISTAGEM DAS PARTES PRINCIPAIS DO PROGRAMA

```
#include <cstdio>
#include <cstdlib>
#include <cmath>
#include <string>
#include <iostream>
#include <fstream>
#include "Linha.h"
#include "c2f_funcao.h"

const int VS_MAX = 4;
const int MAX_VETOR = 65000;

void simula (std::string estudo, float T, int &NPONTOS, float NMMIN,
float NMMAX, float RES, double *ch, double *e_sim)
{
int I,J,K,E,P,V,VS,VI,JMAX[2][2],JMAXIMO, N,M,H,L,IND_LI,IND_LF;
double SIGMA0,TE[2], BVD[5][2][2], DVD[5][2][2], Y1D[5][2][2], Y2D[5][2][2],
YD[5][2][2], OMEGAE[2],CSIE_OMEGAE[2],GAMAE_OMEGAE[2],BE[2],DE[2],
ALFAE[2],GAMAE[2],RE[2],LAMBDA[2],Z1,Z2,PIx[150][3][5][5],RI[150][3][5][5],
QI[150][3][5][5],PIJ[150][3][3][5][5],QIJ[150][3][3][5][5],RIJ[150][3][3][5][5],
FVI[150][3][2][5],C1[150][2][5],C2[150][2][5],C3[150][2][5],U1[150][2][5],
U3[150][2][5],U1MAIS[150][2][5],U1MENOS[150][2][5],U3MAIS[150][2][5],
U3MENOS[150][2][5],FLP[150][3][5][5],FLQ[150][3][5][5],FLR[150][3][5][5],
FLPIJ[150][3][3][5][5],FLQIJ[150][3][3][5][5],FLRIJ[150][3][3][5][5],
INTP[150][3][5][5],INTQ[150][3][5][5],INTR[150][3][5][5],INTPIJ[150][3][3][5][5],
LINHA[MAX_VETOR],INTENSIDADE[MAX_VETOR],INTENSAUX,LINHAUX,
INTENSRES[MAX_VETOR],ACRESCIMO,INTQIJ[150][3][3][5][5],
INTRIJ[150][3][3][5][5],INTMAX,KBOLT,KPLANC,VLUZ,FATOR;
float TESTE, CONST;

/* Arquivos para armazenamento dos resultados:

arq1 - niveis de energia
arq2 - linhas
arq3 - forças de linhas
arq4 - temperatura - linhas - intensidades normalizadas
arq6 - dados */

//char arq1[13]="niveis.dat",arq2[13]="linhas.dat",arq3[13]="forcas.dat";
//char arq4[13]="intensid.dat",arq6[13]="dados.dat";
```

```
std::string arq1="_niveis",arq2="_linhas",arq3="_forcas";
std::string arq4="_intensid", arq6="_dados";
std::string arq7="_espectro";
std::string dat = ".dat";
```

```
char buffer [200] ;
sprintf(buffer, "%0f",T);
```

```
arq1 = estudo + arq1 + buffer + dat;
arq2 = estudo + arq2 + buffer + dat;
arq3 = estudo + arq3 + buffer + dat;
arq4 = estudo + arq4 + buffer + dat;
arq6 = estudo + arq6 + buffer + dat;
arq7 = estudo + arq7 + buffer + dat;
```

```
FILE *fp,*fq,*fr,*fs,*fu;
```

```
/* Matrizes:
```

```
2 dimensões - BV, DV, Y1, Y2, Y:
primeiro termo = E = nível eletrônico;
E = 0 = nível superior; E = 1 = nível inferior;
segundo termo = P = valor de J par ou ímpar;
P = 0 = J par; P = 1 = J ímpar
```

```
3 dimensões - C1, C2, C3, U1, U3, U1MAIS, U1MENOS, U3MAIS, U3MENOS:
primeiro termo = J
segundo termo = E = nível eletrônico
terceiro termo= V = nível vibracional
```

```
4 dimensões - Plx, RI, QI,INTP, INTQ, INTR:
primeiro termo = J
segundo termo = l = 1, 2, 3
terceiro termo = VS - nível vibracional superior
quarto termo= VI - nível vibracional inferior
```

```
4 dimensões - FLP, FLQ, FLR:
primeiro termo= J
segundo termo = E
terceiro termo= VS - nível vibracional superior
quarto termo= VI - nível vibracional inferior
```

```
5 dimensões - PIJ, QIJ, RIJ, FLPIJ, FLQIJ, FLRIJ INTPIJ, INTQIJ, INTRIJ:
primeiro termo = J
segundo termo = l = 1, 2, 3
terceiro termo = K = 1, 2, 3
```

quarto termo = VS - nível vibracional superior
quinto termo= VI - nível vibracional inferior
/* Criando e abrindo arquivo de dados */

```
if ((fp=fopen(arq1.c_str(),"w"))==NULL)
{
printf("O arquivo niveis.dat não pode ser aberto");
exit(1);
}
else
fclose(fp);
if ((fq=fopen(arq2.c_str(),"w"))==NULL)
{
printf("O arquivo linhas.dat não pode ser aberto");
exit(2);
}
else
fclose(fq);

if ((fr=fopen(arq3.c_str(),"w"))==NULL)
{
printf("O arquivo forcas.dat não pode ser aberto");
exit(3);
}
else
fclose(fr);

if ((fs=fopen(arq4.c_str(),"w"))==NULL)
{
printf("O arquivo intensid.dat não pode ser aberto");
exit(4);
}
else
fclose(fs);

if ((fu=fopen(arq6.c_str(),"w"))==NULL)
{
printf("O arquivo dados.dat não pode ser aberto");
exit(14);
}
else
fclose(fu);
```

/* Constantes rotacionais cm^{-1} :

BVD [nível vibracional] [nível eletrônico superior=0, inferior=1]
[J par=0, impar=1]

DVD [nível vibracional] [nível eletrônico superior=0, inferior=1]
[J par=0, impar=1]
Y1D [nível vibracional] [nível eletrônico superior=0, inferior=1]
[J par=0, impar=1]
Y2D [nível vibracional] [nível eletrônico superior=0, inferior=1]
[J par=0, impar=1] */

BVD[0][0][0]=1.74557;
BVD[1][0][0]=1.72535;
BVD[2][0][0]=1.70430;
BVD[3][0][0]=1.68145;
BVD[4][0][0]=1.66119;
BVD[0][0][1]=1.74544;
BVD[1][0][1]=1.72511;
BVD[2][0][1]=1.70430;
BVD[3][0][1]=1.68145;
BVD[4][0][1]=1.66090;
BVD[0][1][0]=1.6237;
BVD[1][1][0]=1.60715;
BVD[2][1][0]=1.59043;
BVD[3][1][0]=1.57362;
BVD[4][1][0]=1.5570;
BVD[0][1][1]=1.62370;
BVD[1][1][1]=1.60715;
BVD[2][1][1]=1.59043;
BVD[3][1][1]=1.57362;
BVD[4][1][1]=1.5570;

/* Constantes para correção rotacional: distorção centrífuga */

DVD[0][0][0]=6.85e-6;
DVD[1][0][0]=6.989e-6;
DVD[2][0][0]=7.300e-6;
DVD[3][0][0]=7.576e-6;
DVD[4][0][0]=6.795e-6;
DVD[0][0][1]=6.856e-6;
DVD[1][0][1]=6.992e-6;
DVD[2][0][1]=7.300e-6;
DVD[3][0][1]=7.576e-6;
DVD[4][0][1]=6.795e-6;
DVD[0][1][0]=6.40e-6;
DVD[1][1][0]=6.42e-6;
DVD[2][1][0]=6.43e-6;
DVD[3][1][0]=6.43e-6;
DVD[4][1][0]=6.54e-6;
DVD[0][1][1]=6.40e-6;

```
DVD[1][1][1]=6.42e-6;
DVD[2][1][1]=6.43e-6;
DVD[3][1][1]=6.43e-6;
DVD[4][1][1]=6.54e-6;
```

```
/* Constantes para fatores de acoplamento */
```

```
Y1D[0][0][0]=Y1D[1][0][0]=Y1D[2][0][0]=Y1D[3][0][0]=Y1D[4][0][0]=127.29;
Y1D[0][0][1]=Y1D[1][0][1]=Y1D[2][0][1]=Y1D[3][0][1]=Y1D[4][0][1]=127.29;
Y2D[0][0][0]=Y2D[1][0][0]=Y2D[2][0][0]=Y2D[3][0][0]=Y2D[4][0][0]=97.32;
Y2D[0][0][1]=Y2D[1][0][1]=Y2D[2][0][1]=Y2D[3][0][1]=Y2D[4][0][1]=97.32;
Y1D[0][1][0]=158.6981;
Y1D[1][1][0]=161.2349;
Y1D[2][1][0]=163.6433;
Y1D[3][1][0]=166.0543;
Y1D[4][1][0]=168.2237;
Y1D[0][1][1]=156.8223;
Y1D[1][1][1]=159.4936;
Y1D[2][1][1]=161.6933;
Y1D[3][1][1]=164.1714;
Y1D[4][1][1]=166.3201;
Y2D[0][1][0]=124.7987;
Y2D[1][1][0]=127.0113;
Y2D[2][1][0]=129.1189;
Y2D[3][1][0]=131.1238;
Y2D[4][1][0]=133.100;
Y2D[0][1][1]=123.1407;
Y2D[1][1][1]=125.4120;
Y2D[2][1][1]=127.4094;
Y2D[3][1][1]=129.5753;
Y2D[4][1][1]=131.4527;
```

```
/* Niveis vibracionais */
```

```
    for (V=0;V<=4;V++)
    {
        for (P=0;P<=1;P++)
        {
            for (E=0;E<=1;E++)
            {
                YD[V][E][P]=-(Y1D[V][E][P]-Y2D[V][E][P]-16./9.)/3;
            }
        }
    }
```

```
/* Valor máximo atribuído a J */
```

```

JMAX[0][0]=JMAX[0][1]=JMAX[1][0]=JMAX[1][1]=JMAXIMO=100;

/* Constantes vibracionais */
/* Os índices indicam: E = 0 = estado eletrônico superior; E = 1 = estado
eletrônico inferior */
TE[0]=20022.50;
TE[1]=714.24;
OMEGAE[0]=1788.22;
OMEGAE[1]=1641.35;
CSIE_OMEGAE[0]=16.440;
CSIE_OMEGAE[1]=11.67;
GAMAE_OMEGAE[0]=-0.5067;
GAMAE_OMEGAE[1]=0;
BE[0]=1.7527;
BE[1]=1.6324;
DE[0]=0;
DE[1]=6.44e-6;
ALFAE[0]=0.01608;
ALFAE[1]=0.01661;
GAMAE[0]=-0.001274;
GAMAE[1]=0;
RE[0]=1.2660;
RE[1]=1.3119;
LAMBDA[0]=1;
LAMBDA[1]=1;

/* Cálculo dos níveis de energia */
/* FVI[J][I][E][V] */

if ((fp=fopen(arq1.c_str(),"a"))==NULL)
{
printf ("O arquivo niveis.dat não pode ser aberto");
exit(6);
}
else
for (E=0;E<=1;E++)
{
switch(E)
{
case 0:
fputs("Nivel superior \n",fp);
break;
case 1:
fputs("Nivel inferior \n",fp);
break;
}
}

```

```

    for (V=0;V<=4;V++)
    {
        fputs("Nível vibracional V=",fp);
        fprintf(fp,"%d",V);

fputs("V J   l=1       l=2       l=3       Z1       Z2\n",fp);

    for (J=0;J<=JMAXIMO+1;J++)
    {

        /* Teste se J par ou ímpar */

        TESTE=J/2.0-(int)(J/2.0);
        if (TESTE==0.)
            P=0;
        else
            P=1;
        Z2=(Y2D[V][E][P]-2.*J*(J+1))/(Y1D[V][E][P]+4.*J*(J+1));
        Z1=sqrt(Y1D[V][E][P]+4.*J*(J+1));

        for (l=1;l<=3;l++)
        {
            switch (l)
            {
            case 1:
                FVI[J][l-1][E][V]=BVD[V][E][P]*(1.*J*(J+1)-Z1-2*Z2/3)-DVD[V][E][P]*
                pow((J-1./2),4);
                break;
            case 2:
                {
                if (J==0)
                    FVI[J][l-1][E][V]=-1;
                else
                    FVI[J][l-1][E][V]=BVD[V][E][P]*(1.*J*(J+1)+4*Z2/3)-
                    DVD[V][E][P]*pow((J+1./2),4);
                }
                break;
            case 3:
                {
                if (J==0 || J==1)
                    FVI[J][l-1][E][V]=-1;
                else
                    FVI[J][l-1][E][V]=BVD[V][E][P]*(1.*J*(J+1)+Z1-2*Z2/3)-
                    DVD[V][E][P]*pow((J+3./2),4);
                }
                break;
            }
        }
    }
}

```

```

}
}
fprintf(fp,"%d %d %e %e %e %e %e\n", V, J, FVI[J][0][E][V], FVI[J][1][E][V],
FVI[J][2][E][V], Z1,Z2);
}
}
}
fclose(fp);

```

/* Cálculo das linhas */

/* Condições para a existência das linhas:

```

para l=1, J>=0
para l=2, J>=1
para l=3, J>=2
linhas P J>=1

```

Linhas que não são possíveis (não ocorrem) */

for (VS=0;VS<=4;VS++) /* VS= nível vibracional superior */

```

{
for (VI=0;VI<=4;VI++) /*VI=nível vibracional inferior*/
{

```

```

PIx[0][0][VS][VI]=PIx[0][1][VS][VI]=PIx[0][2][VS][VI]=PIx[1][2][VS][VI]=-1.;
QI[0][1][VS][VI]=QI[0][2][VS][VI]=QI[1][2][VS][VI]=-1.;
RI[0][1][VS][VI]=RI[0][2][VS][VI]=RI[1][2][VS][VI]=-1.;
PIJ[0][0][1][VS][VI]=PIJ[0][0][2][VS][VI]=PIJ[0][1][0][VS][VI]=PIJ[0][1][2][VS][VI]=
PIJ[0][2][0][VS][VI]=-1.;
PIJ[0][2][1][VS][VI]=PIJ[1][0][2][VS][VI]=PIJ[1][2][0][VS][VI]=PIJ[1][1][2][VS][VI]=
PIJ[1][2][1][VS][VI]=-1.;
QIJ[0][0][1][VS][VI]=QIJ[0][0][2][VS][VI]=QIJ[0][1][0][VS][VI]=QIJ[0][1][2][VS][VI]=
=QIJ[0][2][0][VS][VI]=-1.;
QIJ[0][2][1][VS][VI]=QIJ[1][0][2][VS][VI]=QIJ[1][2][0][VS][VI]=QIJ[1][1][2][VS][VI]=
=QIJ[1][2][1][VS][VI]=-1.;
RIJ[0][0][1][VS][VI]=RIJ[0][0][2][VS][VI]=RIJ[0][1][0][VS][VI]=RIJ[0][1][2][VS][VI]=
RIJ[0][2][0][VS][VI]=-1.;
RIJ[0][2][1][VS][VI]=RIJ[1][0][2][VS][VI]=RIJ[1][2][0][VS][VI]=RIJ[1][1][2][VS][VI]=
RIJ[1][2][1][VS][VI]=-1.;

```

/* Deste modo são calculadas as linhas para J<2 */

```

SIGMA0=(TE[0]-TE[1])+(OMEGAE[0]*(VS+1./2.)-CSIE_OMEGAE[0]*
pow((VS+1./2.),2.)+GAMAE_OMEGAE[0]*pow((VS+1./2.),3))-
OMEGAE[1]*(VI+1./2.)-CSIE_OMEGAE[1]*pow((VI+1./2.),2)+
GAMAE_OMEGAE[1]*pow((VI+1./2.),3));

```



```

QI[0][0][VS][VI]=SIGMA0+FVI[0][0][0][VS]-FVI[0][0][1][VI];
RI[0][0][VS][VI]=SIGMA0+FVI[1][0][0][VS]-FVI[0][0][1][VI];
PIx[1][0][VS][VI]=SIGMA0+FVI[0][0][0][VS]-FVI[1][0][1][VI];
QI[1][0][VS][VI]=SIGMA0+FVI[1][0][0][VS]-FVI[1][0][1][VI];
RI[1][0][VS][VI]=SIGMA0+FVI[2][0][0][VS]-FVI[1][0][1][VI];
PIx[1][1][VS][VI]=SIGMA0+FVI[0][1][0][VS]-FVI[1][1][1][VI];
QI[1][1][VS][VI]=SIGMA0+FVI[1][1][0][VS]-FVI[1][1][1][VI];
RI[1][1][VS][VI]=SIGMA0+FVI[2][1][0][VS]-FVI[1][1][1][VI];
PIJ[1][0][1][VS][VI]=SIGMA0+FVI[0][0][0][VS]-FVI[1][1][1][VI];
PIJ[1][1][0][VS][VI]=SIGMA0+FVI[0][1][0][VS]-FVI[1][0][1][VI];
QIJ[1][1][0][VS][VI]=SIGMA0+FVI[1][1][0][VS]-FVI[1][0][1][VI];
QIJ[1][0][1][VS][VI]=SIGMA0+FVI[1][0][0][VS]-FVI[1][1][1][VI];
RIJ[1][1][0][VS][VI]=SIGMA0+FVI[2][1][0][VS]-FVI[1][0][1][VI];
RIJ[1][0][1][VS][VI]=SIGMA0+FVI[2][0][0][VS]-FVI[1][1][1][VI];

for (J=2;J<=JMAXIMO;J++)
{
for (I=1;I<=3;I++)
{

PIx[J][I-1][VS][VI]=SIGMA0+FVI[J-1][I-1][0][VS]-FVI[J][I-1][1][VI];
QI[J][I-1][VS][VI]=SIGMA0+FVI[J][I-1][0][VS]-FVI[J][I-1][1][VI];
RI[J][I-1][VS][VI]=SIGMA0+FVI[J+1][I-1][0][VS]-FVI[J][I-1][1][VI];

for (K=1;K<=3;K++)
{
if (I==K)
NADA=0;
else
{
PIJ[J][I-1][K-1][VS][VI]=SIGMA0+FVI[J-1][I-1][0][VS]-FVI[J][K-1][1][VI];
QIJ[J][I-1][K-1][VS][VI]=SIGMA0+FVI[J][I-1][0][VS]-FVI[J][K-1][1][VI];
RIJ[J][I-1][K-1][VS][VI]=SIGMA0+FVI[J+1][I-1][0][VS]-FVI[J][K-1][1][VI];

}
}
}
}
}

if ((fq=fopen(arq2.c_str(),"a"))==NULL)
{
printf("O arquivo linhas.dat não pode ser aberto");
exit(7);
}

```

```

else
fputs("\n VS  VI  J    P1      P2      P3      Q1      Q2      Q3
R1      R2      R3\n",fq);
for(VS=0;VS<=4;VS++)
{
for(VI=0;VI<=4;VI++)
{

    for(J=0;J<=JMAXIMO;J++)
    {

        fprintf(fq,"%d  %d  %d      %e  %e  %e  %e  %e  %e  %e  %e
        %e\n",VS,VI,J,PIx[J][0][VS][VI],PIx[J][1][VS][VI],PIx[J][2][VS][VI],QI[J][0][VS][VI],
        QI[J][1][VS][VI],QI[J][2][VS][VI],RI[J][0][VS][VI],RI[J][1][VS][VI],RI[J][2][VS][VI]);

    }
}
}

fputs("\n VS  VI  J    P12      P13      P21      P23      P31
P32\n",fq);

for(VS=0;VS<=4;VS++)
{
for(VI=0;VI<=4;VI++)
{
for(J=0;J<=JMAXIMO;J++)
{

    fprintf(fq,"%d      %d      %d      %e      %e      %e      %e      %e
    %e\n",VS,VI,J,PIJ[J][0][1][VS][VI],PIJ[J][0][2][VS][VI],PIJ[J][1][0][VS][VI],PIJ[J][1]
    [2][VS][VI],PIJ[J][2][0][VS][VI],PIJ[J][2][1][VS][VI]);

}
}
}

fputs("\n VS  VI  J    Q12      Q13      Q21      Q23      Q31
Q32\n",fq);
for(VS=0;VS<=4;VS++)
{
for(VI=0;VI<=4;VI++)
{
    for(J=0;J<=JMAXIMO;J++)
    {
        fprintf(fq,"%d      %d      %d      %e      %e      %e      %e      %e
        %e\n",VS,VI,J,QIJ[J][0][1][VS][VI],QIJ[J][0][2][VS][VI],QIJ[J][1][0][VS][VI],
        QIJ[J][1][2][VS][VI],QIJ[J][2][0][VS][VI],QIJ[J][2][1][VS][VI]);
    }
}
}

```

```

}
}
}
fputs("\n VS VI J R12 R13 R21 R23 R31
R32\n",fq);

for(VS=0;VS<=4;VS++)
{
for(VI=0;VI<=4;VI++)
{
for(J=0;J<=JMAXIMO;J++)
{

fprintf(fq,"%d %d %d %e %e %e %e %e
%e\n",VS,VI,J,RIJ[J][0][1][VS][VI],RIJ[J][0][2][VS][VI],RIJ[J][1][0][VS][VI],RIJ[J][1][2][VS][VI],RIJ[J][2][0][VS][VI],RIJ[J][2][1][VS][VI]);
}
}
}
fclose(fq);

/* Intensidade das linhas */
for (V=0;V<=4;V++)
{

for (E=0;E<=1;E++)
{
for (J=0;J<=(JMAXIMO+1);J++)
{

/* Teste se J é par ou ímpar */
TESTE=J/2.0-(int)(J/2.0);
if (TESTE==0.)
P=0;
else
P=1;
if (J==0 || J==1)
C1[J][E][V]=1.;
else
C1[J][E][V]=YD[V][E][P]*(YD[V][E][P]-4.)*(J-1)*(J+2)+2.*(2.*J+1)*(J-1)*J*(J+1);
C2[J][E][V]=YD[V][E][P]*(YD[V][E][P]-4.)+4.*J*(J+1);
C3[J][E][V]=YD[V][E][P]*(YD[V][E][P]-4.)*J*(J+1)+2.*(2.*J+1)*J*(J+1)*(J+2);
U1[J][E][V]=sqrt(YD[V][E][P]*(YD[V][E][P]-4.)+4.*J*J);
U3[J][E][V]=sqrt(YD[V][E][P]*(YD[V][E][P]-4.)+4.*(J+1)*(J+1));
U1MAIS[J][E][V]=U1[J][E][V]+(YD[V][E][P]-2.);
U1MENOS[J][E][V]=U1[J][E][V]-(YD[V][E][P]-2.);

```

```

U3MAIS[J][E][V]=U3[J][E][V]+(YD[V][E][P]-2.);
U3MENOS[J][E][V]=U3[J][E][V]-(YD[V][E][P]-2.);

}
}
}

/* Força de linha rotacional FLP[I][J], FLQ[I][J], etc.*/

if ((fr=fopen(arq3.c_str(),"a"))==NULL)
{
printf("O arquivo forcas.dat não pode ser aberto");
exit(8);
}
else
fputs("\n VS    VI    J    FLP1    FLP2    FLP3    FLQ1    FLQ2
FLQ3    FLR1    FLR2    FLR3\n",fr);

for (VS=0;VS<=4;VS++)
{

for (VI=0;VI<=4;VI++)
{

for (J=0;J<=JMAXIMO;J++)
{

/* Teste se J é par ou ímpar */

TESTE=J/2.0f-(int)(J/2.0f);
if (TESTE==0.)
P=0;
else
P=1;

FLP[J][0][VS][VI]=1.*(J-1)*(J+1)/(16.*J*C1[J-1][0][VS]*C1[J][1][VI])*pow
(8.*(J-2)*(J-1)*J*(J+1)+1.*(J-2)*(J+2)*U1MENOS[J-1][0][VS]*
U1MENOS[J][1][VI]+1.*J*U1MAIS[J-1][0][VS]*U1MAIS[J][1][VI],2);
FLP[J][1][VS][VI]=1.*(J-1)*(J+1)/(1.*J*C2[J-1][0][VS]*C2[J][1][VI])*
pow((YD[0][VS][P]-2)*(YD[1][VI][P]-2)+2.*(1.*(J-2)*(J+2)+1.*J*J),2);
FLQ[J][1][VS][VI]=1.*(2.*J+1)/(1.*J*(J+1)*C2[J][0][VS]*C2[J][1][VI])*
pow((YD[0][VS][P]-2)*(YD[1][VI][P]-2)+4.*(J-1)*(J+2),2);
FLR[J][1][VS][VI]=1.*J*(J+2)/((J+1.)*C2[J+1][0][VS]*C2[J][1][VI])*
pow((YD[0][VS][P]-2)*(YD[1][VI][P]-2)+2.*(1.*(J-1)*(J+3)+1.*(J+1)*(J+1)),2);
FLP[J][2][VS][VI]=1.*(J-1)*(J+1)/(16.*J*C3[J-1][0][VS]*C3[J][1][VI])*pow(8.*(J-1)*
J*(J+1)*(J+2)+1.*(J-2)*(J+2)*U3MAIS[J-1][0][VS]*U3MAIS[J][1][VI]+

```

$1.*J*J*U3MENOS[J-1][0][VS]*U3MENOS[J][1][VI],2);$
 $FLQ[J][2][VS][VI]=1.*(J+2)*(J+2)*(2.*J+1)/(4.*J*(J+1)*C3[J][0][VS]*C3[J][1][VI])*$
 $pow(4.*J*J*(J+2)+1.*(J-1)*U3MAIS[J][0][VS]*U3MAIS[J][1][VI],2);$
 $FLR[J][2][VS][VI]=1.*J*(J+2)/(16.*(J+1)*C3[J+1][0][VS]*C3[J][1][VI])*$
 $pow(8.*J*(J+1)*(J+2)*(J+3)+1.*(J-1)*(J+3)*U3MAIS[J+1][0][VS]*$
 $U3MAIS[J][1][VI]+1.*(J+1)*(J+1)*U3MENOS[J+1][0][VS]*U3MENOS[J][1][VI],2);$
 $FLQ[J][0][VS][VI]=1.*(J-1)*(J-1)*(2.*J+1)/(4.*J*(J+1)*C1[J][0][VS]*C1[J][1][VI])*$
 $pow(4.*(J-1)*(J+1)*(J+1)+1.*(J+2)*U1MENOS[J][0][VS]*U1MENOS[J][1][VI],2);$
 $FLR[J][0][VS][VI]=1.*J*(J+2)/(16.*(J+1)*C1[J+1][0][VS]*C1[J][1][VI])*$
 $pow(8.*(J-1)*J*(J+1)*(J+2)+1.*(J-1)*(J+3)*U1MENOS[J+1][0][VS]*$
 $U1MENOS[J][1][VI]+1.*(J+1)*(J+1)*U1MAIS[J+1][0][VS]*U1MAIS[J][1][VI],2);$
 $FLPIJ[J][0][1][VS][VI]=1.*(J-1)*(J+1)/(2.*J*C1[J-1][0][VS]*C2[J][1][VI])*$
 $pow(-2.*(J-2)*J*(YD[1][VI][P]-2)-1.*(J-2)*(J+2)*U1MENOS[J-1][0][VS]+$
 $1.*J*J*U1MAIS[J-1][0][VS],2);$
 $FLPIJ[J][0][2][VS][VI]=1.*(J-1)*(J+1)/(16.*J*C1[J-1][0][VS]*C3[J][1][VI])*$
 $pow(-8.*(J-2)*J*J*(J+2)+1.*(J-2)*(J+2)*U1MENOS[J-1][0][VS]*$
 $U3MAIS[J][1][VI]+1.*J*J*U1MAIS[J-1][0][VS]*U3MENOS[J][1][VI],2);$
 $FLPIJ[J][1][0][VS][VI]=1.*(J-1)*(J+1)/(2.*J*C2[J-1][0][VS]*C1[J][1][VI])*$
 $pow(-2.*(J-1)*(J+1)*(YD[0][VS][P]-2)-1.*(J-2)*(J+2)*U1MENOS[J][1][VI]+$
 $1.*J*J*U1MAIS[J][1][VI],2);$
 $FLPIJ[J][1][2][VS][VI]=1.*(J-1)*(J+1)/(2.*J*C2[J-1][0][VS]*C3[J][1][VI])*$
 $pow(2.*J*(J+2)*(YD[0][VS][P]-2)-1.*(J-2)*(J+2)*U3MAIS[J][1][VI]+$
 $1.*J*J*U3MENOS[J][1][VI],2);$
 $FLPIJ[J][2][0][VS][VI]=1.*(J-1)*(J+1)/(16.*J*C3[J-1][0][VS]*C1[J][1][VI])*pow(-$
 $8.*(J-1)*(J-1)*(J+1)*(J+1)+1.*(J-2)*(J+2)*U3MAIS[J-1][0][VS]*$
 $U1MENOS[J][1][VI]+1.*J*J*U3MENOS[J-1][0][VS]*U1MAIS[J][1][VI],2);$
 $FLPIJ[J][2][1][VS][VI]=1.*(J-1)*(J+1)/(2.*J*C3[J-1][0][VS]*C2[J][1][VI])*$
 $pow(2.*(J-1)*(J+1)*(YD[1][VI][P]-2)-1.*(J-2)*(J+2)*U3MAIS[J-1][0][VS]+$
 $1.*J*J*U3MENOS[J-1][0][VS],2);$
 $FLQIJ[J][0][1][VS][VI]=2.*(J-1)*(J-1)*(2.*J+1)/(1.*J*(J+1)*C1[J][0][VS]*$
 $C2[J][1][VI])*pow(1.*(J+1)*(YD[1][VI][P]-2)+1.*(J+2)*U1MENOS[J][0][VS],2);$
 $FLQIJ[J][0][2][VS][VI]=1.*(J+2)*(J+2)*(2.*J+1)/(4.*J*(J+1)*C1[J][0][VS]*C3[J][1][$
 $VI])*pow(-4.*(J-1)*J*(J+1)+1.*(J-1)*U1MENOS[J][0][VS]*U3MAIS[J][1][VI],2);$
 $FLQIJ[J][1][0][VS][VI]=2.*(J-1)*(J-1)*(2.*J+1)/(1.*J*(J+1)*C2[J][0][VS]*$
 $C1[J][1][VI])*pow(1.*(J+1)*(YD[0][VS][P]-2)+1.*(J+2)*U1MENOS[J][1][VI],2);$
 $FLQIJ[J][1][2][VS][VI]=2.*(J+2)*(J+2)*(2.*J+1)/(1.*J*(J+1)*C2[J][0][VS]*$
 $C3[J][1][VI])*pow(1.*J*(YD[0][VS][P]-2)-1.*(J-1)*U3MAIS[J][1][VI],2);$
 $FLQIJ[J][2][0][VS][VI]=1.*(J-1)*(J-1)*(2.*J+1)/(4.*J*(J+1)*C3[J][0][VS]*$
 $C1[J][1][VI])*pow(-4.*J*(J+1)*(J+2)+1.*(J+2)*U3MAIS[J][0][VS]*$
 $U1MENOS[J][1][VI],2);$
 $FLQIJ[J][2][1][VS][VI]=2.*(J+2)*(J+2)*(2.*J+1)/(1.*J*(J+1)*C3[J][0][VS]*C2[J][1][$
 $VI])*pow(1.*J*(YD[1][VI][P]-2)-1.*(J-1)*U3MAIS[J][0][VS],2);$
 $FLRIJ[J][0][1][VS][VI]=1.*J*(J+2)/(2.*(J+1)*C1[J+1][0][VS]*C2[J][1][VI])*$
 $pow(-2.*J*(J+2)*(YD[1][VI][P]-2)-1.*(J-1)*(J+3)*U1MENOS[J+1][0][VS]+$
 $1.*(J+1)*(J+1)*U1MAIS[J+1][0][VS],2);$
 $FLRIJ[J][0][2][VS][VI]=1.*J*(J+2)/(16.*(J+1)*C1[J+1][0][VS]*C3[J][1][VI])*$

```

pow(-8.*J*J*(J+2)*(J+2)+1.*(J-1)*(J+3)*U1MENOS[J+1][0][VS]*
U3MAIS[J][1][VI]+1.*(J+1)*(J+1)*U1MAIS[J+1][0][VS]*U3MENOS[J][1][VI],2);
FLRIJ[J][1][0][VS][VI]=1.*J*(J+2)/(2.*(J+1)*C2[J+1][0][VS]*C1[J][1][VI])*
pow(-2.*(J-1)*(J+1)*(YD[0][VS][P]-2)-1.*(J-1)*(J+3)*U1MENOS[J][1][VI]+
1.*(J+1)*(J+1)*U1MAIS[J][1][VI],2);
FLRIJ[J][1][2][VS][VI]=1.*J*(J+2)/(2.*(J+1)*C2[J+1][0][VS]*C3[J][1][VI])*
pow(2.*J*(J+2)*(YD[0][VS][P]-2)-1.*(J-1)*(J+3)*U3MAIS[J][1][VI]+
1.*(J+1)*(J+1)*U3MENOS[J][1][VI],2);
FLRIJ[J][2][0][VS][VI]=1.*J*(J+2)/(16.*(J+1)*C3[J+1][0][VS]*C1[J][1][VI])*
pow(-8.*(J-1)*(J+1)*(J+1)*(J+3)+1.*(J-1)*(J+3)*U3MAIS[J+1][0][VS]*
U1MENOS[J][1][VI]+1.*(J+1)*(J+1)*U3MENOS[J+1][0][VS]*U1MAIS[J][1][VI],2);
FLRIJ[J][2][1][VS][VI]=1.*J*(J+2)/(2.*(J+1)*C3[J+1][0][VS]*C2[J][1][VI])*
pow(2.*(J+1)*(J+3)*(YD[1][VI][P]-2)-1.*(J-1)*(J+3)*U3MAIS[J+1][0][VS]+
1.*(J+1)*(J+1)*U3MENOS[J+1][0][VS],2);

```

```

if (J==0 || J==1)

```

```

{
FLP[0][0][VS][VI]=FLP[0][1][VS][VI]=FLP[0][2][VS][VI]=FLQ[0][0][VS][VI]=
FLQ[0][1][VS][VI]=FLQ[0][2][VS][VI]=FLR[0][2][VS][VI]=FLP[1][2][VS][VI]=0.;
FLPIJ[0][0][1][VS][VI]=FLPIJ[0][0][2][VS][VI]=FLPIJ[0][1][0][VS][VI]=
FLPIJ[0][1][2][VS][VI]=FLPIJ[0][2][0][VS][VI]=FLPIJ[0][2][1][VS][VI]=0.;
FLQIJ[0][0][1][VS][VI]=FLQIJ[0][0][2][VS][VI]=FLQIJ[0][1][0][VS][VI]=
FLQIJ[0][1][2][VS][VI]=FLQIJ[0][2][0][VS][VI]=FLQIJ[0][2][1][VS][VI]=0.;
FLPIJ[1][2][0][VS][VI]=FLPIJ[1][2][1][VS][VI]=FLRIJ[0][0][2][VS][VI]=
FLRIJ[0][1][2][VS][VI]=0.;
}
fprintf(fr,"%d %d %d %e %e %e %e %e %e %e %e %e\n",VS,VI,J,FLP[J][0][VS][VI],FLP[J][1][VS][VI],FLP[J][2][VS][VI],FLQ[J][0][VS][VI],FLQ[J][1][VS][VI],FLQ[J][2][VS][VI],FLR[J][0][VS][VI],FLR[J][1][VS][VI],FLR[J][2][VS][VI]);

```

```

}
}
}
fputs("\n VS VI J FLP12 FLP13 FLP21 FLP23 FLP31
FLP32\n",fr);
for (VS=0;VS<=4;VS++)
{
for (VI=0;VI<=4;VI++)
{
for(J=0;J<=JMAXIMO;J++)
{
fprintf(fr,"%d %d %d %e %e %e %e %e %e\n",VS,VI,J,FLPIJ[J][0][1][VS][VI],FLPIJ[J][0][2][VS][VI],FLPIJ[J][1][0][VS][VI],FLPIJ[J][1][2][VS][VI],FLPIJ[J][2][0][VS][VI],FLPIJ[J][2][1][VS][VI]);

```

```

}
}
}
fputs("\n VS VI J   FLQ12       FLQ13       FLQ21       FLQ23       FLQ31
FLQ32\n",fr);
for (VS=0;VS<=4;VS++)
{
    for (VI=0;VI<=4;VI++)
    {
        for(J=0;J<=JMAXIMO;J++)
        {
            fprintf(fr,"%d       %d       %d           %e       %e       %e       %e       %e
            %e\n",VS,VI,J,FLQIJ[J][0][1][VS][VI],FLQIJ[J][0][2][VS][VI],FLQIJ[J][1][0][VS][VI]
            ,FLQIJ[J][1][2][VS][VI],FLQIJ[J][2][0][VS][VI],FLQIJ[J][2][1][VS][VI]);

        }
    }
}

fputs("\n VS VI J   FLR12       FLR13       FLR21       FLR23       FLR31
FLR32\n",fr);

for (VS=0;VS<=4;VS++)
{
    for (VI=0;VI<=4;VI++)
    {
        for(J=0;J<=JMAXIMO;J++)
        {
            fprintf(fr,"%d       %d       %d           %e       %e       %e       %e       %e
            %e\n",VS,VI,J,FLRIJ[J][0][1][VS][VI],FLRIJ[J][0][2][VS][VI],FLRIJ[J][1][0][VS][VI],
            FLRIJ[J][1][2][VS][VI],FLRIJ[J][2][0][VS][VI],FLRIJ[J][2][1][VS][VI]);

        }
    }
}
fclose(fr);

//----- Cálculo de Intensidade-----
/* Constantes a serem usadas:
CONST = constante que depende da eficiência de detecção
KBOLT = constante de Boltzmann
KPLANC = constante de Planck
VLUZ = velocidade da luz */

CONST=1.;
KBOLT=1.38044e-16;
KPLANC=6.62517e-27;

```

```

VLUZ=2.99793e10;
FATOR=KPLANC*VLUZ/KBOLT;

/* Temperaturas (em Kelvin) */

if ((fs=fopen(arq4.c_str(),"a"))==NULL)
{
printf("O arquivo intensid.dat não pode ser aberto");
exit(10);
}
else
{
fputs("Temperatura = ",fs);
fprintf(fs,"%f\n",T);
}

INTMAX=0.;

/* Intensidades das linhas */

for (VS=0;VS<=VS_MAX;VS++)
{
for (VI=0;VI<=VS_MAX;VI++)
{
for (J=0;J<=JMAXIMO;J++)
{
for (I=1;I<=3;I++)
{
if(J==0)
INTP[J][I-1][VS][VI]=-1.;
else
{
if (J==1 && I==3)
INTP[J][I-1][VS][VI]=-1.;
else
{
INTP[J][I-1][VS][VI]=CONST*FLP[J][I-1][VS][VI]*pow(Plx[J][I-1][VS][VI],4)*
exp(-(FVI[J-1][I-1][0][VS]+(OMEGAE[0]*(VS+1./2.)-CSIE_OMEGAE[0]*
pow((VS+1./2.),2)+GAMAE_OMEGAE[0]*pow((VS+1./2.),3)))*FATOR/T);
if (INTP[J][I-1][VS][VI]>INTMAX)
INTMAX=INTP[J][I-1][VS][VI];
else
NADA=0;
}
}
}
}
if(J==0 && (I==2 || I==3))

```



```

INTQ[J][I-1][VS][VI]=INTR[J][I-1][VS][VI]=-1.;
else
{
if(J==1 && I==3)
INTQ[J][I-1][VS][VI]=INTR[J][I-1][VS][VI]=-1.;
else
{
INTQ[J][I-1][VS][VI]=CONST*FLQ[J][I-1][VS][VI]*pow(QI[J][I-1][VS][VI],4)*
exp(-(FVI[J][I-1][0][VS]+(OMEGAE[0]*(VS+1./2.)-CSIE_OMEGAE[0]*
pow((VS+1./2.),2)+GAMAE_OMEGAE[0]*pow((VS+1./2.),3)))*FATOR/T);

if (INTQ[J][I-1][VS][VI]>INTMAX)
INTMAX=INTQ[J][I-1][VS][VI];
else
NADA=0;
INTR[J][I-1][VS][VI]=CONST*FLR[J][I-1][VS][VI]*pow(RI[J][I-1][VS][VI],4)*
exp(-(FVI[J+1][I-1][0][VS]+(OMEGAE[0]*(VS+1./2.)-CSIE_OMEGAE[0]*
pow((VS+1./2.),2)+GAMAE_OMEGAE[0]*pow((VS+1./2.),3)))*FATOR/T);

if (INTR[J][I-1][VS][VI]>INTMAX)
INTMAX=INTR[J][I-1][VS][VI];
else
NADA=0;
}
}
for(K=1;K<=3;K++)
{
if (I==K)
NADA=0;
else
{
if(J==0)
INTPIJ[J][I-1][K-1][VS][VI]=INTQIJ[J][I-1][K-1][VS][VI]=
INTRIJ[J][I-1][K-1][VS][VI]=-1;
else
{
if (J==1 && ((I==1 && K==3) || (I==3 && K==1) || (I==2 && K==3) || (I==3 &&
K==2)))
INTPIJ[J][I-1][K-1][VS][VI]=INTQIJ[J][I-1][K-1][VS][VI]=
INTRIJ[J][I-1][K-1][VS][VI]= -1.;
else
{
INTPIJ[J][I-1][K-1][VS][VI]=CONST*FLPIJ[J][I-1][K-1][VS][VI]*
pow(PIJ[J][I-1][K-1][VS][VI],4)*exp(-(FVI[J-1][I-1][0][VS]+(OMEGAE[0]*
(VS+1./2.)-CSIE_OMEGAE[0]*pow((VS+1./2.),2)+GAMAE_OMEGAE[0]*
pow((VS+1./2.),3)))*FATOR/T);

```



```
fputs("\n Intensidade normalizada\n VS VI J Linha Q1 Linha Q2 Linha
Q3\n",fs);
```

```
for (VS=0;VS<=VS_MAX;VS++)
{
for (VI=0;VI<=VS_MAX;VI++)
{
for (J=0;J<=JMAXIMO;J++)
{

fprintf(fs,"%d %d %d %e %e
%e\n",VS,VI,J,INTQ[J][0][VS][VI]/INTMAX*1000,INTQ[J][1][VS][VI]/INTMAX*10
00,INTQ[J][2][VS][VI]/INTMAX*1000);
}
}
}
}
```

```
fputs("\n Intensidade normalizada\n VS VI J Linha R1 Linha R2 Linha
R3\n",fs);
```

```
for (VS=0;VS<=VS_MAX;VS++)
{
for (VI=0;VI<=VS_MAX;VI++)
{
for (J=0;J<=JMAXIMO;J++)
{
fprintf(fs,"%d %d %d %e %e
%e\n",VS,VI,J,INTR[J][0][VS][VI]/INTMAX*1000,INTR[J][1][VS][VI]/INTMAX*100
0,INTR[J][2][VS][VI]/INTMAX*1000);
}
}
}
}
```

```
fputs("\n Intensidade normalizada\n VS VI J Linha P12 Linha P13 Linha
P21 Linha P23 Linha P31 Linha P32\n",fs);
```

```
for (VS=0;VS<=VS_MAX;VS++)
{
for (VI=0;VI<=VS_MAX;VI++)
{
for (J=0;J<=JMAXIMO;J++)
{
fprintf(fs,"%d %d %d %e %e %e %e %e
%e\n",VS,VI,J,INTPIJ[J][0][1][VS][VI]/INTMAX*1000,INTPIJ[J][0][2][VS][VI]/INT
MAX*1000,INTPIJ[J][1][0][VS][VI]/INTMAX*1000,INTPIJ[J][1][2][VS][VI]/INTMA
X*1000,INTPIJ[J][2][0][VS][VI]/INTMAX*1000,INTPIJ[J][2][1][VS][VI]/INTMAX*1
000);
}
}
}
}
```

```

    }
    }
}
fputs("\n Intensidade normalizada\n VS VI J Linha Q12 Linha Q13 Linha
Q21 Linha Q23 Linha Q31 Linha Q32\n",fs);

for (VS=0;VS<=VS_MAX;VS++)
{
    for (VI=0;VI<=VS_MAX;VI++)
    {
        for (J=0;J<=JMAXIMO;J++)
        {
            fprintf(fs,"%d %d %d %e %e %e %e %e
%e\n",VS,VI,J,INTQIJ[J][0][1][VS][VI]/INTMAX*1000,INTQIJ[J][0][2][VS][VI]/INT
MAX*1000,INTQIJ[J][1][0][VS][VI]/INTMAX*1000,INTQIJ[J][1][2][VS][VI]/INTMA
X*1000,INTQIJ[J][2][0][VS][VI]/INTMAX*1000,INTQIJ[J][2][1][VS][VI]/INTMAX*1
000);
        }
    }
}
fputs("\n Intensidade normalizada\nJ Linha R12 Linha R13 Linha R21
Linha R23 Linha R31 Linha R32\n",fs);

for (VS=0;VS<=VS_MAX;VS++)
{
    for (VI=0;VI<=VS_MAX;VI++)
    {
        for (J=0;J<=JMAXIMO;J++)
        {
            fprintf(fs,"%d %d %d %e %e %e %e %e
%e\n",VS,VI,J,INTRIJ[J][0][1][VS][VI]/INTMAX*1000,INTRIJ[J][0][2][VS][VI]/INT
MAX*1000,INTRIJ[J][1][0][VS][VI]/INTMAX*1000,INTRIJ[J][1][2][VS][VI]/INTMA
X*1000,INTRIJ[J][2][0][VS][VI]/INTMAX*1000,INTRIJ[J][2][1][VS][VI]/INTMAX*1
000);
        }
    }
}

fclose(fs);

//-----
CLinha espectro[MAX_VETOR];

/*Ordenar as linhas */
L=0;

```

```

for (VS=0;VS<=VS_MAX;VS++)
{
for (VI=0;VI<=VS_MAX;VI++)
{
for (J=0;J<=JMAXIMO;J++)
{
for (I=1;I<=3;I++)
{

LINHA[L]= (1./PIx[J][I-1][VS][VI])*1.e+7; INTENSIDADE[L]=INTP[J][I-1][VS][VI];
// (1/Linha*1.e+7) transforma as linhas em nm.
espectro[L].set_Parametros(VS,VI,J,I, I, LINHA[L], INTENSIDADE[L], "P");

L=L+1;

LINHA[L]= (1./QI[J][I-1][VS][VI])*1.e+7; INTENSIDADE[L]=INTQ[J][I-1][VS][VI];
espectro[L].set_Parametros(VS,VI,J,I, I, LINHA[L], INTENSIDADE[L], "Q");

L=L+1;

LINHA[L]= (1./RI[J][I-1][VS][VI])*1.e+7; INTENSIDADE[L]=INTR[J][I-1][VS][VI];
espectro[L].set_Parametros(VS,VI,J,I, I, LINHA[L], INTENSIDADE[L], "R");

L=L+1;

for(K=1;K<=3;K++)
{
if(I==K)
NADA=0;
else
{
LINHA[L]= (1./PIJ[J][I-1][K-1][VS][VI])*1.e+7;INTENSIDADE[L]=INTPIJ[J][I-
1][K-1][VS][VI];
espectro[L].set_Parametros(VS,VI,J,I, K, LINHA[L], INTENSIDADE[L], "P");

L=L+1;

LINHA[L]= (1./QIJ[J][I-1][K-1][VS][VI])*1.e+7;INTENSIDADE[L]=INTQIJ[J][I-
1][K-1][VS][VI];
espectro[L].set_Parametros(VS,VI,J,I, K, LINHA[L], INTENSIDADE[L], "Q");

L=L+1;

LINHA[L]=(1./ RIJ[J][I-1][K-1][VS][VI])*1.e+7;INTENSIDADE[L]=INTRIJ[J][I-
1][K-1][VS][VI];
espectro[L].set_Parametros(VS,VI,J,I, K, LINHA[L], INTENSIDADE[L], "R");

```

```

}
}
    L=L+1;
}
}
}
}

LINHA[L]=10000;

//ORDENAR:

N=L-1;

bool voltar = true;
while(voltar)
{
for (M=0, voltar = false; M<=N; M++)
{
if (LINHA[M]==-1.e+7) // condicional devido as linhas que são proibidas
aparecerem com o valor -1
    INTENSIDADE[M]=0.; // coloca o valor 0 nas intensidades respectivas as
linhas proibidas.
    else
if (LINHA[M]>LINHA[M+1]) // realiza a troca e marca para retornar nova
varredura do vetor
    {
        LINHAUX =LINHA[M];
        LINHA[M]=LINHA[M+1];
        LINHA[M+1]=LINHAUX;

        INTENSAUX=INTENSIDADE[M];
        INTENSIDADE[M]=INTENSIDADE[M+1];
        INTENSIDADE[M+1]=INTENSAUX;

voltar = true;
    }
}
}
}
***** */
/* Resolução */

for (M=0;M<=N;M++)
{
INTENSRES[M]=INTENSIDADE[M];

```

```

}
for (M=0;M<=N;M++)
{
for(H=M-1;H>=0;H--)
{

ACRESCIMO=INTENSIDADE[M]*exp(-4*log(2.)*(LINHA[H-1]-
LINHA[M])*(LINHA[H-1]-LINHA[M])/(RES*RES));

if (ACRESCIMO<(1.e-5))
break;
else
{
INTENSRES[H]=INTENSRES[H]+ ACRESCIMO;
}
}
for (H=M+1;H<=N;H++)
{

ACRESCIMO=INTENSIDADE[M]*exp(-4*log(2.)*(LINHA[H]-
LINHA[M])*(LINHA[H]-LINHA[M])/(RES*RES));

if(ACRESCIMO<(1.e-5))
break;
else

INTENSRES[H]=INTENSRES[H]+ACRESCIMO;
}
}

/* normalização */

INTMAX=INTENSRES[0];

for(M=1;M<=N;M++)
{
if(INTENSRES[M]>INTMAX) INTMAX=INTENSRES[M]; // busca pelo
intensidade máxima
}

if((fu=fopen(arq6.c_str(),"w"))==NULL)
{
printf("O arquivo dados.dat não pode ser aberto");
exit(14);
}
else

```

```

{
fputs("\nTEMPERATURA M LINHA INTENSIDADE \n",fu);
for (M=0;M<=N;M++)
{
INTENSRES[M]=INTENSRES[M]/INTMAX*1000; // normalização pelo máximo
fprintf(fu,"%e %d %e %e\n",T,M,LINHA[M],INTENSRES[M]);
}

for (M=0; M<=N; M++)
{
if (LINHA[M] >= NMMIN) {
IND_LI=M; //IND-LI= ÍNDICE DE LINHA INICIAL
break; // interrompe o laço for
}
}
if (NMMAX > LINHA[N]) NMMAX = LINHA[N];

for ( /* o índice M começa a ser contado a partir do valor do laço anterior
interrompido*/; M<=N; M++)
{
if (LINHA[M] >= NMMAX)
{
IND_LF=M;// IND-LF= ÍNDICE DE LINHA FINAL
break; // interrompe o laço for
}
}
for (int i=IND_LI; i<=IND_LF;i++)
{
ch[i-IND_LI]=LINHA[i];
e_sim[i-IND_LI]=INTENSRES[i];
}
if ((fu=fopen(arq7.c_str(),"w"))==NULL)
{
printf("O arquivo dados.dat não pode ser aberto");
exit(14);
}
else
{
for (int i=IND_LI; i<=IND_LF;i++)
{
{
fprintf(fu,"%e %e\n",ch[i-IND_LI],e_sim[i-IND_LI]);
}
}
}
}
}
}

```