

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA**

Programa de Pós-Graduação em Física

Dissertação de Mestrado

**Fotoionização de Moléculas de Interesse Biológico na Região do  
Ultravioleta de Vácuo**

Helder Kenji Tanaka

2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

INSTITUTO DE FÍSICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**Fotoionização de Moléculas de Interesse Biológico na Região do  
Ultravioleta de Vácuo**

Helder Kenji Tanaka

Orientador: Prof. Dr. Edmar Moraes do Nascimento

Co-orientador: Prof. Dr. Ricardo dos Reis Teixeira Marinho

*Dissertação apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Física.*

Salvador - 2012

Helder Kenji Tanaka

**Fotoionização de Moléculas de Interesse Biológico na Região do  
Ultravioleta de Vácuo**

*Dissertação apresentada ao Instituto de Física  
da Universidade Federal da Bahia como parte  
dos requisitos para obtenção do Título de  
Mestre em Física.*

Prof. Dr. Edmar Moraes do Nascimento  
(ORIENTADOR)

Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Ricardo dos Reis Teixeira Marinho  
(CO-ORIENTADOR)

Universidade Federal da Bahia

**Banca Examinadora**

Prof. Dr. Manoel Gustavo Petrucelli Homem

Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup>. Maria das Graças Reis Martins

Universidade Federal da Bahia

*Aos meus amados pais Clóvis e Helena*

## AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida.

Aos meus orientadores Edmar, pela orientação teórica, e Ricardo, pela orientação na parte experimental. Obrigado pela paciência, aprendizado e amizade durante esse período.

Ao Fred, por ter sido o primeiro contato na UFBA, e pelo incentivo nessa área de pesquisa.

Aos professores do Instituto de Física: David, Jailton e Roberto.

À CAPES e ao LNLS, pelo apoio financeiro, e ao LNLS, pelo “Tempo de luz”.

Ao Tiago Silveira, por ter sido um verdadeiro irmão por todo esse tempo. Foram de grande importância os estudos, convivência e conversas. Aos meus “tios” Suzana e Hugo pelo carinho e apoio.

Aos companheiros de estudo Osvaldo, Wanisson, Bruno e Isabel, pela paciência; e pelas tardes e noites de estudos.

Aos amigos do grupo: Marivaldo, Thiago Barbosa e Manuela.

Ao CJC: Eliana e Juarez, Mário, Ana e Everaldo, Neviton e Josi, Antonio e Rita, Beni e Celene, pelo apoio e amizade, e em especial à minha querida afilhada Gabriela.

Aos camaradas, irmãos e amigos da Rua Inhanguapi, principalmente Daniel e Vinicius, pela força, babas e conversas. E, em especial, à galera da "nuvem": Rafael, Artur, Thiago e Ricardo.

À Luciana que esteve do meu lado nesses últimos meses, vivendo as alegrias e tristezas. Obrigado por estar do meu lado e por ser tão especial para mim.

Aos meus irmãos Karla e Christian.

Aos meus amados pais, Clóvis e Helena. Com certeza, a vitória é de vocês também! Obrigado!

## RESUMO

Neste trabalho, realizamos um estudo teórico e experimental dos processos de fotoionização e fotoabsorção de moléculas de interesse biológico a partir da ionização de elétrons da valência. Na análise teórica, utilizamos o Método de Frações Continuadas (MCF) para calcular a função de onda de espalhamento e então encontrar a seção de choque de fotoionização das moléculas do fluoreto de hidrogênio (HF) e formaldeído (CH<sub>2</sub>O). Experimentalmente, coletamos dados da seção de choque de fotoabsorção do argônio (Ar), xenônio (Xe) e formaldeído em fase gasosa, em função da energia dos fótons, na região do ultravioleta de vácuo, entre 10,7 e 21,5 eV. Os resultados apresentados aqui estão em concordância com dados teóricos e experimentais contidos na literatura.

## ABSTRACT

In this work, we performed theoretical and experimental studies of photoionization and photoabsorption process of formaldehyde and hydrogen fluoride after valence electrons ionization process. At theoretical analyzes, the continued fractions method (MCF) were applied to find the final ionized wave function and then the photoionization cross section of hydrogen fluoride (HF) and formaldehyde (CH<sub>2</sub>O). At experimental work we measured the absorption cross section of argon (Ar), xenon (Xe) and formaldehyde (CH<sub>2</sub>O), at gas-phase, as a function of photon energy between 10.7 and 21.5 eV. The results obtained shows good agreement with the theoretical and experimental data found in literature.



# CONTEÚDO

<b>Lista de Figuras e Gráficos .....</b>	<b>11</b>
<b>Lista de Tabelas .....</b>	<b>12</b>
<b>1 - Introdução.....</b>	<b>13</b>
<b>2- Fotoionização mole cular .....</b>	<b>17</b>
2.1 – O campo de radiação .....	17
2.1.1 – O campo de radiação clássico.....	17
2.1.2 – O Hamiltoniano de interação .....	21
2.1.3 – Seções de choque .....	22
2.2 – A seção de choque de fotoionização .....	26
<b>3 – Método das frações continuadas (MCF).....</b>	<b>30</b>
3.1 – Teoria do método .....	30
<b>4 – Estudo das moléculas de CH<sub>2</sub>O e HF usando o MCF .....</b>	<b>39</b>
4.1 – Fotoionização da molécula de HF .....	39
4.1.1 – Resultados e discussão .....	40
4.2 – Fotoionização da molécula de CH <sub>2</sub> O.....	42
4.2 – Resultados e discussão .....	43
<b>5- Estudo Experimental .....</b>	<b>46</b>
5.1 – Laboratório Nacional de Luz Síncrotron .....	46
5.2 – A linha de luz .....	48
5.3 – Detalhes experimentais .....	49
5.3.1 – Método da dupla câmara de ionização .....	49
5.3.2 – Equipamentos básicos para as medidas de seção de choque .....	57
5.3.2.1 – Eletrômetro Keithley 6514 .....	57

5.3.2.2 – Medidor de pressão Baratron 622B.....	<b>58</b>
5.4 – Resultados experimentais .....	<b>60</b>
5.4.1 - Seções de Choque de Fotoionização para o Argônio .....	<b>60</b>
5.4.2 - Seções de Choque de Fotoionização para o Xenônio .....	<b>63</b>
5.4.3 - Seções de Choque de Fotoabsorção do Formaldeído .....	<b>66</b>
5.4.3.1 - Produção do formaldeído .....	<b>67</b>
5.4.3.2 – Resultados das seções de choque e fotoabsorção .....	<b>68</b>
<b>6 – Conclusões e Perspectivas.....</b>	<b>69</b>
<b>Apêndice A .....</b>	<b>71</b>
<b>Referências .....</b>	<b>76</b>

## LISTA DE FIGURAS E GRÁFICOS

Figura 1.1: Tabela de moléculas encontradas no meio interestelar.....	15
Gráfico 4.1: Seção de choque de fotoionização do orbital $1\pi$ do fluoreto de hidrogênio .....	40
Gráfico 4.2: Seção de choque de fotoionização do orbital $3\sigma$ do fluoreto de hidrogênio .....	41
Figura 4.1: Geometria para a molécula $\text{CH}_2\text{O}$ .....	42
Gráfico 4.3: Seção de choque de fotoionização do orbital $2b_2$ do formaldeído.....	43
Gráfico 4.4: Seção de choque de fotoionização do orbital $1b_1$ do formaldeído.....	44
Figura 5.1: Foto do Hall Experimental .....	46
Figura 5.2: Esquema do processo de emissão de radiação síncrotron .....	47
Figura 5.3: Esquema das linhas de luz experimentais disponíveis no LNLS .....	48
Figura 5.4: Esquema de interação da luz com o matéria .....	50
Figura 5.5: Esquema da dupla câmara de ionização usado no trabalho .....	52
Figura 5.6: Vista frontal do eletrômetro da Keithley, modelo 6514 .....	57
Figura 5.7: Medidor de pressão Baratron 622B .....	58
Figura 5.8: Esquema de funcionamento do Baratron .....	58
Gráfico 5.1: Seção de choque de fotoabsorção do Ar para 16 eV.....	60
Gráfico 5.2: Seção de choque para o argônio .....	61
Gráfico 5.3: Seção de choque de fotoabsorção do Xe para 14 eV .....	63
Gráfico 5.4: Seção de choque para o xenônio .....	64
Figura 5.9: Estrutura molecular do paraformaldeído .....	66
Figura 5.10: Espectros do tempo de vôo do formaldeído .....	67
Gráfico 5.5: Seção de choque para o formaldeído .....	68

## LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1: Faixas de energia da linha TGM .....	49
Tabela 5.2: Razão da variação da energia pela variação de pressão .....	60
Tabela 5.3: Seções de Choque de Fotoionização para o Argônio .....	61
Tabela 5.4: Razão da variação da energia pela variação de pressão .....	63
Tabela 5.5: Seções de Choque de Fotoionização para o Xenônio .....	64

# 1 - INTRODUÇÃO

A Física Atômica e Molecular compreende uma série de fenômenos que envolvem átomos e moléculas e, por isso mesmo, se coloca numa região de fronteira com a Química. Os fenômenos de colisões de fótons em moléculas são de importância fundamental no estudo da Física Atômica e Molecular. A partir da década de 60, do século passado, passou a haver um grande aumento no interesse pelos estudos desses processos. Parte deste crescente interesse, também, vem do fato que nas últimas décadas houve um avanço considerável na tecnologia dos computadores, em especial nas áreas envolvidas no aumento tanto da velocidade dos processadores e das memórias computacionais quanto na capacidade de armazenamento de dados. Isto fez com que o computador se tornasse uma importante ferramenta de investigação dos problemas científicos possibilitando, assim, realizar estudos de sistemas que antes eram impossíveis devido à falta desta tecnologia. Apesar dos esforços teóricos e experimentais para se entender a dinâmica da excitação ou ionização eletrônica de moléculas por fótons a baixas energias, existe ainda um pequeno número de cálculos de primeiros princípios (*ab initio*) da seção de choque de excitação ou ionização eletrônica por impacto de fótons.

Fotoabsorção é o processo de interação entre um ou mais fótons e um átomo ou molécula, cuja consequência é a absorção deste. Se durante um processo de fotoabsorção a energia do fóton for suficiente para promover a excitação de um elétron de um orbital de energia mais baixa para um orbital de maior energia, a molécula passa para um estado chamado excitado [1]. Fotoionização é um processo no qual um ou mais fótons são absorvidos pelo alvo, induzindo uma transição eletrônica na qual, elétrons são excitados para a região do contínuo, deixando o alvo ionizado [2].

Da astrofísica sabe-se que os cometas, as regiões das atmosferas planetárias e meteoritos se destacam como depósitos de moléculas. Entretanto, a maior contribuição molecular advém de regiões do meio interestelar como as nuvens moleculares densas, regiões circunstelares e regiões de formação estelar. A distribuição de matéria, composta de gases e grãos moleculares, corresponde a cerca de 10% do material da via Láctea [3]. Em 1935, Lindblad [3] sugeriu que estes grãos interestelares poderiam ser formados pela condensação direta de gases expelidos das proximidades de algumas estrelas. A partir desta sugestão, ter Haar e van de Hulst, ambos em 1943, iniciaram os estudos de mecanismos para formação destes grãos em nuvens moleculares interestelares [3].

O modelo apresentado por van de Hulst [4] é um dos pilares importantes nas teorias sobre evolução química de grãos interestelares. Nesse modelo, os átomos mais abundantes nos meios interestelares, depois do hidrogênio, (*C*, *O*, *N*) se fixariam na superfície de grãos interestelares cuja temperatura está na ordem de 10K e se combinariam com átomos de hidrogênio ali presentes, formando moléculas de água ( $H_2O$ ), amônia ( $NH_3$ ) e metano ( $CH_4$ ).

Com o avanço das técnicas espectroscópicas em especial na região do infravermelho, em 1965 foi feita a primeira identificação química direta da banda  $H_2O$  congelada na região de estrelas altamente escuras [4]. No entanto, a quantidade de água nestes grãos era 10 vezes menor do que o valor esperado. A interpretação deste resultado negativo indicava que o modelo apresentado por van de Hulst não estava totalmente correto, basicamente porque era assumido que todo oxigênio deveria ser encontrado em forma de gelo [3].

Como alternativa, uma nova proposta foi sugerida por Greenberg [4]. Este sugeriu que as moléculas de  $H_2O$ , presentes na superfície destes grãos, sofreram fotodissociação devido à radiação ultravioleta, reduzindo a intensidade da banda de  $H_2O$  no espectro de infravermelho. Esta linha de raciocínio foi bastante impulsionada quando foi detectado formaldeído ( $CH_2O$ ), e outras moléculas complexas, em meios interestelares, como na figura 1.1.

Analisando moléculas orgânicas, surgem questões interessantes tais como:

- Como explicar as diferenças de quantidade entre as moléculas detectadas?
- Como a presença de uma molécula influencia na presença de outra?
- Existiriam diferenças significativas envolvidas nos processos de formação e destruição quando na presença de um catalisador, como as superfícies de grãos interestelares?
- Porém a questão mais intrigante de todas certamente está associada a biomoléculas no espaço. Estariam essas moléculas numa sequência natural para a formação de longas cadeias poliméricas orgânicas como proteínas, RNA e DNA, e assim dar origem à formação da vida na Terra? [5]

Essas questões apresentam certa dificuldade de serem respondidas, pois é necessário um conhecimento multidisciplinar para tentar, ao menos, apontar uma direção certa para o caminho das respostas e que fogem ao escopo deste trabalho.

Number of Atoms										
2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	13
H <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	c-C <sub>3</sub> H	C <sub>5</sub>	C <sub>5</sub> H	C <sub>6</sub> H	CH <sub>3</sub> C <sub>3</sub> N	CH <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H	CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> N?	HC <sub>9</sub> N	HC <sub>11</sub> N
AlF	C <sub>2</sub> H	l-C <sub>3</sub> H	C <sub>4</sub> H	l-H <sub>2</sub> C <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> CHCN	HCOOCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CN	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO		
AlCl	C <sub>2</sub> O	C <sub>3</sub> N	C <sub>4</sub> Si	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H	CH <sub>3</sub> COOH?	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH?		
C <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> O	l-C <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CN	HC <sub>5</sub> N	C <sub>7</sub> H	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH			
CH	CH <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> S	c-C <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> NC	HCOCH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> C <sub>6</sub>	HC <sub>7</sub> N			
CH <sup>+</sup>	HCN	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CN	CH <sub>3</sub> OH	NH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		C <sub>8</sub> H			
CN	HCO	CH <sub>2</sub> D <sup>+</sup> ?	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> SH	c-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O					
CO	HCO <sup>+</sup>	HCCN	HC <sub>3</sub> N	HC <sub>3</sub> NH <sup>+</sup>						
CO <sup>+</sup>	HCS <sup>+</sup>	HCNH <sup>+</sup>	HC <sub>2</sub> NC	HC <sub>2</sub> CHO						
CP	HOC <sup>+</sup>	HNCO	HCOOH	NH <sub>2</sub> CHO						
CSi	H <sub>2</sub> O	HNCS	H <sub>2</sub> CHN	C <sub>5</sub> N						
HCl	H <sub>2</sub> S	HOCO <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O							
KCl	HNC	H <sub>2</sub> CO	H <sub>2</sub> NCN							
NH	HNO	H <sub>2</sub> CN	HNC <sub>3</sub>							
NO	MgCN	H <sub>2</sub> CS	SiH <sub>4</sub>							
NS	MgNC	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> COH <sup>+</sup>							
NaCl	N <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	NH <sub>3</sub>								
OH	N <sub>2</sub> O	SiC <sub>3</sub>								
PN	NaCN									
SO	OCS									
SO <sup>+</sup>	SO <sub>2</sub>									
SiN	c-SiC <sub>2</sub>									
SiO	CO <sub>2</sub>									
SiS	NH <sub>2</sub>									
CS	H <sub>3</sub> <sup>+</sup>									
HF										

Figura 1.1: Tabela de moléculas encontradas no meio interestelar [6]. As moléculas marcadas são as utilizadas no trabalho.

Com a intenção de adicionar informações teóricas e experimentais no contexto acima apresentado, fizemos neste trabalho cálculos *ab initio* da seção de choque de fotoionização do fluoreto de hidrogênio (HF) e formaldeído (H<sub>2</sub>CO). A escolha dessas moléculas simples é por serem sistemas tratáveis teoricamente devido a sua simetria. Na parte experimental montamos um sistema para a produção do formaldeído e medimos a seção de choque de fotoabsorção do formaldeído na região do ultravioleta de vácuo. Escolhemos a molécula de formaldeído porque já foi detectado em cometas, e porque essa molécula pode ser utilizada como um modelo para prever comportamento de moléculas mais complexas, tanto do ponto de vista experimental quanto teórico. Já o fluoreto de hidrogênio é um importante gás encontrado na atmosfera de Vênus, em gigantes vermelhas, e no meio interestelar; é a principal fonte de flúor no meio interestelar.

A apresentação desse trabalho está organizada do seguinte modo:

No capítulo 2 fazemos uma breve introdução sobre a interação da radiação com a matéria e introduzimos as definições para as seções de choque de fotoionização.

No capítulo 3 apresentamos o método de frações continuadas na forma original proposta por Horáček e Sasakawa [7], utilizado para a resolução da equação de Lippmann-Schwinger.

No capítulo 4, apresentamos os resultados do estudo teórico da fotoionização das moléculas do fluoreto de hidrogênio (HF) e formaldeído (CH<sub>2</sub>O), comparados a outros resultados encontrados na literatura.

No quinto capítulo apresentamos a parte experimental. As medidas que foram feitas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS); assim, descrevemos, brevemente, algumas propriedades da luz síncrotron. Apresentamos a linha de luz utilizada e o método da dupla câmera de ionização que foi proposto por Samson [8]; e por fim, apresentamos os resultados experimentais do formaldeído, do argônio e xenônio (estes dois últimos serviram como teste de calibração); bem como a comparação destes com outros resultados encontrados na literatura.

Em seguida apresentamos as conclusões obtidas e as perspectivas do presente trabalho.

## 2 – Fotoionização molecular

O estudo da interação da radiação com a matéria é de extrema importância para o nosso trabalho. A fotoionização molecular acontece quando a radiação eletromagnética é absorvida pela molécula e um elétron é ejetado para o contínuo. A interação da radiação com a matéria pode ser tratada de um ponto de vista semi-clássico, quando a matéria é tratada quanticamente e o fóton é tratado como um campo de radiação clássico. Esta é a abordagem adotada neste trabalho. Os processos de fotoionização podem ocorrer várias em faixas de energias, sendo que na faixa de energia correspondente ao ultravioleta de vácuo (UVV, 6-100 eV), podem ocorrer processos de fotoionização dos orbitais mais externos da molécula. Na primeira parte deste capítulo, descrevemos o campo eletromagnético clássico em termos de um potencial vetor e um potencial escalar; a seguir, tratamos a matéria quanticamente, obtendo o Hamiltoniano de interação entre o campo eletromagnético e o sistema molecular; na seção seguinte, obtemos as probabilidades de transição moleculares e as seções de choque; por fim, apresentamos as seções de choque de fotoionização.

### 2.1 – O campo de radiação

#### 2.1.1 – O campo de radiação clássico

Os campos elétricos  $\vec{E}(\vec{r}, t)$  e magnéticos  $\vec{B}(\vec{r}, t)$  clássicos são descritos pelas equações de Maxwell. Na forma diferencial e no sistema gaussiano de unidades, essas equações são dadas por [9]:

$$\nabla \cdot \vec{E} = 4\pi\rho \quad (2.1)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (2.2)$$

$$\nabla \times \vec{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0 \quad (2.3)$$

$$\nabla \times \vec{B} - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = \frac{4\pi}{c} \vec{j} \quad (2.4)$$

O campo eletromagnético pode ser descrito através dos potenciais escalar  $\phi(\vec{r}, t)$  e vetor  $\vec{A}(\vec{r}, t)$  apropriados para o caso geral.

A primeira verificação com relação aos potenciais é que a equação (2.2) combinada com a relação matemática:

$$\nabla \cdot (\nabla \times \vec{A}) = 0,$$

indica que o campo magnético  $\vec{B}(\vec{r}, t)$  pode ser expresso da seguinte forma:

$$\vec{B} = \nabla \times \vec{A}. \quad (2.5)$$

Substituindo a equação (2.5) na equação (2.3), podemos reescrever a lei de Faraday como:

$$\nabla \times \vec{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial (\nabla \times \vec{A})}{\partial t} = 0$$

obtendo-se:

$$\vec{E} = -\nabla\phi - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \quad (2.6)$$

onde o sinal do gradiente foi escolhido de maneira arbitrária.

Com estas definições as equações (2.2) e (2.3) são automaticamente satisfeitas e as duas outras equações em função dos potenciais ficam:

$$\nabla^2 \phi + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \nabla \cdot \vec{A} = -4\pi\rho \quad (2.7)$$

$$\nabla^2 \vec{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{A} - \nabla \left[ \nabla \cdot \vec{A} + \frac{1}{c} \frac{\partial \phi}{\partial t} \right] = -\frac{1}{c} \vec{j} \quad (2.8)$$

As equações (2.7) e (2.8) podem ser eventualmente simplificadas em certas situações, mediante o uso de transformações de calibre, já que as expressões (2.5) e (2.6) não

definem univocamente um potencial escalar  $\phi(\vec{r}, t)$  e um potencial vetorial  $\vec{A}(\vec{r}, t)$ . As transformações de calibre são dadas por:

$$\vec{A}' = \vec{A} + \nabla\Lambda \quad (2.9)$$

$$\phi' = \phi - \frac{\partial\Lambda}{\partial t} \quad (2.10)$$

e as quais deixam os campos eletromagnéticos invariantes. Dessa maneira, podemos escolher uma função arbitrária  $\Lambda(\vec{r}, t)$  de modo a ter a transformação de calibre mais adequada para a resolução do nosso problema. Assumiremos então a transformação de calibre que satisfaz a condição:

$$\nabla \cdot \vec{A} = 0 \quad (2.11)$$

conhecida como condição de transversalidade, e a transformação correspondente é chamada de calibre de Coulomb ou calibre de radiação.

As equações (2.7) e (2.8) resultam em:

$$\nabla^2 \phi = 4\pi\rho \quad (2.12)$$

$$\nabla^2 \vec{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{A} - \frac{1}{c} \nabla \frac{\partial}{\partial t} \phi = -\frac{1}{c} \vec{j} \quad (2.13)$$

O potencial escalar satisfaz a equação de Poisson (2.12) e coincide com o potencial Coulombiano instantâneo devido à densidade de cargas  $\rho(\vec{r}, t)$ . Daí vem a denominação Calibre de Coulomb.

Considerando o vácuo como meio de propagação da onda eletromagnética, ou seja, na ausência de fontes e correntes, e usando o calibre de radiação, obtemos:

$$\nabla^2 \phi = 0 \quad (2.14)$$

$$\nabla^2 \vec{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{A} - \frac{1}{c} \nabla \frac{\partial}{\partial t} \phi = 0 \quad (2.15)$$

A equação (2.14) é conhecida como a equação de Laplace, para meios isotrópicos, e na ausência de fontes, possui como solução uma constante que pode ser escolhida como zero. Ou seja:

$$\phi = 0 \quad (2.16)$$

Assim, a equação (2.15) se torna:

$$\nabla^2 \vec{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{A} = 0 \quad (2.17)$$

que é a equação de onda para o potencial vetor. A equação (2.17) admite soluções na forma de ondas planas do tipo:

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \vec{A}'_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} + \vec{A}^*_0 e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad (2.18)$$

onde  $k$  é o número de onda, e  $\omega$  é a frequência angular. Fazendo a escolha arbitrária de  $\vec{A}'_0 = \vec{A}^*_0$ , podemos escrever a equação (2.18) como:

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = 2\vec{A}'_0 \cos\left[\left(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t\right)\right]$$

Chamando  $2\vec{A}'_0 = A_0 \hat{\varepsilon}$ , sendo  $\hat{\varepsilon}$  o versor na direção de oscilação do potencial vetor, então:

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = A_0 \cos\left[\left(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t\right)\right] \hat{\varepsilon} \quad (2.19)$$

Substituindo a equação (2.19) nas equações para o campo magnético (2.5) e para o campo elétrico (2.6), temos que:

$$\vec{B} = -A_0 (k\hat{u} \times \hat{\varepsilon}) \text{sen}\left(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t\right) \quad (2.20)$$

$$\vec{E} = -\frac{\omega}{c} A_0 \text{sen}\left(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t\right) \hat{\varepsilon} \quad (2.21)$$

A amplitude  $A_0$  pode ser obtida de forma semi-clássica, assumindo que a energia do campo eletromagnético clássica contida em uma região de volume  $V$  é igual à energia do número de fótons com frequência angular  $\omega$  contidos no mesmo volume. Realizando as contas necessárias, encontramos que:

$$A_0 = 2c \left( \frac{2\pi\hbar N}{\omega V} \right)^{1/2} \quad (2.22)$$

### 2.1.2 – O Hamiltoniano de interação

A interação da radiação com a matéria é tratada nesse trabalho de uma forma semi-clássica. Como o fóton foi tratado como um campo de radiação clássico o sistema molecular será tratado quanticamente.

O Hamiltoniano quântico para um campo eletromagnético interagindo com um sistema de  $N$  elétrons, é:

$$H = \sum_i^N \frac{1}{2m} \left( -i\hbar\vec{\nabla}_i - \frac{e}{c}\vec{A}_i \right)^2 + H_c + H_R \quad (2.23)$$

onde  $-i\hbar\vec{\nabla}_i$  é o momento associado ao  $i$ -ésimo elétron e  $\vec{A}_i$  é o potencial vetor do campo atuando na posição do  $i$ -ésimo elétron.  $H_c$  representa a interação Coulombiana e  $H_R$  representa a energia do campo na ausência da matéria. Desenvolvendo o termo quadrático da equação (2.23), obtemos:

$$H = \sum_i^N -\frac{\hbar^2\vec{\nabla}_i^2}{2m} + H_c + \sum_i^N \left[ \frac{i\hbar e}{2mc} (\vec{\nabla}_i \cdot \vec{A}_i + \vec{A}_i \cdot \vec{\nabla}_i) + \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}_i \cdot \vec{A}_i \right] + H_R \quad (2.24)$$

É possível dividir o Hamiltoniano quântico em três partes. O Hamiltoniano da matéria, o Hamiltoniano do campo de radiação e o Hamiltoniano de interação radiação-matéria. O Hamiltoniano da matéria  $H_M$  corresponde aos dois primeiros termos da equação (2.24):

$$H_M = -\sum_i^N \frac{\hbar^2 \vec{\nabla}_i^2}{2m} + H_C \quad (2.25)$$

O Hamiltoniano do campo de radiação  $H_R$  é:

$$H_R = \frac{1}{2} \int \left( |\vec{E}|^2 + |\vec{B}|^2 \right) d^3r. \quad (2.26)$$

Do que restou da equação (2.24), temos que o termo  $\nabla_i \cdot \vec{A}_i$  é nulo devido à transformação de calibre utilizada. Daí, o Hamiltoniano de interação radiação-materia é dado por:

$$H_I = \sum_i^N \left[ -\frac{e}{mc} \vec{A}_i \cdot \vec{p}_i + \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}_i \cdot \vec{A}_i \right] \quad (2.27)$$

Além disso, se considerarmos que o campo de radiação possui baixa intensidade (aproximação de campo fraco [10]) podemos assumir que o potencial vetor é suficientemente pequeno para que seja desprezado o termo com  $\vec{A}_i \cdot \vec{A}_i$  na equação (2.27). Podemos então escrever o Hamiltoniano de interação como:

$$H_I = \sum_i^N -\frac{e}{mc} \vec{A}_i \cdot \vec{p}_i = -\frac{2eA_0}{mc} \sum_i^N \hat{\varepsilon} \cdot \vec{p}_i \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \quad (2.28)$$

### 2.1.3 – Seções de choque

A seção de choque para a transição de um sistema num estado inicial  $\psi_i$  para um estado final  $\psi_f$ , é definida como a razão entre a energia por unidade de tempo absorvida para efetuar a transição entre os estados e o fluxo da energia incidente [11].

Para encontrarmos a seção de choque de transição do estado inicial  $\psi_i$  para um estado final  $\psi_f$ , precisamos fazer algumas considerações:

- 1. Considerando o sistema molecular inicialmente no estado  $\psi_i$  e que após a interação com um fóton com energia  $h\nu$ , o sistema molecular passa para o estado  $\psi_f$ .
- 2. Considerando ainda que participe apenas um elétron no processo, o Hamiltoniano de interação é dado por:

$$H_I = -\frac{2eA_0}{mc} \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \hat{\epsilon} \cdot \mathbf{p} = -\frac{eA_0}{mc} \left( e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} e^{-i\omega t} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} e^{i\omega t} \right) \hat{\epsilon} \cdot \mathbf{p} \quad (2.29)$$

- 3. A região ultravioleta do espectro é geralmente considerada na faixa de 6 a 100 eV. Se considerarmos o comprimento de onda da radiação eletromagnética muito grande quando comparado com as dimensões moleculares (aproximação de comprimento de onda longo) [12], podemos substituir o termo  $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$  por 1.

O Hamiltoniano de interação pode ser escrito finalmente como:

$$H_I = -\frac{eA_0}{mc} \cos(\omega t) \hat{\epsilon} \cdot \mathbf{p} \quad (2.30)$$

Sendo  $H_I$  uma pequena perturbação no sistema, podemos tratar via teoria da perturbação dependente do tempo, e escrever o elemento de matriz de transição dependente do tempo, entre os estados inicial e final como:

$$\langle \psi_i | H_I | \psi_f \rangle = -\frac{eA_0}{mc} \cos(\omega t) \hat{\epsilon} \cdot \langle \psi_i | \mathbf{p} | \psi_f \rangle \quad (2.31)$$

Consideremos as relações de comutação:

$$[p^2, \mathbf{r}] = -2i\hbar\mathbf{p} \quad (2.32)$$

$$[p^2, \mathbf{r}] = 2m \left[ \frac{p^2}{2m}, \mathbf{r} \right] = 2m[H_0, \mathbf{r}]. \quad (2.33)$$

Das relações (2.32) e (2.33) podemos reescrever o termo  $\langle \psi_i | \vec{p} | \psi_f \rangle$  na equação (2.31) como:

$$\langle \psi_i | \mathbf{p} | \psi_f \rangle = \langle \psi_i | \frac{im}{\hbar} [H_0, \mathbf{r}] | \psi_f \rangle \quad (2.34)$$

Como  $H_0$  é um operador hermitiano, então:

$$\langle \psi_i | \mathbf{p} | \psi_f \rangle = \frac{im}{\hbar} (E_i - E_f) \langle \psi_i | \mathbf{r} | \psi_f \rangle = im\omega_{fi} \langle \psi_i | \mathbf{r} | \psi_f \rangle \quad (2.35)$$

onde  $(E_i - E_f) = \hbar\omega_{fi}$  é a energia fornecida pelo fóton. Temos, então, que o termo  $\langle \psi_i | \mathbf{p} | \psi_f \rangle$  é igual a  $\langle \psi_i | \mathbf{r} | \psi_f \rangle$ , corrigido por um fator. O termo  $\langle \psi_i | e\mathbf{r} | \psi_f \rangle$  é o momento de dipolo elétrico induzido entre os estados iniciais  $\psi_i$  e o estado final  $\psi_f$ .

Assim, a equação (2.31), que é o elemento de matriz de transição, pode ser escrita em termos do operador deslocamento como:

$$\langle \psi_i | H_I | \psi_f \rangle = -\frac{iA_0\omega_{fi}}{c} \cos(\omega t) \hat{\varepsilon} \cdot \langle \psi_i | e\mathbf{r} | \psi_f \rangle \quad (2.36)$$

As transições entre os diferentes níveis de energia de uma molécula podem ser descritas via teoria da perturbação dependente do tempo. De acordo com a teoria de perturbação em primeira ordem, a amplitude de probabilidade  $C^{(1)}(t)$  obedece à seguinte equação de evolução temporal:

$$i\hbar \frac{d}{dt} C^{(1)}(t) = \frac{iA_0\omega_{fi}}{c} \cos(\omega t) \langle \psi_i | e\mathbf{r} \cdot \hat{\varepsilon} | \psi_f \rangle e^{i\omega_f t}$$

ou

$$i\hbar \frac{d}{dt} C^{(1)}(t) = \frac{iA_0\omega_{fi}}{2c} \langle \psi_i | e\mathbf{r} \cdot \hat{\varepsilon} | \psi_f \rangle \left[ e^{i(\omega_f + \omega)t} + e^{i(\omega_f - \omega)t} \right] \quad (2.37)$$

Integrando de  $-\infty$  a  $t$  e usando a condição inicial  $C^{(1)}(0)=0$ , obtemos a amplitude de probabilidade de encontrar o sistema de um determinado estado num tempo qualquer  $t$ , como sendo:

$$C^{(1)}(t) = \frac{A_0 \omega_{fi}}{2c} \langle \psi_i | e \mathbf{r} \cdot \hat{\boldsymbol{\varepsilon}} | \psi_f \rangle \left[ \frac{1 - e^{i(\omega_{fi} + \omega)t}}{\omega_{fi} + \omega} + \frac{1 - e^{i(\omega_{fi} - \omega)t}}{\omega_{fi} - \omega} \right] \quad (2.38)$$

Sendo  $\omega_{fi} > \omega$ , podemos desprezar o primeiro termo entre colchetes da equação (2.38). Essa aproximação é conhecida como aproximação de onda giratória [13]. A probabilidade de transição entre os estados  $\psi_i$  e  $\psi_f$  é dada por:

$$\begin{aligned} |C^{(1)}(t)|^2 &= \frac{A_0^2 \omega_{fi}^2}{4\hbar^2 c^2} \left| \langle \psi_i | e \mathbf{r} \cdot \hat{\boldsymbol{\varepsilon}} | \psi_f \rangle \right|^2 \left[ \frac{1 - e^{i(\omega_{fi} - \omega)t}}{\omega_{fi} - \omega} \right]^2 \\ &= \frac{A_0^2 \omega_{fi}^2}{4\hbar^2 c^2} \left| \langle \psi_i | e \mathbf{r} \cdot \hat{\boldsymbol{\varepsilon}} | \psi_f \rangle \right|^2 \frac{\text{sen}^2 \left[ (\omega_{fi} - \omega) \frac{t}{2} \right]}{(\omega_{fi} - \omega)^2} \end{aligned} \quad (2.39)$$

usando a definição da função delta de Dirac,

$$\delta(\omega_{fi} - \omega) = \frac{2}{\pi} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\text{sen}^2 \left[ (\omega_{fi} - \omega) \frac{t}{2} \right]}{(\omega_{fi} - \omega)^2 t} \quad (2.40)$$

podemos reescrever a equação (2.39) para o limite quando o tempo tende ao infinito, da seguinte maneira:

$$|C^{(1)}(t)|^2 = \frac{A_0^2 \omega_{fi}^2}{2\hbar c^2} \left| \langle \psi_i | e \mathbf{r} \cdot \hat{\boldsymbol{\varepsilon}} | \psi_f \rangle \right|^2 t \delta(\omega_{fi} - \omega) \quad (2.41)$$

Ou seja, a probabilidade de transição cresce linearmente no tempo.

Uma quantidade de interesse é a taxa de probabilidade de transição por unidade de tempo, que é definida por:

$$K_{fi} = \frac{d}{dt} |C^{(1)}(t)|^2$$

$$K_{fi} = \frac{4\pi m \omega_{fi}^2}{\hbar V \omega} \left| \langle \psi_i | \mathbf{e} \mathbf{r} \cdot \hat{\boldsymbol{\varepsilon}} | \psi_f \rangle \right|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega) \quad (2.42)$$

Que é a expressão que fornece a taxa de transição por unidade de tempo entre dois estados da molécula dentro da aproximação de campo fraco e comprimento de onda longo. A partir daí calculamos a seção de choque como a razão entre a radiação absorvida pela molécula para realizar a transição e a densidade do fluxo de radiação incidente:

$$\sigma(\omega) = \frac{\hbar \omega K_{fi} V}{n \hbar \omega c}$$

$$\sigma(\omega) = \frac{4\pi \omega_{fi}^2}{\hbar c \omega} \left| \langle \psi_i | \mathbf{e} \mathbf{r} \cdot \hat{\boldsymbol{\varepsilon}} | \psi_f \rangle \right|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega) \quad (2.43)$$

Integrando a equação (2.43) na frequência  $\omega$  do campo eletromagnético, obtemos a seção de choque de transição entre os estados  $\psi_i$  e  $\psi_f$ :

$$\sigma(\omega) = \frac{4\pi^2 \omega_{fi}^2}{\hbar c} \left| \langle \psi_i | \mathbf{e} \mathbf{r} \cdot \hat{\boldsymbol{\varepsilon}} | \psi_f \rangle \right|^2 \quad (2.44)$$

## 2.2 – A seção de choque de fotoionização

Dentro da aproximação semi-clássica e para energias na região do ultravioleta de vácuo (6 a 100 eV), a seção de choque de fotoionização duplamente diferencial induzida por uma radiação linearmente polarizada (na aproximação de dipolo) é dada por [11]:

$$\frac{d^2\sigma^{L,V}}{d\Omega_{\hat{k}}d\Omega_k} = \frac{4\pi^2 E}{c} |I_{\mathbf{k},k}^{L,V}|^2 \quad (2.45)$$

onde  $E$  é a energia do fotoelétron e  $I_{\mathbf{k},k}^{L,V}$  são os elementos de matriz de dipolo nas formas: comprimento ( $L$ ), quando usado o operador  $(\mathbf{r})$ , e a forma velocidade ( $V$ ), quando usado o operador  $(\nabla)$ . Os termos  $I_{\mathbf{k},k}^L$  e  $I_{\mathbf{k},k}^V$  são chamados de coeficientes dinâmicos de fotoionização e estes são dados, respectivamente, pelos elementos de matriz dados nas equações (2.36) e (2.31). O coeficiente dinâmico de fotoionização é dado nas formas  $L$  e  $V$ , por:

$$I_{\mathbf{k},k}^L = \sqrt{k} \langle \psi_i | \mathbf{r} \cdot \hat{\boldsymbol{\varepsilon}} | \psi_{f,\mathbf{k}} \rangle \quad (2.46)$$

e

$$I_{\mathbf{k},k}^V = \frac{\sqrt{k}}{E} \langle \psi_i | \nabla \cdot \hat{\boldsymbol{\varepsilon}} | \psi_{f,\mathbf{k}} \rangle \quad (2.47)$$

sendo  $\mathbf{k}$  o momento do fotoelétron.

Os coeficientes dinâmicos de fotoionização calculadas nas formas  $L$  e  $V$  são equivalentes quando as funções de onda utilizadas são autofunções exatas do Hamiltoniano da matéria.

Para potenciais centrais e reais, as funções de onda das equações (2.46) e (2.47) podem ser expandidas em ondas parciais. A função de onda inicial  $\psi_i$  pode ser expandida em ondas parciais na forma:

$$\psi_i(r) = \frac{1}{r} \sum_{lm} \psi_i(\mathbf{r})_{lm} Y_{lm}(\hat{r}) \quad (2.48)$$

e a função de onda final  $\psi_{f,k}$  é expandida em ondas parciais como:

$$\psi_{f,ki}(r) = \left(\frac{2}{\pi}\right) \frac{1}{kr} \sum_{lm'l'm'} i^l \psi_{f,k}(\mathbf{r})_{lm'l'm'} Y_{lm}(\hat{r}) Y_{l'm'}^*(\hat{k}) \quad (2.49)$$

Os elementos de matriz de dipolo podem ser expandidos como:

$$I_{k\hat{\epsilon}}^{L,V} = \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/2} \sum_{lm\mu} I_{lm\mu}^{L,V} Y_{lm}^*(k) Y_{1\mu}(\hat{\epsilon}) \quad (2.50)$$

E cada componente  $\psi_{lm\mu}^{L,V}$  em ondas parciais é dada por:

$$I_{lm\mu}^L = k^{1/2} \langle \psi_{i,lm} | r_\mu | \psi_{f,k,lm} \rangle \quad (2.51)$$

e

$$I_{lm\mu}^V = \frac{k^{1/2}}{E} \langle \psi_{i,lm} | \nabla_\mu | \psi_{f,k,lm} \rangle \quad (2.52)$$

onde  $r_\mu$  e  $\nabla_\mu$  são as componentes esféricas dos operadores  $\mathbf{r}$  e  $\nabla$ .

A seção de choque de fotoionização para uma molécula em fase gasosa, medida no referencial do laboratório, é obtida a partir da equação (2.45) integrando sobre todas as orientações da molécula com referência a uma direção fixa. A equação (2.45) pode ser escrita como:

$$\frac{d\sigma^{L,V}}{d\Omega_{\hat{k}}} = \frac{1}{8\pi^2} \int \frac{d^2\sigma^{L,V}}{d\Omega_{\hat{k}} d\Omega_k} da \cdot \text{sen}(\beta) d\beta \cdot d\gamma \quad (2.53)$$

onde  $(\alpha, \beta, \gamma)$  são os ângulos de Euler que relacionam os dois sistemas de referência. A seção de choque diferencial, no referencial do laboratório, é obtida quando integramos a equação (2.53) sobre todas as direções da molécula, que resulta em:

$$\frac{d\sigma^{L,V}}{d\Omega_{\hat{k}}} = \frac{\sigma^{L,V}}{4\pi} \left[ 1 + \beta_{\hat{k}}^{L,V} P_2(\cos \theta) \right] \quad (2.54)$$

onde  $\theta$  é o ângulo entre a direção de polarização da luz e o momento do fotoelétron,  $P_2(\cos \theta)$  é o polinômio de Legendre de ordem 2, a quantidade  $\beta_k^{L,V}$  dá a distribuição angular dos fotoelétrons e é conhecida como parâmetro de assimetria, e  $\sigma^{L,V}$  é a seção de choque total medida sobre todas as polarizações e direções do fotoelétron, dada por:

$$\sigma^{L,V} = \frac{4\pi\nu E}{3c} \sum_{lm\mu} |I_{lm\mu}^{L,V}|^2 \quad (2.55)$$

### 3 - Método das Frações Continuadas (MCF)

O Método das Frações Continuadas (MCF) foi proposto e desenvolvido por J. Horacek e T. Sasakawa [7, 14 e 15], com o intuito de fornecer um método iterativo eficiente, extremamente simples e de alta precisão para resolver a equação integral de espalhamento. Este método sugere separar o potencial de interação em duas partes: uma contendo o termo mais significativo podendo ser resolvida, relativamente sem dificuldades, e a outra, menos importante comparado com a primeira, é tratada iterativamente.

Para calcular a seção de choque total de fotoionização dada pela equação (2.55), é necessário conhecer a função de onda de espalhamento das equações (2.46) e (2.47). Essa função de onda é obtida através do MCF.

#### 3.1 – Teoria do Método

A equação de espalhamento para um dado potencial não-local  $U$  é [15]:

$$|\phi\rangle = |u\rangle + G_0 U |\phi\rangle \quad (3.1)$$

onde  $|\phi\rangle$  é a função de onda de espalhamento,  $|u\rangle$  a função de onda da partícula livre,  $G_0$  é a função de Green da partícula livre, e  $U = 2V$  é o operador potencial estático-troca reduzido.

O objetivo final é calcular a função de onda de espalhamento e matriz de reatância  $R$  definida por:

$$R = -k \langle u | U | \phi \rangle = -kK \quad (3.2)$$

onde  $k$  é o módulo do vetor de onda  $\vec{k}$  e a matriz  $\langle u | U | \phi \rangle$  admite-se que na primeira aproximação de Born não seja singular, isto é,  $\det \langle u | U | u \rangle \neq 0$ . Definindo um potencial  $U^{(1)}$  (dito enfraquecido) por:

$$U^{(1)} = U - \frac{U | u \rangle \langle u | U}{\langle u | U | u \rangle} \quad (3.3)$$

Este novo potencial é ortogonal a  $|u\rangle$  por construção, ou seja:

$$U^{(1)}|u\rangle = 0 \quad (3.4)$$

Utilizando este potencial enfraquecido na eq. (3.1) obtemos:

$$|\phi\rangle = |u\rangle + G_0 U |u\rangle \frac{\langle u|U|\phi\rangle}{\langle u|U|u\rangle} + G_0 U^{(1)}|\phi\rangle \quad (3.5)$$

Observamos que no último termo da equação (3.5) está escrito em função do vetor de estado  $|\phi\rangle$ , então devemos transformá-lo para o vetor de estado  $|u\rangle$ , para isso partimos da equação (3.1) fazendo:

$$\begin{aligned} |\phi\rangle &= |u\rangle + G_0 U |\phi\rangle \\ G_0 U |\phi\rangle &= |\phi\rangle - |u\rangle \end{aligned} \quad (3.6)$$

Na equação (3.3), multiplicando  $|\phi\rangle$  pelo lado direito e por  $G_0$  o lado esquerdo em ambos os lados, ficando:

$$\begin{aligned} G_0 \times \left\{ U^{(1)} = U - \frac{U|u\rangle\langle u|U}{\langle u|U|u\rangle} \right\} \times |\phi\rangle \\ G_0 U^{(1)}|\phi\rangle = G_0 U |\phi\rangle - \frac{\langle u|U|\phi\rangle}{\langle u|U|u\rangle} G_0 U |u\rangle \end{aligned} \quad (3.7)$$

Substituindo a equação (3.6) na equação (3.3), ficamos com:

$$G_0 U^{(1)}|\phi\rangle = |\phi\rangle - |u\rangle - \frac{\langle u|U|\phi\rangle}{\langle u|U|u\rangle} G_0 U |u\rangle$$

$$\begin{aligned}
|\phi\rangle - G_0 U^{(1)} |\phi\rangle &= |u\rangle + \frac{\langle u|U|\phi\rangle}{\langle u|U|u\rangle} G_0 U |u\rangle \\
[1 - G_0 U^{(1)}] |\phi\rangle &= |u\rangle + \frac{\langle u|U|\phi\rangle}{\langle u|U|u\rangle} G_0 U |u\rangle \\
|\phi\rangle &= [1 - G_0 U^{(1)}]^{-1} \left\{ |u\rangle + \frac{\langle u|U|\phi\rangle}{\langle u|U|u\rangle} G_0 U |u\rangle \right\} \tag{3.8}
\end{aligned}$$

Usando essa nova equação obtida na equação (3.5), obtemos:

$$|\phi\rangle = |u\rangle + G_0 U |u\rangle \frac{\langle u|U|\phi\rangle}{\langle u|U|u\rangle} + \frac{G_0 U^{(1)}}{[1 - G_0 U^{(1)}]} \left\{ |u\rangle + \frac{\langle u|U|\phi\rangle}{\langle u|U|u\rangle} G_0 U |u\rangle \right\}$$

usando a ortogonalidade da equação (3.4):

$$\begin{aligned}
|\phi\rangle &= |u\rangle + G_0 U |u\rangle \frac{\langle u|U|\phi\rangle}{\langle u|U|u\rangle} + \frac{G_0 U^{(1)}}{[1 - G_0 U^{(1)}]} \frac{\langle u|U|\phi\rangle}{\langle u|U|u\rangle} G_0 U^{(1)} G_0 U |u\rangle \\
|\phi\rangle &= |u\rangle + \frac{[1 - G_0 U^{(1)}] G_0 U |u\rangle \frac{\langle u|U|\phi\rangle}{\langle u|U|u\rangle} + \frac{\langle u|U|\phi\rangle}{\langle u|U|u\rangle} G_0 U^{(1)} G_0 U |u\rangle}{[1 - G_0 U^{(1)}]} \tag{3.9}
\end{aligned}$$

que pode ser escrita como:

$$|\phi\rangle = |u\rangle + \frac{G_0 U |u\rangle \frac{\langle u|U|\phi\rangle}{\langle u|U|u\rangle} - G_0 U^{(1)} G_0 U |u\rangle \frac{\langle u|U|\phi\rangle}{\langle u|U|u\rangle} + \frac{\langle u|U|\phi\rangle}{\langle u|U|u\rangle} G_0 U^{(1)} G_0 U |u\rangle}{[1 - G_0 U^{(1)}]}$$

$$|\phi\rangle = |u\rangle + \frac{G_0 U |u\rangle \frac{\langle u|U|\phi\rangle}{\langle u|U|u\rangle}}{[1 - G_0 U^{(1)}]}$$

A solução  $|\phi\rangle$  da equação (3.5) é expressa por:

$$|\phi\rangle = |u\rangle + [1 - G_0 U^{(1)}]^{-1} G_0 U |u\rangle \frac{\langle u|U|\phi\rangle}{\langle u|U|u\rangle} \quad (3.10)$$

onde defina-se as expressões para  $|u_1\rangle$  e  $|\phi_1\rangle$  por:

$$|u_1\rangle = G_0 U |u\rangle \quad (3.11)$$

$$|\phi_1\rangle = (1 - G_0 U^{(1)})^{-1} |u_1\rangle \quad (3.12)$$

e das equações (3.4), (3.11) e (3.12), obtêm-se:

$$|\phi\rangle = |u\rangle + |\phi_1\rangle \frac{\langle u|U|\phi\rangle}{\langle u|U|u\rangle} \quad (3.13)$$

multiplicando por  $\langle u|U$  em ambos os lados, ficamos:

$$\begin{aligned} \langle u|U|\phi\rangle - \frac{\langle u|U|\phi_1\rangle}{\langle u|U|u\rangle} \langle u|U|\phi\rangle &= \langle u|U|u\rangle \\ \left[1 - \frac{\langle u|U|\phi_1\rangle}{\langle u|U|u\rangle}\right] \langle u|U|\phi\rangle &= \langle u|U|u\rangle \Rightarrow \frac{\langle u|U|\phi\rangle}{\langle u|U|u\rangle} = \left(1 - \frac{\langle u|U|\phi_1\rangle}{\langle u|U|u\rangle}\right)^{-1} \\ \frac{\langle u|U|\phi\rangle}{\langle u|U|u\rangle} &= \left(\frac{\langle u|U|u\rangle - \langle u|U|\phi_1\rangle}{\langle u|U|u\rangle}\right)^{-1} \end{aligned} \quad (3.14)$$

Substituindo na equação (3.14) na equação (3.13), temos:

$$|\phi\rangle = |u\rangle + |\phi_1\rangle \frac{\langle u|U|u\rangle}{\langle u|U|u\rangle - \langle u|U|\phi_1\rangle} \quad (3.15)$$

Substituindo a equação (3.15) na equação (3.2), ficamos com:

$$K = \langle u|U|u\rangle = \langle u|U \left[ |u\rangle + |\phi_1\rangle \frac{\langle u|U|u\rangle}{\langle u|U|u\rangle - \langle u|U|\phi_1\rangle} \right]$$

$$K = \langle u|U|u\rangle \left[ 1 + \frac{\langle u|U|\phi_1\rangle}{\langle u|U|u\rangle - \langle u|U|\phi_1\rangle} \right] = \langle u|U|u\rangle \left[ \frac{\langle u|U|u\rangle - \langle u|U|\phi_1\rangle + \langle u|U|\phi_1\rangle}{\langle u|U|u\rangle - \langle u|U|\phi_1\rangle} \right]$$

$$K = \frac{\langle u|U|u\rangle^2}{\langle u|U|u\rangle - \langle u|U|\phi_1\rangle} \quad (3.16)$$

Com essa equação em mãos terminamos o primeiro passo do processo iterativo.

Para a próxima etapa realizaremos um procedimento semelhante. Da equação (3.12) podemos observar que as funções  $\phi_1$  e  $u_1$  satisfazem a equação de Lippmann-Schwinger:

$$|\phi_1\rangle = |u_1\rangle + G_0 U^{(1)} |\phi_1\rangle \quad (3.17)$$

Pode-se perceber que a equação descrita acima é do mesmo tipo da equação (3.1) descrita inicialmente, portanto, para esta nova etapa será realizado um procedimento análogo ao da etapa anterior. Desta forma pode-se descrever um novo conjunto de equações expressas como:

$$U^{(2)} = U^{(1)} - \frac{U^{(1)}|u\rangle\langle u|U^{(1)}}{\langle u|U^{(1)}|u\rangle} \quad (3.18)$$

$$|u_2\rangle = G_0 U^{(1)} |u_1\rangle \quad (3.19)$$

$$|\phi_2\rangle = (1 - G_0 U^{(2)})^{-1} |u_1\rangle \quad (3.20)$$

Onde o potencial  $U^{(2)}$  é ortogonal a  $|u\rangle$  e  $|u_1\rangle$  ou seja:

$$U^{(2)}|u\rangle = U^{(2)}|u_1\rangle = 0 \quad \langle u|U^{(2)} = \langle u_1|U^{(2)} = 0 \quad (3.21)$$

Procedendo da mesma maneira que a primeira etapa, obtemos as seguintes equações para  $|\phi\rangle$  e  $|\phi_1\rangle$ :

$$|\phi_1\rangle = |u_1\rangle + |\phi_2\rangle \frac{\langle u_1|U^{(1)}|u_1\rangle}{\langle u_1|U^{(1)}|u_1\rangle - \langle u_1|U^{(1)}|\phi_2\rangle} \quad (3.22)$$

$$|\phi_2\rangle = |u_2\rangle + G_0 U^{(2)}|\phi_2\rangle \quad (3.23)$$

Como este procedimento é iterativo, após  $N$  passos, têm-se:

$$|\phi_N\rangle = |u_N\rangle + |\phi_{N+1}\rangle \frac{\langle u_N|U^{(N)}|u_N\rangle}{\langle u_N|U^{(N)}|u_N\rangle - \langle u_N|U^{(N)}|\phi_{N+1}\rangle} \quad (3.24)$$

$$|u_{N+1}\rangle = G_0 U^{(N)}|u_N\rangle \quad (3.25)$$

$$|\phi_{N+1}\rangle = |u_{N+1}\rangle + G_0 U^{(N+1)}|\phi_{N+1}\rangle \quad (3.26)$$

onde o potencial  $U^{(N)}$  é ortogonal a  $|u_i\rangle$  ou seja:

$$U^{(N)}|u_i\rangle = \langle u_i|U^{(N)} = 0 \quad (i = 0, 1, \dots, N-1) \quad (3.27)$$

Para cada iteração  $N$ , o operador  $U^{(N)}$  torna-se cada vez mais fraco. Deste modo pode-se finalizar o procedimento após um determinado número de etapas  $M$ . Portanto negligenciando o termo  $G_0 U^{(M)} \phi_M$ , teremos que:

$$\phi_M \approx u_M \quad (3.28)$$

e utilizado de trás-para-frente as equações do processo iterativo, construímos a função  $|\phi\rangle$ .

Da equação (3.25) fazendo  $N = N'+1$ , e depois tomando  $N' = N$ , ficamos com

$$|u_{N+2}\rangle = G_0 U^{(N+1)} |u_{N+1}\rangle$$

multiplicando por  $U^{(N)}$  e em seguida por  $\langle u_N |$  em ambos os lados da última equação

$$\langle u_N | U^{(N)} |u_{N+2}\rangle = \langle u_N | U^{(N)} G_0 U^{(N+1)} |u_{N+1}\rangle$$

Comparando os três primeiros termos após a igualdade com a equação (3.25) notamos que são exatamente iguais. Então substituindo na última equação.

$$\langle u_N | U^{(N)} |u_{N+2}\rangle = \langle u_{N+1} | U^{(N+1)} |u_{N+1}\rangle \quad (3.29)$$

Para a segunda parte, fazemos  $N = N'+2$  na equação (3.25), e depois trocamos novamente o  $N'$  por  $N$ . Multiplicando por  $U^{(N)}$  e em seguida por  $\langle u_N |$  em ambos os lados da equação, temos

$$\langle u_N | U^{(N)} |u_{N+3}\rangle = \langle u_N | U^{(N)} G_0 U^{(N+2)} |u_{N+2}\rangle$$

Como

$$\langle u_{N+1} | = \langle u_N | U^{(N)} G_0$$

ficamos com:

$$\langle u_N | U^{(N)} | u_{N+3} \rangle = \langle u_{N+1} | U^{(N+2)} | u_{N+2} \rangle$$

chamando os dois primeiros termos depois da igualdade de uma constante qualquer  $A$ , fazendo uma troca  $N+2 = N'$ , e depois trocando o  $N'$  por  $N$ , e segundo a equação (3.27),  $A = 0$ . Portanto:

$$\langle u_N | U^{(N)} | u_{N+M} \rangle = 0 \quad \text{para } M = 3, 4, \dots \quad (3.30)$$

aqui temos que:  $\langle u_0 | = \langle u |$  e  $U^{(0)} = U$ .

Vamos definir agora uma amplitude parcial  $K_i$  ( $1, 2, 3, \dots$ ), por:

$$K_i = \langle u_{i-1} | U^{(i-1)} | \phi_i \rangle$$

Substituindo a equação (3.24) na (3.30), ficamos com:

$$K_i = \langle u_{i-1} | U^{(i-1)} | u_i \rangle + \langle u_{i-1} | U^{(i-1)} | \phi_{i+1} \rangle \frac{\langle u_i | U^{(i)} | u_i \rangle}{\langle u_i | U^{(i)} | u_i \rangle - \langle u_i | U^{(i)} | \phi_{i+1} \rangle}$$

chamando o início do segundo termo da parte direita da equação acima de uma constante qualquer, temos:

$$B = \langle u_{i-1} | U^{(i-1)} | \phi_{i+1} \rangle$$

Fazendo a troca  $i' = i - 1$ , e tomando a aproximação da equação (3.28), ficamos com:

$$B = \langle u_i | U^{(i)} | u_{i+2} \rangle$$

usando a relação (3.29):

$$B = \langle u_i | U^{(i)} | u_{i+2} \rangle = \langle u_{i+1} | U^{(i+1)} | u_{i+1} \rangle$$

fazendo  $i' = i + 1$ , ficamos com:

$$B = \langle u_i | U^{(i)} | u_i \rangle$$

substituindo na equação de  $K_i$ , temos:

$$K_i = \langle u_{i-1} | U^{(i-1)} | u_i \rangle + \frac{\langle u_i | U^{(i)} | u_i \rangle^2}{\langle u_i | U^{(i)} | u_i \rangle - \langle u_i | U^{(i)} | \phi_{i+1} \rangle} \quad (3.31)$$

Da equação (3.16), substituindo  $K_B = \langle u | U | u \rangle$  e  $K_1 = \langle u | U | \phi_1 \rangle$ , ficando:

$$K = \frac{K_B^2}{K_B - K_1}$$

Somando e subtraindo  $K_1 K_B$  no numerador, temos que:

$$K = \frac{K_B(K_B - K_1) + K_1 K_B}{K_B - K_1}$$

Então, a amplitude  $K_1$  dada pela equação (3.31) se relaciona com a matriz de reatância  $K$  da equação (3.16) por:

$$K = K_B + K_1 \frac{K_B}{K_B - K_1} \quad (3.32)$$

O método proposto pela equação (3.31) é chamado de Método de Frações Continuas. Ao obter  $K_1$  a função de onda  $|\phi\rangle$  será calculada com a ajuda da equação (3.15), expressa por:

$$K = |u\rangle + |\phi_1\rangle \frac{K_B}{K_B - K_1} \quad (3.33)$$

onde calculamos a função  $|\phi_1\rangle$  utilizando as equações (3.11) e (3.12).

## 4 – Estudo das Moléculas HF e CH<sub>2</sub>O

O código computacional MCF, utilizado nesse trabalho, para o estudo da fotoionização das moléculas de fluoreto de hidrogênio (HF) e de formaldeído (CH<sub>2</sub>O), resolve numericamente a equação de Lippmann-Schwinger e obtém as funções de onda de espalhamento, expandidas em ondas parciais como:

$$\psi(\vec{r}) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \frac{1}{kr} \sum_{lm'l'm'} i^{l'} [\psi(r)]_{lm'l'm'} Y_{lm}(\hat{r}) Y_{l'm'}^*(\hat{k}) \quad (4.1)$$

O cálculo da função de onda é feito após a convergência do método em certa iteração  $m$ , a partir das equações (3.24) e (3.26), considerando  $GU^{(m)}|u_m\rangle = 0$ . A função de onda do estado final é então obtida na forma de uma fração continuada.

A função de onda HF-SCF (Hartree-Fock - Self Consistent Field) do estado fundamental da molécula foi obtida pelo programa GAMESS (General Atomic and Molecular Electronic Structure System). A função de onda do estado final foi então descrita por uma única configuração eletrônica, na qual os orbitais do íon são os mesmos que os orbitais da molécula neutra (aproximação do caroço congelado). Estas funções de onda, bem como a matriz  $K$  são os elementos de matriz necessários ao cálculo das seções de choque.

### 4.1 – Fotoionização da molécula HF

O fluoreto de hidrogênio é um importante gás encontrado em manchas solares, na atmosfera de Vênus, em gigantes vermelhos, e no meio interestelar. Em particular, HF é previsto como sendo o reservatório dominante de núcleos de flúor em fase gasosa interestelar através de uma ampla gama de condições atingidas dentro de nuvens de gás interestelar.

A molécula de HF, no seu estado fundamental, pertence ao grupo de simetria  $C_{\infty v}$ , e tem a seguinte configuração eletrônica  $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4$ . A distância entre os núcleos é de  $r = 1,7328$  u.a..

Foram testadas várias bases para obter uma estrutura eletrônica de menor energia final RHF (Restrict Hartree-Fock). Para a obtenção das funções de onda para a molécula HF, foi usada a base de Gaussianas – Cartesianas Roos Augmented Double Zeta ANO [16]. Na

geometria de equilíbrio do estado fundamental, essa base dá a energia final RHF de -99,290 u.a., que está em boa concordância com a energia de -100,048 u.a. calculado por Cacelli [17].

Todos os elementos de matriz no MCF foram calculados usando uma expansão de centro único truncada com  $l_{\max}$  com diversos valores, mas o valor que ficou melhor condicionado foi em  $l_{\max} = 8$ . Todos os resultados apresentados convergiram em até 2 interações.

#### 4.1.1 – Resultados e discussão

##### 4.1.1.1- Orbitais $1\pi$ ( $IP = 16,12$ eV)

Nos gráficos 4.1 e 4.2 apresentamos os nossos resultados para as seções de choque,  $\sigma^{L,V}$ , na fotoionização do orbital de valência  $1\pi$  e do orbital  $3\sigma$ . Apresentamos nossos resultados comparados aos resultados teóricos de Cacelli et al. [17] e aos resultados experimentais de Carnovale et. al. [18]. Os resultados teóricos foram obtidos com a utilização do método da matriz K, com a Aproximação de Fases Aleatórias (RPA).

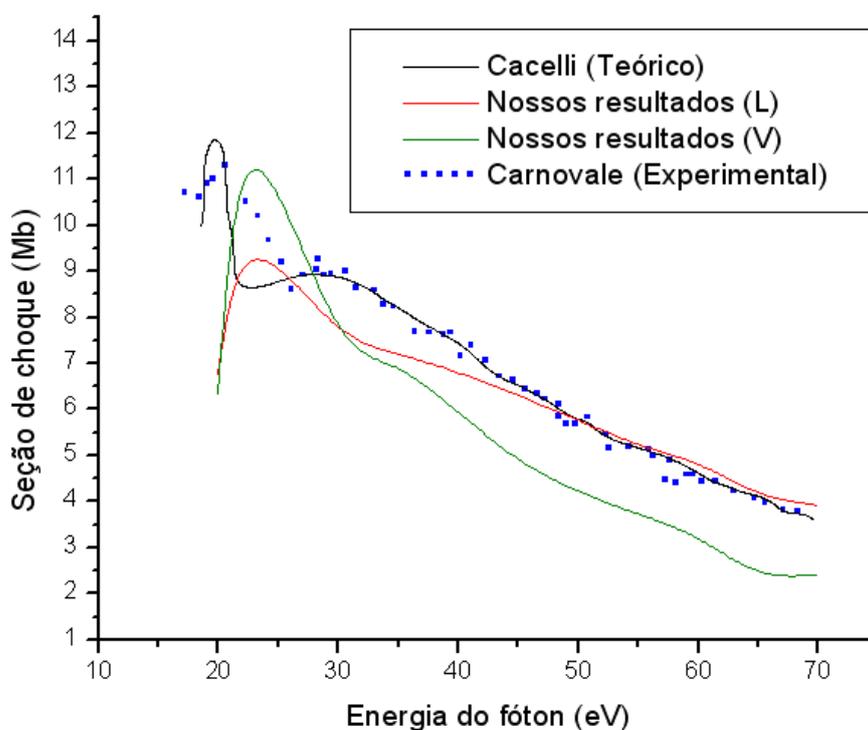


Gráfico 4.1 – Seção de choque de fotoionização do orbital  $1\pi$  do fluoreto de hidrogênio.

Percebemos uma boa concordância dos nossos resultados quando comparados com os resultados da referência. No gráfico 4.1 podemos perceber o máximo por volta de 20 eV. Porém, nos nossos resultados, esse máximo aparece por volta de 25 eV. A partir de 45 eV, o resultado da forma L coincide melhor com os resultados das referências.

#### 4.1.1.2 - $3\sigma$ ( $IP = 19,89$ eV)

No gráfico 4.2 apresentamos os nossos resultados para as seções de choque,  $\sigma^{L,V}$ , na fotoionização do orbital  $3\sigma$ . Apresentamos nossos resultados comparados aos resultados teóricos de Cacelli et al. [17] e aos resultados experimentais de Carnovale et. al. [18]. Os resultados teóricos foram obtidos com a utilização do método da matriz K, com a Aproximação de Fases Aleatórias (RPA).

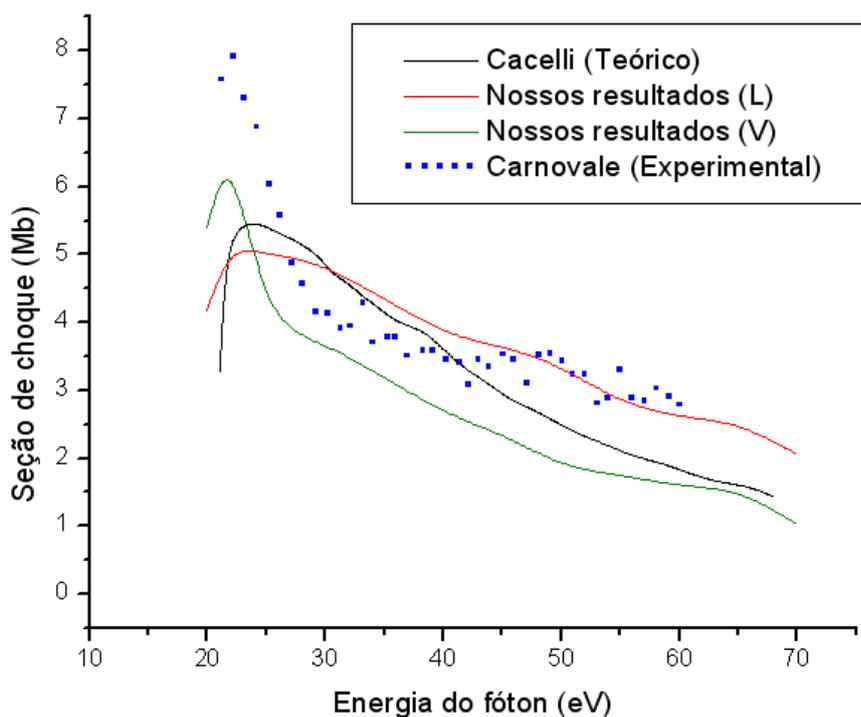


Gráfico 4.2 – Seção de choque de fotoionização do orbital  $3\sigma$  do fluoreto de hidrogênio.

Para os orbitais estudados, percebemos uma boa concordância dos nossos resultados, para esse orbital, quando comparados com os resultados das referências. No gráfico 4.2 podemos perceber os máximos por volta de 23 eV.

## 4.2 – Fotoionização da molécula $CH_2O$

O crescimento da importância do formaldeído tanto no aspecto comercial quanto científico e suas variadas aplicações criaram uma necessidade absoluta de um estudo sistemático do formaldeído. Com estrutura eletrônica simples e pelo fato de ter sido detectado em cometas e/ou meteoros, o estudo segue o modelo que têm como hipótese que moléculas simples submetidas à radiação estelar, passariam por processos fotoquímicos, dando origem a moléculas mais complexas.

O formaldeído é raramente encontrado em seu estado original (fase gasosa em condições normais de temperatura e pressão), porque tem uma meia-vida curta no ar. Isto é, devido principalmente a decomposição pela radiação formando uma substância tóxica. Na água é muito instável e dissolve-se facilmente; que é a forma quando transportado. Seu ponto de fusão é aproximadamente  $-92^\circ C$  e seu ponto de ebulição é aproximadamente  $20^\circ C$ .

A molécula de formaldeído neutra possui 16 elétrons distribuídos na seguinte configuração eletrônica  $(1a_1)^2(2a_1)^2(3a_1)^2(4a_1)^2(1b_2)^2(5a_1)^2(1b_1)^2(2b_2)^2$ . A molécula pertence ao grupo de simetria pontual  $C_{2v}$ , com configuração molecular trigonal planar, e na condição de equilíbrio, as distâncias internucleares são  $r_{CO} = 2,2771$  u.a. e  $r_{CH} = 2,0994$  u.a. As figuras abaixo mostram a simetria da molécula de formaldeído.

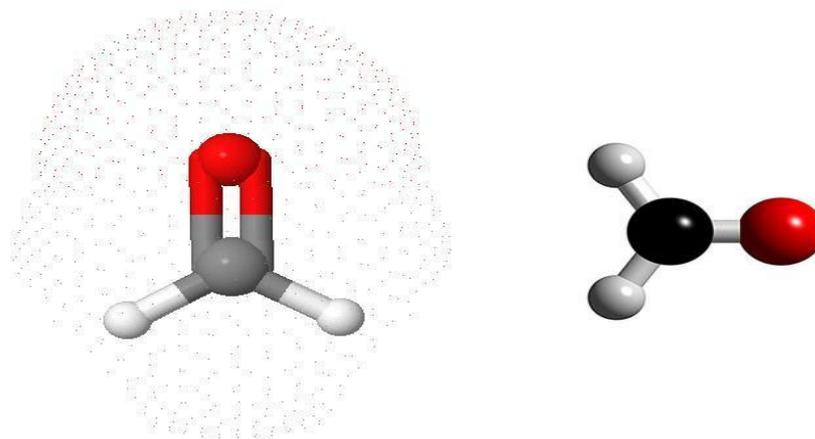


Figura 4.1 – Geometria para a molécula  $CH_2O$ .

As funções de onda SCF-HF foram obtidas com o uso do programa GAMESS. Foram testadas várias bases para obter uma estrutura eletrônica de menor energia final RHF. Para a obtenção das funções de onda para a molécula  $CH_2O$ , foi usada a base de Gaussianas –

Cartesianas Roos Augmented Double Zeta ANO [16]. Com essa base tivemos uma energia final RHF de -113,9162 u. a., que está em boa concordância com a energia de -113,6744 u. a. calculado por Mentall et al. [19].

Todos os elementos de matriz no MCF foram calculados usando uma expansão de centro único truncada em  $l_{\max} = 8$ . Todos os resultados apresentados convergiram em até 2 interações.

#### 4.2.1 – Resultados e discussão

##### 4.2.1.1- Orbital $2b_2$ ( $IP = 10,88$ eV)

No gráfico 4.3 apresentamos os nossos resultados para as seções de choque,  $\sigma^{L,V}$ , na fotoionização do orbital de valência  $2b_2$  junto com os resultados teórico de Langhoff et al [20] e com os resultados experimentais de Cooper et al. [21] para comparação. O Langhoff et al. usaram o método Stieltjes–Tchebycheff (S-T) para obtenção da seção de choque de fotoionização.

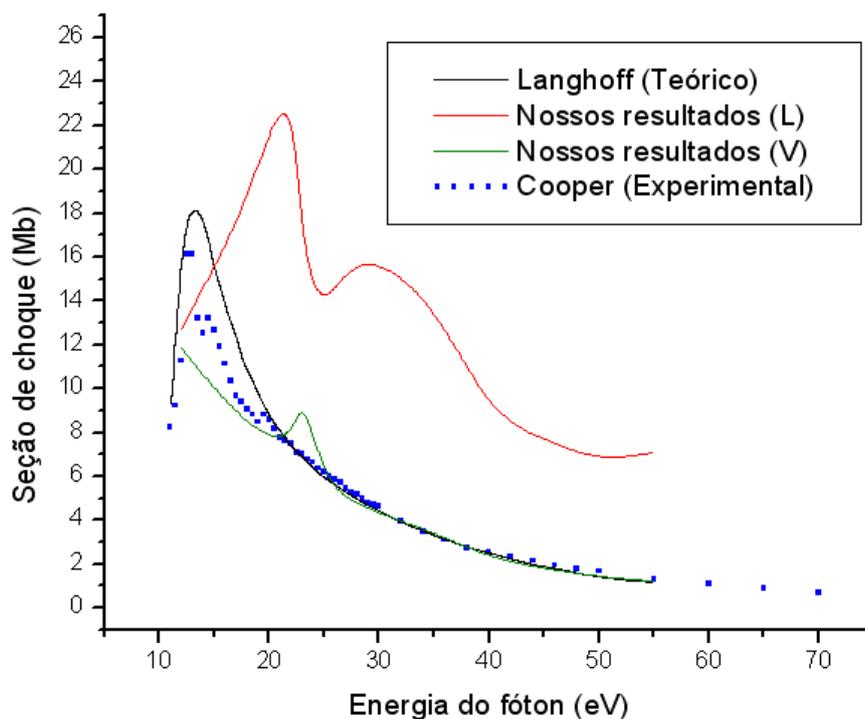


Gráfico 4.3 – Seção de choque de fotoionização do orbital  $2b_2$  do formaldeído.

Os nossos resultados para  $\sigma^V$  parecem coincidir bem com os resultados experimentais encontrado por Cooper et al. [21]. Nossos resultados parece coincidir melhor do que com os resultados encontrado por Langhoff et al. [20]. A partir de 25 eV nossos resultados para o  $\sigma^V$  coincidem com as das referências. Para a seção de choque usando o operador  $\mathbf{r}(\sigma^L)$ , percebemos o pico inicial, mas deslocado um pouco a direita.

#### 4.2.1.2 - Orbital $1b_1$ ( $IP = 14,4$ eV)

No gráfico 4.4 apresentamos os nossos resultados para as seções de choque,  $\sigma^{L,V}$ , na fotoionização do orbital de  $1b_1$ . Como no caso anterior, apresentamos nossos resultados comparado aos de Langhoff et al [20].

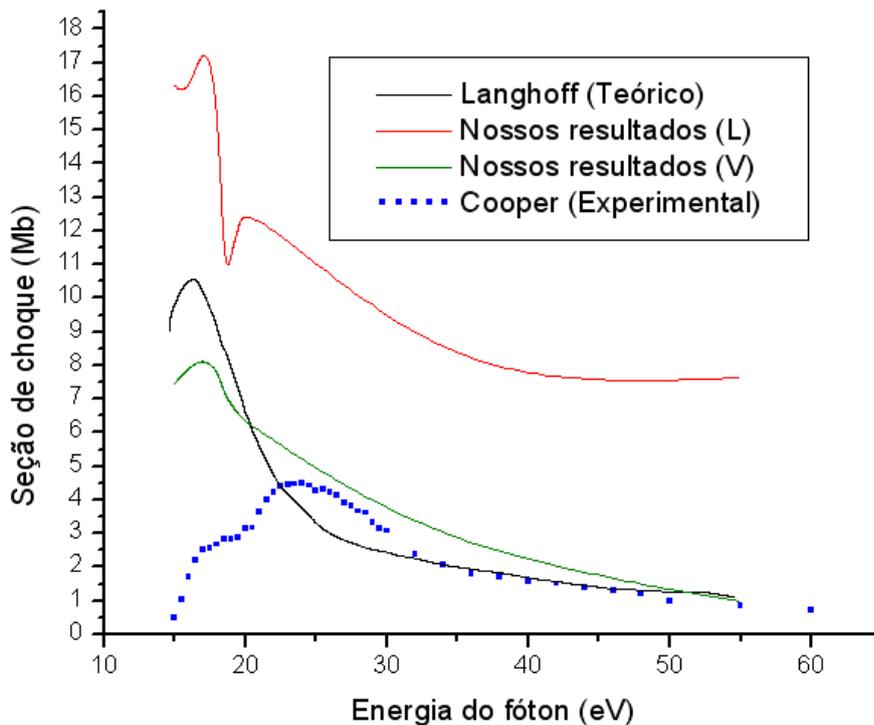


Gráfico 4.4 – Seção de choque de fotoionização do orbital  $1b_1$  do formaldeído.

Tanto os resultados de Langhoff et. al. [20] quanto o nosso tem um pico próximo do potencial de ionização. Mas novamente, a seção de choque para a forma velocidade ( $V$ ) se parece mais com da referência que a forma comprimento ( $L$ ).

Quando comparado com os resultados experimentais, percebemos alguns pontos que coincidem, e que a nossa curva se comporta de uma forma mais suave do que com a curva encontrada pelo Cooper et. al. [21].

Nesses resultados percebemos diferenças significativas entre as formas L e V e oscilações, principalmente nos resultados na forma L. Isto indica dificuldades na descrição do alvo e insuficiência na expansão de centro único. Ocorre que o algoritmo de cálculo adotado, por uma expansão de centro único de simetria aberta, apresenta um esforço computacional elevado, tornando a adoção de expansões com um número de termos mais elevado impraticável nas condições atuais. A melhora do tratamento, provavelmente viria com a adoção de um algoritmo de cálculo adaptado à simetria.

## 5 – Estudo Experimental

Nessa parte do trabalho, apresentamos o estudo experimental do processo de fotoabsorção (e fotoionização) do Argônio (Ar), Xenônio (Xe); também é apresentado o estudo de fotoabsorção do formaldeído. A faixa de energia de interesse foi de 10,8 a 21,5 eV, que corresponde à energia de ionização de elétrons dos últimos orbitais dessas moléculas. O experimento foi realizado no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), na linha de luz D05A-TGM (Toroidal Grating Monochromator). A técnica utilizada foi da dupla câmara de ionização, que foi proposta primeiramente por Samson [8]. Nessa técnica são fornecidos os dados necessários para a determinação da seção de choque de fotoabsorção e fotoionização.

### 5.1 – Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS)

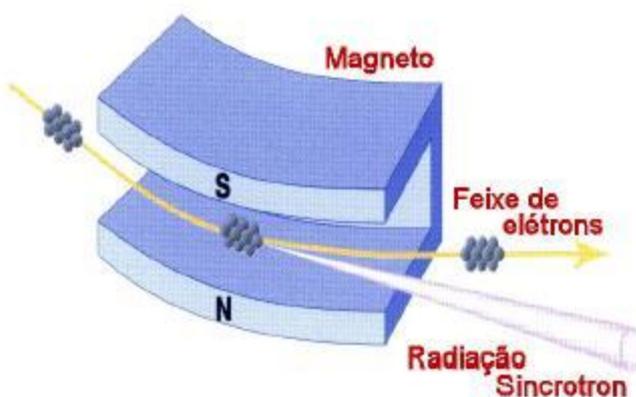
Uma vez que as regiões de formação estelar apresentam um forte campo de radiação ionizante, na faixa do ultravioleta de vácuo (UVV) e dos raios X, seria necessária uma fonte muito intensa de radiação para produzir tal condição. Buscando simular essa condição, é que usamos os recursos disponibilizados pelo Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas (SP) que foi construído com tecnologia nacional e inaugurado em 1997. O LNLS possui uma fonte de luz síncrotron e dispõe da infraestrutura necessária para que pesquisadores desenvolvam pesquisas que utilizam esse tipo de radiação.



*Figura 5.1 – Foto do Hall Experimental.*

Chamamos de radiação síncrotron a energia eletromagnética emitida por partículas carregadas com velocidades relativísticas. As principais características da radiação síncrotron são:

- sua alta intensidade e a ampla faixa espectral de energia, indo do infravermelho até os raios-X duros;
- a radiação síncrotron é extremamente colimada, linearmente polarizada no plano da órbita elípticamente polarizada abaixo e acima do plano;
- pode ser emitida de modo pulsado (estrutura temporal formada por pulsos bem curtos com intervalos da ordem de aproximadamente 311 ns) a partir da aceleração periódica de pacotes de elétrons.



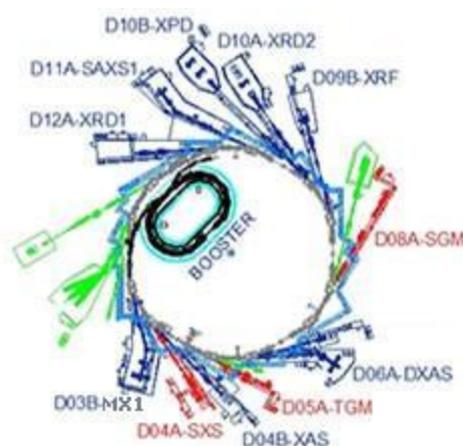
*Figura 5.2 – Esquema do processo de emissão de radiação síncrotron por um elétron relativístico na presença de um campo magnético.*

Para a produção da luz síncrotron, o LNLS possui um canhão de elétrons que fornece os elétrons a serem acelerados, até uma energia de 120 MeV, por um acelerador linear (LINAC), subterrâneo, que possui 18 m de comprimento. Após serem acelerados pelo LINAC, os elétrons são injetados em um acelerador circular (BOOSTER), com 34 m de perímetro, e novamente acelerados até atingirem 500 MeV, quando são injetados no anel de armazenamento (Storage Ring). Inicialmente, os elétrons são acelerados no anel de armazenamento, até atingir a energia de operação 1,37 GeV, quando passam a orbitar pelo anel. A corrente nominal dos elétrons, atingida após a injeção, é de aproximadamente 200 mA. Para este valor de corrente, a perda de energia por ciclo nos dipolos é de 114 KeV, e a potência total irradiada nos dipolos é 11,4 KW. O tempo de vida do feixe é de

aproximadamente 15 horas. O anel de armazenamento possui três possíveis modos de operações: os modos de emissão alto, normal e baixo. Os parâmetros listados são característicos do modo normal de operação.

O anel de armazenamento de elétrons tem 29,7 m de diâmetro e 93,2 m de comprimento. Este anel possui: uma câmara de vácuo, onde os elétrons circulam, mantida entre  $10^{-9}$  e  $10^{-11}$  mbar; 6 seções retas, ligadas entre si através de eletroímãs, responsáveis por curvar a trajetória do feixe no acelerador, fazendo com que a radiação seja gerada; uma cavidade de radiofrequência que pode acelerar ou repor a energia perdida pelos elétrons na forma de radiação. Além dos dipolos responsáveis por curvar a trajetória do feixe, outros dipolos, quadrupolos e sêxtuplos são usados com o intuito de ajustar e focalizar a posição do feixe no anel e manter o feixe em órbita.

Até o presente trabalho, ao redor do acelerador, estão dispostas 14 linhas de luz. Estas linhas são compostas por conjuntos ópticos acoplados ao anel, responsáveis por selecionar a faixa de energia, focalizar e conduzir a radiação síncrotron até as estações experimentais.



*Figura 5.3 - Esquema das linhas de luz experimentais disponíveis no LCLS.*

## **5.2 – A Linha de Luz D05A-TGM**

Como a radiação síncrotron tem um leque grande de cobertura espectral, é necessária a utilização de artefatos como fendas, monocromadores ou redes de difração para selecionar a exata faixa de radiação em que se realiza um dado experimento. Para reproduzir as condições de radiação das regiões de formação estelar, utilizamos a linha de luz D05A-

TGM. Essa linha de luz opera na faixa do Ultravioleta aos raios X moles. Ela fornece fótons com energia variando de 7,4 a 310 eV (os valores atualizados no período de redação do presente texto, nas medidas realizadas a energia mínima era de 10,8 eV).

A linha TGM possui espelhos toroidais, utilizados para focalizar o feixe, e um monocromador composto de três grades de difração toroidais, que tornam possíveis selecionar três faixas distintas. A tabela 6.1 mostra as faixas de energias, suas resoluções espectrais e as energias dos fótons para cada intervalo de comprimento de onda.

*Tabela 5.1: Faixas de Energia da linha TGM, com as respectivas resoluções e comprimentos de onda.*

<i>Comprimento de Onda ( Å )</i>	<i>Resolução Espectral ( Å )</i>	<i>Energia dos Fótons (eV)</i>
<i>41,3 – 123,9</i>	<i>&gt; 0,1</i>	<i>300 – 100</i>
<i>123,9 – 354,2</i>	<i>&gt; 0,3</i>	<i>100 – 35</i>
<i>354,2 – 1675,4</i>	<i>&gt; 1,1</i>	<i>35 – 7,4</i>

Como a linha de luz TGM é equipada com grades de difração para monocromatizar a radiação, pode ocorrer uma “contaminação” de harmônicos superiores na estação experimental, com fótons de energia superiores à energia selecionada. Quando a radiação síncrotron atravessa uma rede de difração, para certo ângulo de emergência da luz, são fornecidos fótons com energia  $nh\nu$ , onde  $n = 1,2,3... .$  Os fótons de interesse são os que possuem energia  $h\nu$ , chamados de primeiros harmônicos. Os que possuem energias maiores que  $h\nu$  são chamados harmônicos de ordens superiores e constituem uma “contaminação”. Esses harmônicos de ordem superiores contaminam o experimento, uma vez que não se pode separar os fragmentos gerados por fótons que possuem a energia de interesse daqueles gerados por fótons de mais altas energias.

Então, para minimizar a influência desses harmônicos superiores, é usado um filtro gasoso de neônio [22]. Quando a radiação passa pelo filtro gasoso de neônio, os fótons com energia acima de 21,54 eV são absorvidos, enquanto os que possuem energia abaixo de 21,54 eV atravessam o filtro e chegam à estação experimental. Com esse filtro, obtemos medidas mais confiáveis, pois não existem os harmônicos superiores.

### 5.3 – Detalhes Experimentais

Estamos interessados na obtenção experimental da seção de choque de fotoionização absoluta de moléculas pré-bióticas, em particular o formaldeído, para tal utilizamos a técnica proposta por Samson et al. [8] na qual consiste na utilização da dupla câmara de ionização onde utilizamos radiação síncrotron monocromatizada.

#### 5.3.1 – Método da dupla câmara de ionização

Considerando um feixe de luz que interage com certo volume de gás a luz pode ser espalhada, absorvida ou transmitida, como ilustrado na figura 5.4. A luz transmitida se propaga na mesma direção da luz incidente e a luz espalhada tem uma direção diferente a da luz incidente.

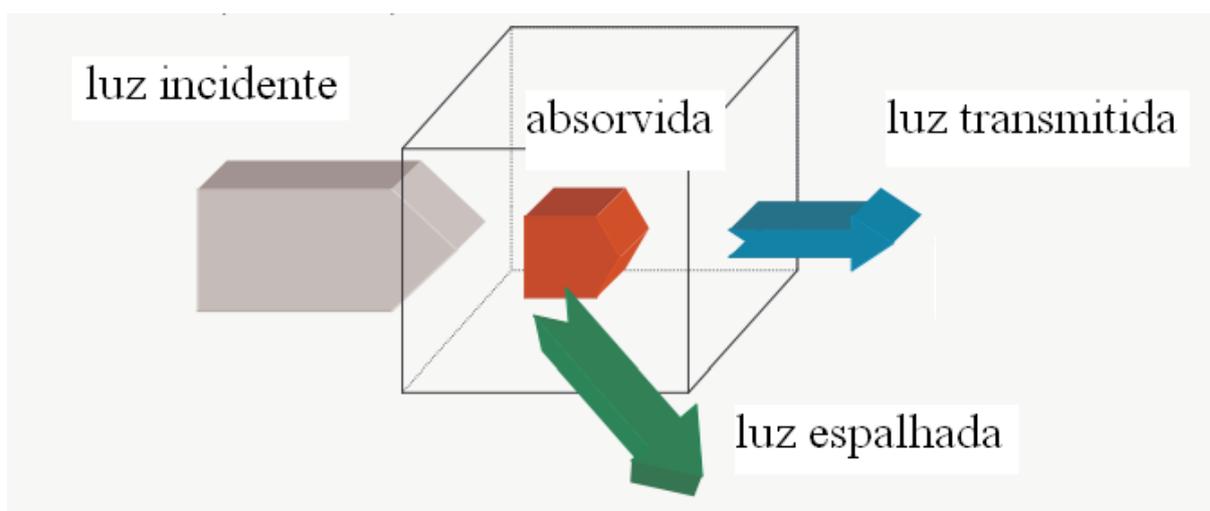


Figura 5.4 – Esquema da interação da luz com o material.

A probabilidade de a luz ser absorvida do feixe incidente está relacionada com a seção de choque de fotoabsorção  $\sigma_a$ ;  $[\sigma_a] = \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ . Considerando a luz incidente sobre o material com área  $A$ , espessura  $dx$  e a concentração de moléculas  $n$  (número de moléculas por unidade de volume) podemos, assim, expressar o número de moléculas “iluminadas” pela luz incidente de intensidade  $I_x$  como  $nAdx$ . Logo, a área total “efetiva”, na qual as moléculas

estão presentes é  $\sigma_a n dx$ . A probabilidade de a luz ser absorvida por uma espessura  $dx$  é dada por [23]:

$$-\frac{dI_x}{I_x} = \frac{\sigma_a n A}{A} dx \quad (5.1)$$

onde  $dI_x$  é a variação na intensidade através da espessura  $dx$ . Integrando ambos os lados temos:

$$\int_{I_0}^I \frac{dI_x}{I_x} = -\int_0^x \frac{\sigma_a n A}{A} dx$$

$$\ln(I) - \ln(I_0) = \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\sigma_a n x$$

$$\frac{I}{I_0} = \exp[-\sigma_a n L] \quad (5.2)$$

A equação (5.2) é a lei de Beer-Lambert. Essa lei explica que existe uma relação exponencial entre a intensidade de radiação antes e depois através de certa concentração de amostra.

Para determinar a seção de choque fotoabsorção  $\sigma_a$  dada pela equação (5.2), são necessárias as medidas das intensidades dos fluxos  $I$  e  $I_0$ . Mas as medidas dessas intensidades são complicadas de serem obtidas. Por isso utilizamos uma técnica que não é necessária fazer a medida direta da intensidade desses fluxos. A técnica da dupla câmara ionização consiste de uma câmara composta basicamente por três placas, como podem ser vistas na figura 5.5. Após a interação das moléculas-alvo com o feixe de radiação no ultravioleta de vácuo, íons são produzidos e depois repelidos pela placa refletora para as placas coletoras [23]. A dupla câmara de ionização, como o nome indica, é uma câmara com duas regiões de coleta, desta maneira, podemos determinar as seções de choque de fotoabsorção e fotoionização, e a eficiência quântica de fotoionização  $\gamma$ . Em  $C_1$  temos a primeira região coletora de íons  $i_1$  e em  $C_2$  a segunda região coletora de íons  $i_2$ .

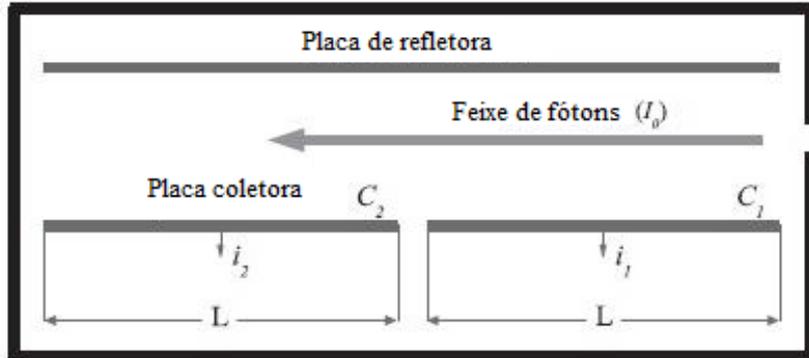


Figura 5.5 – Esquema da dupla câmara de ionização usada no trabalho [23].

Sabendo que eficiência quântica de fotoionização,  $\gamma$ , é o número de íons criados por fótons absorvidos e que a intensidade incidente é o número de fótons por segundo, então podemos relacionar as intensidades com as correntes coletadas nas placas pela equação:

$$i = e\gamma(I_0 - I) \quad (5.3)$$

onde  $e$  é a carga do elétron. Reescrevendo a equação (5.3), temos:

$$i = eI_0\gamma\left(1 - \frac{I}{I_0}\right) \quad (5.4)$$

Utilizando a equação (5.2) e substituindo na equação (5.4), teremos as correntes coletadas nas placa  $C_1$  e  $C_2$ , dada por:

$$i_1 = eI_0\gamma\left[1 - \frac{I_0 \exp(-\sigma_a nL)}{I_0}\right] = eI_0\gamma[1 - \exp(-\sigma_a nL)] \quad (5.5)$$

$$i_1 + i_2 = eI_0\gamma\left[1 - \frac{I_0 \exp(-2\sigma_a nL)}{I_0}\right] = eI_0\gamma[1 - \exp(-2\sigma_a nL)] \quad (5.6)$$

Desenvolvendo a equação (5.6), podemos escrever a corrente  $i_2$  como:

$$i_2 = eI_0\gamma[1 - \exp(-2\sigma_a nL)] - eI_0\gamma[1 - \exp(-\sigma_a nL)]$$

$$i_2 = eI_0\gamma \exp(-\sigma_a nL)[1 - \exp(-\sigma_a nL)] \quad (5.7)$$

Fazendo a razão da equação (5.5) pela equação (5.7), ficamos com:

$$\frac{i_1}{i_2} = \frac{eI_0\gamma[1 - \exp(-\sigma_a nL)]}{eI_0\gamma \exp(-\sigma_a nL)[1 - \exp(-\sigma_a nL)]}$$

$$\frac{i_1}{i_2} = \frac{1}{\exp(-\sigma_a nL)} = \exp(\sigma_a nL)$$

ou

$$\sigma_a(E) = \frac{1}{nL} \ln\left(\frac{i_1}{i_2}\right) \quad (5.8)$$

A equação (5.8) é a seção de choque de fotoabsorção em função da energia. Usando a equação de estado para gases ideais:

$$n = \frac{PN_a}{RT} \quad (5.9)$$

onde  $R$  é a constante universal dos gases ideais,  $T$  é a temperatura absoluta e  $N_a$  é o número de Avogadro, que dá o significado de volume do gás o qual é proporcional ao número de moles presente. Substituindo a equação (5.9) na equação (5.8), resulta em:

$$\sigma_a(E) = \frac{RT}{PN_a L} \ln\left(\frac{i_1}{i_2}\right)$$

ou ainda:

$$\ln\left(\frac{i_1}{i_2}\right) = \left(\frac{N_a L}{RT}\right) \sigma_a P \quad (5.10)$$

A equação (5.10) significa que a seção de choque de fotoabsorção  $\sigma_a$  é proporcional a razão do  $\ln[i_1/i_2]/P$ .

A maior vantagem desse método é que as correntes  $i_1$  e  $i_2$  (dentro da câmara de íons) são medidas simultaneamente, portanto, a razão de  $i_1/i_2$  independe das mudanças e flutuações da intensidade da fonte de luz. Uma vez que os coeficientes de absorção são proporcionais ao  $\ln(i_1/i_2)$ , os mesmos também serão independentes das flutuações da intensidade da fonte de luz.

Observa-se que os valores experimentais do  $\ln[i_1(P)/i_2(P)]$  depende linearmente da pressão P desde que as condições de gases ideais sejam mantidas dentro da câmara experimental. Assim, a seção de choque de fotoabsorção absoluta pode ser obtida a partir da inclinação ( $m$ ), obtida de um ajuste linear do  $\ln[i_1(P)/i_2(P)]$  versus pressão P:

$$m = \frac{\Delta \ln[i_1(P)/i_2(P)]}{\Delta P}$$

então:

$$\sigma_a(E) = \frac{mRT}{N_a L} \quad (5.11)$$

Utilizando a mesma técnica da dupla câmara de ionização, podemos obter a seção de choque de fotoionização  $\sigma_i$ , que é definida como sendo [23]:

$$\sigma_i = \gamma \sigma_a \quad (5.12)$$

onde  $\gamma$  é a eficiência quântica de fotoionização e  $\sigma_a$  é a seção de choque de fotoabsorção. Para determinar a eficiência quântica de fotoionização  $\gamma$  vamos utilizar as equações (5.5) e (5.7). Fazendo a diferença entre as equações (5.5) e (5.7), temos:

$$i_1 - i_2 = eI_0\gamma(1 - \exp[-\sigma_a nL]) - eI_0\gamma \exp[-\sigma_a nL](1 - \exp[-\sigma_a nL])$$

$$i_1 - i_2 = eI_0\gamma(1 - \exp[-\sigma_a nL])(1 - \exp[-\sigma_a nL])$$

$$i_1 - i_2 = eI_0\gamma(1 - \exp[-\sigma_a nL])^2 \quad (5.13)$$

Tomando a equação (5.5) ao quadrado, obtêm-se:

$$i_1^2 = (I_0 e \gamma)^2 (1 - \exp[-\sigma_a nL])^2 \quad (5.14)$$

Fazendo a razão entre as equações (5.14) e (5.13), ficamos com:

$$\frac{i_1^2}{i_1 - i_2} = \frac{(I_0 e \gamma)^2 (1 - \exp[-\sigma_a nL])^2}{eI_0\gamma(1 - \exp[-\sigma_a nL])^2} \quad (5.15)$$

Resultando numa relação entre as correntes medidas nas placas coletoras e o fluxo incidente, dada por:

$$\frac{i_1^2}{i_1 - i_2} = eI_0\gamma \quad (5.16)$$

Logo, a eficiência quântica de fotoionização  $\gamma$ , em função da energia, pode ser escrita como:

$$\gamma(E) = \frac{i_1^2}{eI_0(i_1 - i_2)} \quad (5.17)$$

Uma vez conhecido o fluxo de fótons  $I_0$ , em função da energia, podemos determinar a eficiência quântica de fotoionização de uma determinada molécula para cada

energia medindo as correntes  $i_1$  e  $i_2$  na dupla câmara de ionização. Conhecendo  $\gamma$ , a determinação da seção de choque de fotoionização é imediata.

Um dos problemas desta técnica é exatamente como obter o fluxo de fótons  $I_0$  de uma maneira precisa. Para determinarmos  $I_0$  podemos utilizar os gases nobres (Argônio e Xenônio, por exemplo) para os quais podemos considerar a eficiência quântica igual a 1, ou seja, temos uma eficiência de 100% [23]. Então, para esses gases, as seções de choque de fotoabsorção e de fotoionização são idênticas. Com isso, podemos obter o valor de  $eI_0$ , em função da energia, e utilizar esse resultado na determinação da seção de choque de fotoionização da molécula a ser estudada.

O objetivo futuro é conhecer a seção de choque de fotoionização do formaldeído e fazer uma comparação com os resultados teóricos obtidos. Por isso, a importância das medidas de fotoionização do Argônio e Xenônio e a comparação com a literatura para verificar a confiabilidade do método.

### 5.3.2 – Equipamentos básicos para as medidas de seção de choque.

A técnica da dupla câmara de ionização basicamente consiste de uma célula de fotoabsorção contendo um eletrodo refletor de íons e dois eletrodos coletores de íons ( $C_1$  e  $C_2$ ) de comprimentos iguais a  $0,075\text{ m}$ . Ambos os coletores e o refletor são feitos de cobre. Utilizamos um sistema implementado por Homem et al. [24], baseado no aparato proposto inicialmente por Samson [8]. Temos que a radiação incidente com intensidade  $I_0$  atravessa a célula preenchida com o gás que queremos estudar. As correntes de íons nos coletores  $C_1$  e  $C_2$  são monitoradas por dois eletrômetros de alta precisão. A pressão do gás é medida por um manômetro de capacitância.

#### 5.3.2.1 – Eletrômetro Keithley 6514

As correntes de íons nos coletores  $C_1$  e  $C_2$  são monitoradas por dois eletrômetros independentes para uma dada pressão do gás na célula em função das energias dos fótons.



Figura 5.6 – Vista frontal do eletrômetro da Keithley, modelo 6514.

O eletrômetro utilizado é o da Keithley modelo 6514 e tem a capacidade de realizar medidas de tensão, resistência e corrente. Esse eletrômetro é capaz de medir correntes de  $100\text{ pA}$  até  $21\text{ mA}$  usando 10 faixas de medição [25].

As correntes medidas, da ordem de picoamperes, são enviadas por meio de uma placa GPIB a um computador que armazena diversos parâmetros dos experimentos.

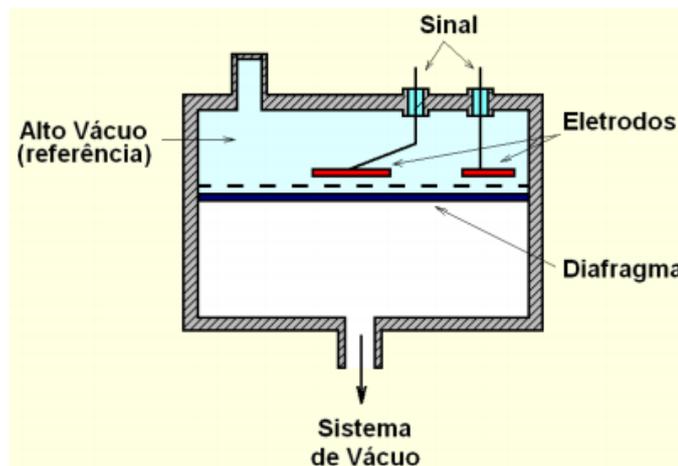
### 5.3.2.2 – Medidor de pressão Baratron 622B

A pressão do gás é medida por um manômetro de capacitância. Esse manômetro mede pressões absolutas entre 0,01 nbar a 1 Kbar, com a precisão de 0,05% [26].



Figura 5.7: Medidor de pressão Baratron 622B

Este medidor tem por base um diafragma móvel e flexível que se desloca devido à variação de pressão. Ligado a este diafragma encontra-se agregado dois eletrodos e estes estão separados por certa distância, como ilustrados na figura 5.8. A variação de pressão exercida pelo meio no diafragma provoca uma deflexão desta em relação aos eletrodos. Se for mantido o dielétrico constante, teremos uma variação da capacitância proporcional à pressão exercida sobre o diafragma.



*Figura 5.8: Esquema de funcionamento do Baratron.*

Antes de iniciar os experimentos a câmara experimental é evacuada por uma bomba turbomolecular que consegue reduzir a pressão inicial para valores abaixo de 1 mTorr (fundo de escala do medidor de pressão utilizado).

## 5.4 – Resultados Experimentais

Vamos apresentar os resultados das seções de choque de fotoabsorção (e consequentemente de fotoionização) do argônio e xenônio e a seção de choque de fotoabsorção do formaldeído. Estamos fazendo uma comparação com os resultados do Cooper et. al. (formaldeído) [21] e do Samson et. al. (argônio e xenônio) [27].

Nos experimentos realizados, as correntes  $i_1$  e  $i_2$  em função das energias dos fótons foram acumuladas em vários ciclos para uma dada pressão. A fim de obter as seções de choque de fotoabsorção em escala absoluta, as correntes  $i_1$  e  $i_2$  foram registrados para diversas pressões na faixa de 0,705 a 0,594 mbar e na faixa de energia entre 10,8 e 21,5 eV. Para baixas pressões, pode-se esperar que a amostra se comporte como de um gás perfeito.

### 5.4.1 – Seções de Choque de Fotoabsorção para o Argônio

As seções de choque de fotoabsorção do argônio são idênticas às seções de choque de fotoionização, já que é considerada uma eficiência quântica de 100%. Na técnica da câmara de dupla ionização se mede as correntes nos coletores  $C_1$  e  $C_2$  em função da pressão. Para o argônio a pressão foi variada de 0,705 a 0,127 mbar com a energia variando de 16 a 20,5 eV num passo de 0,5 eV. Começamos a medida com 16 eV devido a comparação com a referência [27] e variando até 20,5 por causa do filtro de Neônio. Para tais pressões podemos considerar as amostras como gases perfeitos. A tabela 5.2 mostra os  $\ln[i_1(P)/i_2(P)]$  e as pressões.

Tabela 5.2: Razão da variação da energia pela variação de pressão.

Energia (eV)/Pressão(mbar)	0,12	0,24	0,37	0, 53	0, 70
16,00	0,59	1,27	1,99	2,94	3,89
16,50	0,60	1,29	2,04	3,02	4,03
17,00	0,62	1,33	2,11	3,10	4,15
17,50	0,63	1,37	2,16	3,18	4,24
18,00	0,65	1,39	2,20	3,23	4,30
18,50	0,66	1,41	2,22	3,28	4,38

19,00	0,68	1,43	2,25	3,32	4,42
19,50	0,68	1,44	2,27	3,34	4,46
20,00	0,68	1,45	2,28	3,35	4,48
20,50	0,67	1,45	2,29	3,36	4,50

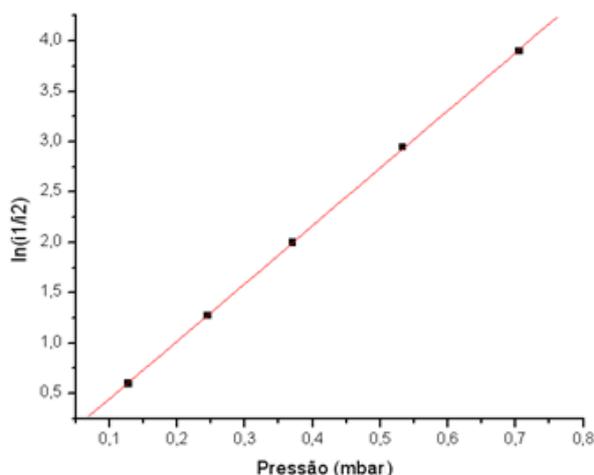


Gráfico 5.1: Seção de choque de fotoabsorção do Ar para 16 eV.

Para a energia de 16 eV, traçamos o  $\ln[i_1(P)/i_2(P)]$  versus a pressão e obtivemos o gráfico 5.1. O coeficiente angular da reta foi de  $5,70 \pm 0,03$ , que corresponde ao valor de  $m$  na equação (5.7). Os valores das constantes utilizadas na equação (5.7) foram:  $R = 8,314 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{bar/K.mol}$ ,  $T = 300 \text{ K}$  e  $L = 0,075 \text{ m}$ . Daí podemos medir as seções de choque do argônio para cada energia. Na tabela 5.3 temos as seções de choque calculadas em comparação com a do Samson et al. [27].

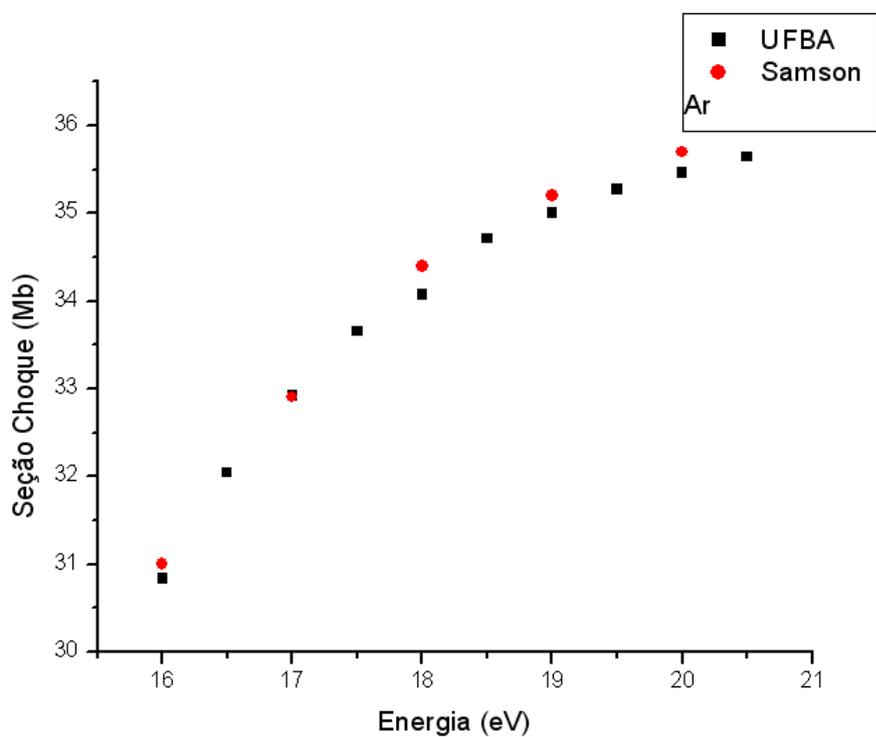
Tabela 5.3: Seções de Choque de Fotoionização para o Argônio.

Energia do Fóton (eV)	Seção de Choque - Trabalho Atual (Mbarn)	Seção de Choque Samson [27] (Mbarn)
16,00	30,83	31,00
16,50	32,04	
17,00	32,92	32,90

---

17,50	33,65	
18,00	34,06	34,40
18,50	34,71	
19,00	35,00	35,20
19,50	35,27	
20,00	35,46	35,70
20,50	35,64	

---



*Gráfico 5.2: Seções de Choque para o argônio.*

Pelo gráfico 5.2, podemos perceber uma boa concordância dos nossos resultados quando comparados com as da referência [27]. Analisando ponto a ponto, a diferença relativa é entre 0,5 a 1%.

#### 5.4.2 – Seções de Choque de Fotoabsorção para o Xenônio

Da mesma forma que o argônio, as seções de choque de fotoabsorção do xenônio são idênticas às seções de choque de fotoionização. As seções de choque para o xenônio foram medidas variando a pressão de 0,196 a 0,534 mbar com a energia variando de 13,5 a 21,5 eV num passo de 0,5 eV.

*Tabela 5.4: Razão da variação da energia pela variação de pressão.*

<i>Energia (eV)/ Pressão(mbar)</i>	<i>0,19</i>	<i>0,40</i>	<i>0,53</i>
<i>13,50</i>	<i>2,18</i>	<i>4,68</i>	<i>6,08</i>
<i>14,00</i>	<i>2,12</i>	<i>4,56</i>	<i>5,93</i>
<i>14,50</i>	<i>2,08</i>	<i>4,44</i>	<i>5,81</i>
<i>15,00</i>	<i>2,00</i>	<i>4,30</i>	<i>5,62</i>
<i>15,50</i>	<i>1,93</i>	<i>4,17</i>	<i>5,46</i>
<i>16,00</i>	<i>1,88</i>	<i>4,06</i>	<i>5,30</i>
<i>16,50</i>	<i>1,78</i>	<i>3,85</i>	<i>5,06</i>
<i>17,00</i>	<i>1,70</i>	<i>3,70</i>	<i>4,87</i>
<i>17,50</i>	<i>1,66</i>	<i>3,52</i>	<i>4,66</i>
<i>18,00</i>	<i>1,53</i>	<i>3,34</i>	<i>4,44</i>
<i>18,50</i>	<i>1,45</i>	<i>3,17</i>	<i>4,22</i>
<i>19,00</i>	<i>1,37</i>	<i>2,99</i>	<i>3,99</i>
<i>19,50</i>	<i>1,29</i>	<i>2,82</i>	<i>3,77</i>
<i>20,00</i>	<i>1,20</i>	<i>2,66</i>	<i>3,55</i>
<i>20,50</i>	<i>1,12</i>	<i>2,57</i>	<i>3,33</i>
<i>21,00</i>	<i>0,93</i>	<i>2,07</i>	<i>2,79</i>
<i>21,50</i>	<i>1,00</i>	<i>2,23</i>	<i>2,88</i>

Para o ponto de 14 eV, o gráfico do  $\ln[i_1(P)/i_2(P)]$  versus a pressão, corresponde ao gráfico 5.3. O coeficiente angular da reta foi de  $11,2 \pm 0,3$ . Daí, podemos medir as seções de choque do xenônio para cada energia. Na tabela 5.5 temos as seções de choque calculadas em comparação com a do Samson et al. [27].

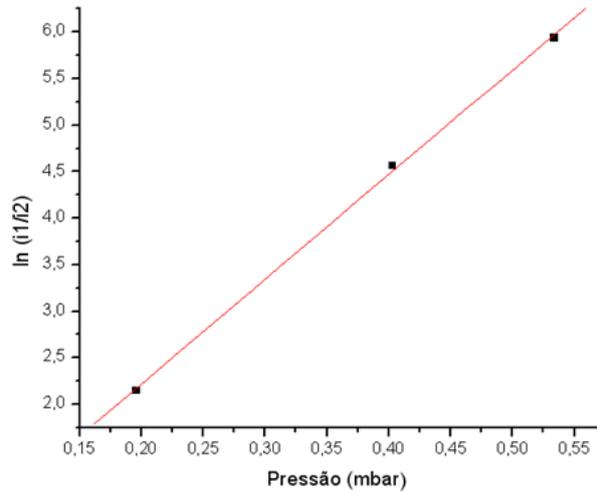


Gráfico 5.3: Seção de choque de fotoabsorção do Xe para 14 eV.

Tabela 5.5: Seções de Choque de Fotoionização para o Xenônio.

Energia do Fóton (eV)	Seção de Choque – Trabalho Atual (Mbarn)	Seção de Choque Samson [27] (Mbarn)
13,50	62,23	
14,00	60,71	64,20
14,50	59,52	
15,00	57,81	61,10
15,50	56,23	
16,00	54,41	56,50
16,50	52,28	
17,00	50,51	51,30
17,50	47,78	
18,00	46,26	46,20
18,50	44,05	43,50
19,00	41,72	40,10
19,50	39,47	38,60
20,00	37,28	36,30
20,50	35,31	34,00
21,00	29,61	31,70
21,50	30,04	29,6

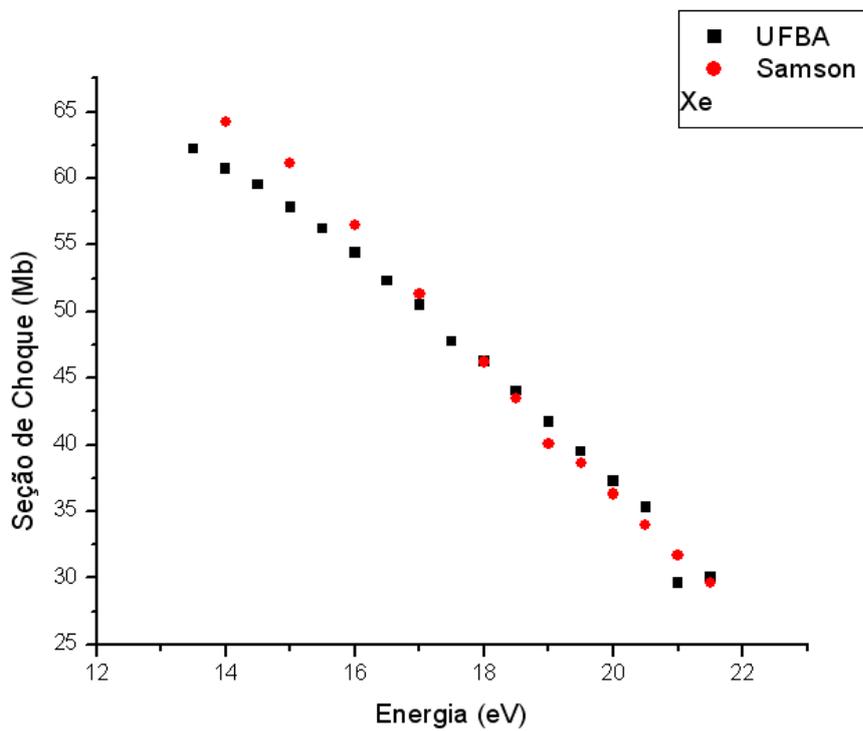


Gráfico 5.4: Seções de choque para o xenônio.

Comparando os gráficos 5.2 e 5.4 parecem ter comportamentos diversos, mas o comportamento da seção de choque dos dois gases são os mesmos. As faixas de energia que são diferentes para esses gases.

### 5.4.3 – Seções de Choque de Fotoabsorção para o Formaldeído

Antes de apresentar as seções de choque de fotoabsorção do formaldeído, vamos apresentar como foi produzido o formaldeído.

#### 5.4.3.1 – Produção do formaldeído

O formaldeído foi produzido a partir de paraformaldeído em pó. O paraformaldeído é um polímero que tem a estrutura molecular mostrada na figura 5.9.

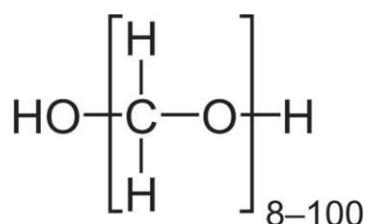
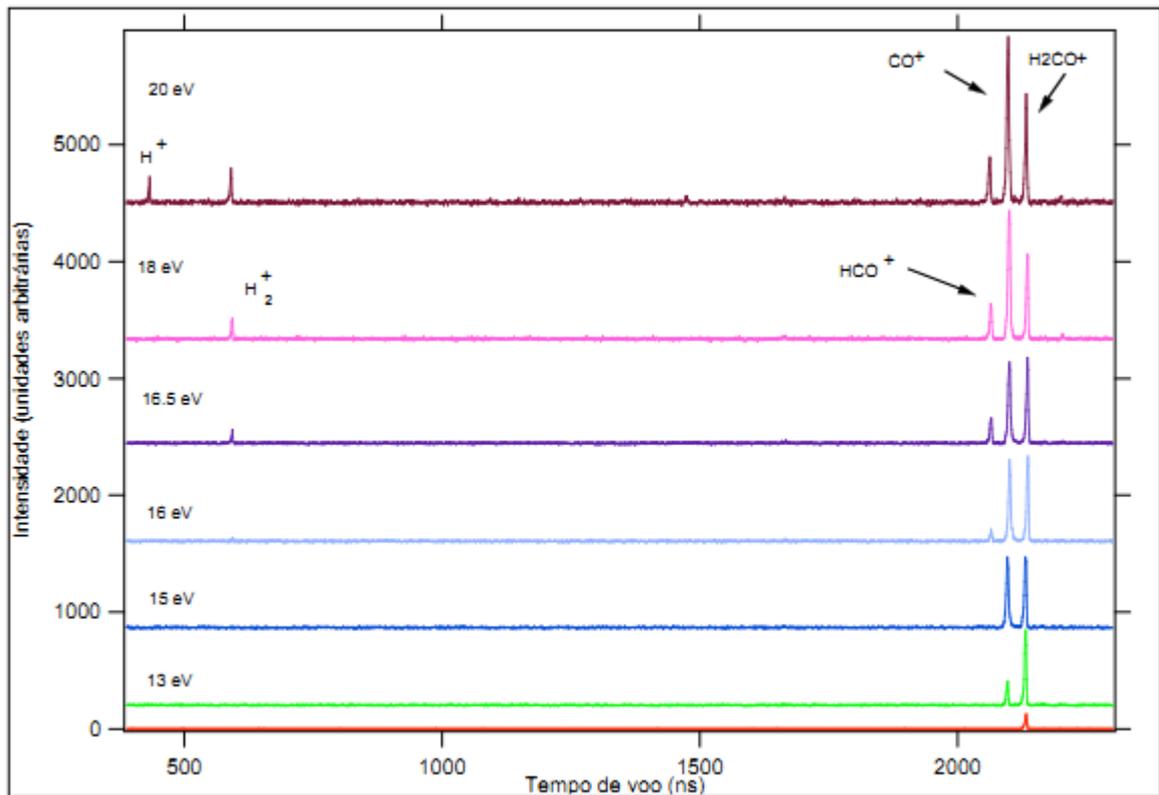


Figura 5.9 – Estrutura molecular do paraformaldeído.

O paraformaldeído foi aquecido a uma temperatura por volta de 70°C, produzindo assim o formaldeído gasoso e água. Então, foi colocada uma armadilha de gelo seco (dióxido de carbono congelado - -78,5°C) para aprisionar as moléculas de água e outras possíveis impurezas. A temperatura do ponto de fusão do formaldeído é de -117°C.

Para verificar a pureza da amostra, foi utilizado um espectrômetro de massa por tempo de voo (TOF-MS, Time of Flight – Mass Spectrometer) [28]. O espectrômetro de massa é um instrumento capaz de identificar a relação massa/carga dos fragmentos formados quando as moléculas da amostra são atingidas pela radiação síncrotron. A relação massa/carga dos íons é encontrada pelo tempo de voo gasto no seu percurso.

Os espectros, mostrados na figura 5.10, representam as intensidades dos fragmentos iônicos produzidos em função dos seus tempos de voo. Cada pico nesses espectros representa um fragmento iônico produzido e cada íon é identificado na figura.



5.10 – Espectros do tempo de voo do formaldeído produzido para diferentes energias.

Na figura 5.10 percebemos a produção de íons. Abaixo de 13 eV percebemos apenas o formaldeído menos um elétron. E quando se varia a energia os demais fragmentos iônicos vão sendo produzidos. Percebe-se ainda apenas a presença de formaldeído na amostra.

#### 5.4.3.2 – Resultados das seções de choque de fotoabsorção

De forma semelhante, as seções de choque para o formaldeído foram medidas variando a pressão de 0,083 a 0,387 mbar com a energia variando de 10,7 a 20,0 eV num passo de 0,1 eV.

Fez-se o gráfico dos  $\ln[i_1(P)/i_2(P)]$  versus a pressão para cada valor de energia, e obtivemos retas. Cada seção de choque é mostrada no gráfico 5.5 em comparação com os resultados do Cooper et al. [21].

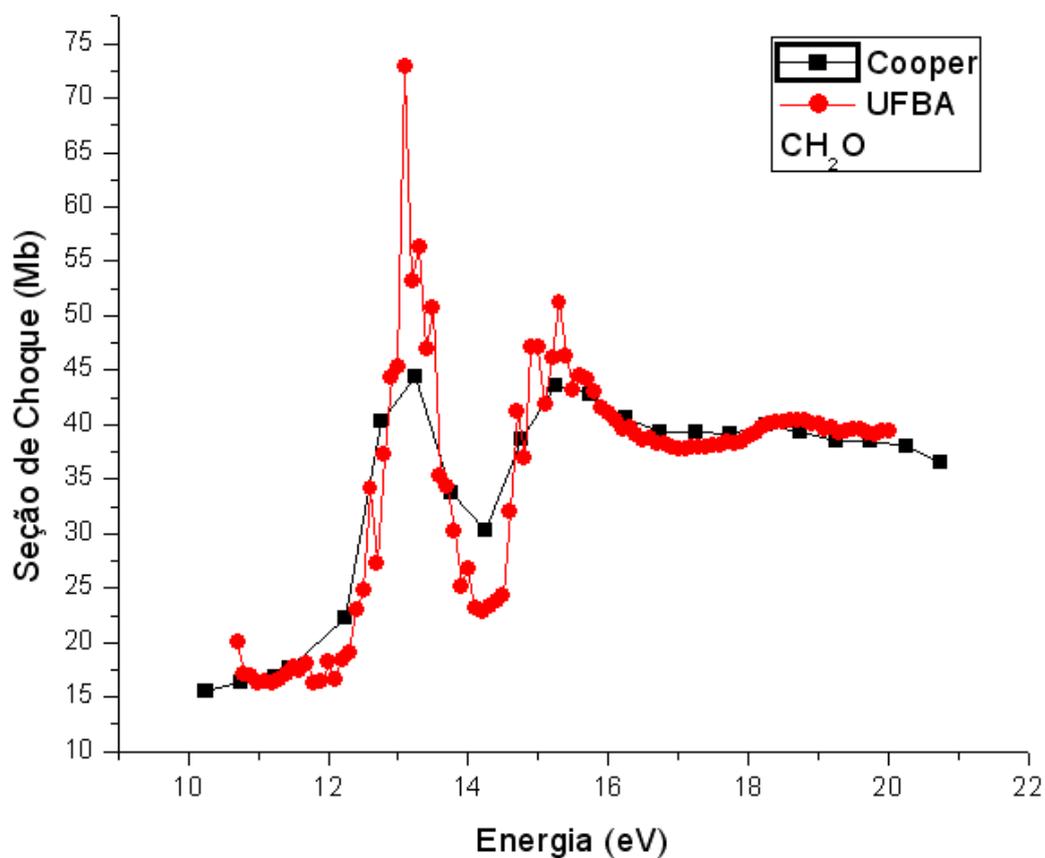


Gráfico 5.5: Seções de choque de fotoabsorção para o formaldeído. As linhas ligando os pontos são apresentadas apenas para guiar a visão do leitor.

No gráfico 5.5 percebemos uma boa coincidência entre dois resultados. Existe uma região entre 13 e 15 eV que apresenta algum fenômeno físico que se deve ser estudado com maior atenção. No nosso espectro apresenta melhor resolução, por isso apresenta números maior de estruturas que não foram observados pelo Cooper et al. [21].

## 6 – Conclusões e perspectivas

No presente trabalho realizamos um estudo teórico e experimental da fotoionização e fotoabsorção de moléculas de interesse biológico, a partir da ionização de elétrons dos orbitais mais externos, na região do ultravioleta de vácuo. O interesse em utilizar a radiação na faixa do ultravioleta de vácuo deve-se à sua presença no espaço, proveniente da radiação solar.

Estudamos, na parte teórica realizando cálculos *ab initio*, a seção de choque de fotoionização das moléculas de HF e CH<sub>2</sub>O. O trabalho utilizou a abordagem semi-clássica, ou seja, quando o fóton é tratado como um campo de radiação clássico e a matéria é tratada quanticamente. Para encontrar a função de onda de espalhamento foi usado o Método de Frações Continuadas (MCF). Os dados experimentais foram obtidos no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron utilizando a técnica da dupla câmara de ionização. Analisamos as seções de choque de fotoionização do Ar e Xe e a seção de choque de fotoabsorção do CH<sub>2</sub>O.

Os nossos resultados para o HF mostram, em geral, uma boa concordância com os dados apresentados para comparação. Em todos os resultados para os dois últimos orbitais, obtivemos os picos próximos ao potencial de ionização e a mesma forma para as energias mais elevadas. Os resultados para o formaldeído mostram, no geral, uma boa concordância para os orbitais mais externos, quando usamos o operador velocidade.

Utilizamos uma câmara de dupla ionização, técnica proposta na década de 60 do século passado, para obter a seção de choque de fotoabsorção do formaldeído. Para testar o sistema construído, medidas da seção de choque de absorção dos gases Ar e Xe foram reproduzidas.

Todas as medidas e os resultados experimentais estão em concordância quando comparadas com as da literatura. Ressaltando que, para o nosso experimento, é necessário o uso de um filtro com neônio para eliminar contaminação de harmônicos superiores.

A continuidade imediata deste trabalho consiste no estudo experimental da seção de choque de fotoionização do formaldeído. Da parte teórica, percebemos que o algoritmo adotado apresenta um esforço computacional elevado. A melhora no tratamento para o cálculo da função de onda do contínuo, provavelmente viria com adoção de um algoritmo de cálculo adaptado à simetria do formaldeído. Pretendemos estudar também outros sistemas moleculares de interesse biológico que possamos realizar um estudo experimental também.

Outra linha importante a ser desenvolvida é o estudo da interação de moléculas em fase condensada com a radiação na região do ultravioleta de vácuo. A importância desse estudo é que moléculas de interesse biológico, em fase condensada, já foram detectadas no espaço.

# Apêndice A

## A.1 – O procedimento iterativo do MCF

Com o objetivo de deixar claro o processo iterativo, analisamos cada termo da equação (3.31) em relação aos índices. Desta forma, adotamos a conversão

$$\langle u_{i-1} | U^{(i-1)} | u_i \rangle = K_{i-1,i-1,i}$$

$$\langle u_i | U^{(i)} | u_i \rangle = K_{i,i,i} \quad (\text{A.1})$$

E re-escrevendo a equação (A.1) conforme esta convenção, obtemos

$$K_i = K_{i-1,i-1,i} + K_{i,i,i} \frac{1}{K_{i,i,i} - K_{i+1,i+1,i+1}} K_{i,i,i} \quad (\text{A.2})$$

Utilizando os primeiros valores de  $i$ , obtemos cada matriz  $K$  correspondente ao número de iteração.

### Iteração $i = 1$

Para o cálculo da matriz  $K$  com apenas uma iteração, utilizamos  $i = 1$  e  $K_2 = 0$  na equação (A.2), e obtemos

$$K_1 = K_{0,0,1} + K_{1,1,1} \quad (\text{A.3})$$

### Iteração $i = 2$

Considerando agora duas frações na equação (A.2), usamos  $i = 2$  e  $K_3 = 0$ , obtendo

$$K_2 = K_{1,1,2} + K_{2,2,2} \quad (\text{A.4})$$

Que deve ser substituído na expressão

$$K_1 = K_{0,0,1} + K_{1,1,1} \frac{1}{K_{1,1,1} - K_2} K_{1,1,1}$$

Resultando em

$$K_1 = K_{0,0,1} + K_{1,1,1} \frac{1}{K_{1,1,1} - K_{1,1,2} - K_{2,2,2}} K_{1,1,1} \quad (\text{A.5})$$

Iteração  $i = 3$

Usamos  $i = 3$  e  $K_4 = 0$ . Com isto

$$K_3 = K_{2,2,3} + K_{3,3,3}$$

$$K_2 = K_{1,1,2} + K_{2,2,2} \frac{1}{K_{2,2,2} - K_{2,2,3} - K_{3,3,3}} K_{2,2,2}$$

E resultando em

$$K_1 = K_{0,0,1} + K_{1,1,1} \frac{1}{K_{1,1,1} - K_{1,1,2} - K_{2,2,2} \frac{1}{K_{2,2,2} - K_{2,2,3} - K_{3,3,3}} K_{2,2,2}} K_{1,1,1} \quad (\text{A.6})$$

Iteração  $i = N$

Com os três primeiros passos já podemos compreender o processo iterativo de maneira a poder generalizá-lo, de maneira que usando  $i = N$  na equação (A.2) e fazendo  $K_{N+1} = 0$  obtemos

$$K_N = K_{N-1,N-1,N} + K_{N,N,N}$$

e substituindo recursivamente na expressão para a matriz  $K$  anterior

$$K_{N-1} = K_{N-2,N-2,N-1} + K_{N-1,N-1,N-1} \frac{1}{K_{N-1,N-1,N-1} - K_N} K_{N-1,N-1,N-1} \quad (\text{A.7})$$

até obter  $K_I$ .

Executando o processo descrito acima  $N + 1$  vezes e verificando que o resultado não difere do resultado obtido para o processo executado  $N$  vezes, então consideramos que a matriz  $K_I$  está convergida e portanto o processo pode ser interrompido nesta iteração, pois a matriz  $K$  obtida é a matriz  $K$  exata para o sistema em estudo de acordo com a convergência desejada.

## A.2 – Propriedades do MCF

No Método das Frações Continuadas (MCF) existem algumas propriedades para esclarecer com mais detalhes a abrangência do mesmo. São elas:

### 1. Do Potencial de Interação

Em se tratando de um potencial compacto e separável em  $N$  termos

$$U = \sum_{i=1}^N |g_i\rangle\langle g_i|, \quad (\text{A.8})$$

o potencial  $U^{(N)}$  desaparece após  $N$  iterações. Como resultado, obtemos o resultado exato após  $N$  iterações.

Potenciais não locais são supostos compactos, ou seja, podem ser aproximados pela soma de termos separáveis com uma precisão arbitrária. Desta forma, concluímos que a matriz de espalhamento para um potencial não local pode ser calculada via MCF com qualquer precisão desejada.

## 2. Das Funções Calculadas no MCF

Para a segunda iteração, todas as funções calculadas no MCF são de alcance infinito. Isto se deve da relação de ortogonalidade

$$\langle u|U^n = 0 \rightarrow n = 1, 2, \dots$$

e do fato que a função de Green para a partícula livre  $G_0$  comporta-se assintoticamente como

$$G_0 \approx -\frac{1}{k}|v\rangle\langle u|$$

Então, para qualquer função  $\zeta$  no qual  $U^{(n)}|\zeta\rangle$  existe, tem-se o seguinte comportamento assintótico

$$\lim_{r \rightarrow \infty} G_0 U^{(n)}|\zeta\rangle = -\frac{1}{k}|v\rangle\langle u|U^{(n)}|\zeta\rangle = 0 \quad (\text{A.9})$$

Como resultado, todas as funções  $u_i (i = 2, 3, \dots)$  definidas pela equação (A.7), são de alcance infinito. Além disso, pela definição, essas funções são regulares na origem.

## 3. A rápida convergência do MCF

Para mostrar a rápida convergência do MCF multiplica-se o potencial de interação na equação (3.1) pelo parâmetro  $\lambda$ . Então, para  $\lambda$  pequeno, a amplitude de espalhamento  $K$  pode ser expressa em potência de  $\lambda$  como

$$K = \lambda \langle u|U|\phi\rangle$$

$$K = \lambda \langle u|U|\phi \rangle + \lambda^2 \langle u|UG_0U|u \rangle + \dots \quad (\text{A.10})$$

se definir  $\lambda_n$  por

$$\lambda_n = \lambda^n \langle u|U(G_0U)^{n-1}|u \rangle$$

A equação (A.10) fica

$$K = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 + \dots \quad (\text{A.11})$$

Obtendo  $K_1$  através da equação (A.1) têm-se

$$K_1 = \langle u|U|u_1 \rangle + \frac{\langle u_1|U^{(1)}|u_1 \rangle^2}{\langle u_1|U^{(1)}|u_1 \rangle - K_2} \quad (\text{A.12})$$

e devido a dependência em  $K_1$  de  $K_2$ , aproximar-se de  $K_2$  pelo termo de menor ordem (termo que mais contribui), ficando

$$K_2 = \langle u_1|U^{(1)}|u_2 \rangle = \lambda_4 + \dots \approx \lambda_4 \quad (\text{A.13})$$

Substituindo a equação (A.13) na (A.12), obtêm-se

$$K_1 = \lambda_2 + \lambda_3 + \lambda_4 + \dots \quad (\text{A.14})$$

Das equações (A.12), (A.13) e (A.14) observa-se que a correção devido a  $K_2$  é feita acima de  $\lambda_4$ . De forma análoga observa-se que a correção para o n-ésimo passo é acima de  $\lambda_{2n}$ .

## REFERÊNCIAS

- [1] J. R. Taylor, *Scattering Theory: The Quantum Theory on Nonrelativistic Collisions*, John Wiley & Sons Inc., (1972).
- [2] J. E. G. Farina, *Quantum Theory of Scattering Processes*, Pergamon Press, 1973.
- [3] J. Chyba and C. Sagan, *Nature* 355 (1992) 125.
- [4] J. Oro, In: *Life's Origin: The Beginnings of Biological Evolution*, Ed. J. W. Schopf, University of California Press, (2002).
- [5] S. Pilling, *Fotoionização e Fotodissociação de Ácidos e Alcoóis em Regiões de Formação Estelar*, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, (2006).
- [6] A. M. Shaw, *Astrochemistry From Astronomy to Astrobiology*, ed. Wiley, (2006).
- [7] J. Horáček, T. Sasakawa, *Phys. Rev. A* 30 (5) 2274-2277 (1984).
- [8] J. A. R. Samson and L. Yin, *J. Opt. Soc. Am. B/Vol. 6*, 12 (1989).
- [9] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, John Wiley & Sons, INC., (1998).
- [10] J. I. Steinfeld, *Molecules and Radiation, An Introduction to Modern Molecular Spectroscopy*, Dover Publications, INC, (2005).
- [11] E. M. Nascimento, *Estudos Sobre a Fotoionização de Moléculas de Interesse Tecnológico na Região do VUV*, Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, (2003).
- [12] J. J. Sakurai and San Fu Tuan, *Modern Quantum Mechanics*, Rev, ed. USA: Addison-Wesley, (1994).

- [13] G. C. Schartz and M. A. Ratner, *Quantum Mechanics in Chemistry*, London: Prentice-Hall (1993).
- [14] J. Horáček, T. Sasakawa, *Phys. Rev. C* 32 (1) (1985) 70-75.
- [15] J. Horáček, T. Sasakawa, *Phys. Rev. A* 28 (4) (1983) 2151-2156.
- [16] <https://bse.pnl.gov/bse/portal>.
- [17] I. Cacelli and V. Carravetta, *Chem. Phys.* 204, (1996) 89-98.
- [18] F. Carnovale, R. Tseng and C. E. Brion, *J. Phys. B* 14 (1981) 4771.
- [19] J. E. Mentall, E. P. Gentieu, M. Grauss and D. Neumann, *J. Chem. Phys.* 55 (12) (1971) 5471-5479.
- [20] P. W. Langhoff, A.E. Orel, T. N. Rescigno, B. V. McKoy, *J. Chem. Phys.* 69 (10) (1978) 4689-4704.
- [21] G. Cooper, J. E. Anderson, C. E. Brion, *Chem. Phys.* 209 (1996) 61-77.
- [22] R. L. Cavasso Filho, M. G. P. Homem, P. T. Fonseca and A. N. de Brito, *Ver. Sci. Instr.* 78 (2007) 1.
- [23] J. A. Samson and D. L. Ederer, *Vacuum Ultraviolet Spectroscopy*, Ed. Elsevier, (1999).
- [24] M. G. P. Homem, P. Iza, L. S. Farenzena, R. L. Cavasso-Filho, M. T. Lee, I. IGA, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 42, (2009).
- [25] Model 6514 System Electrometer. Instruction Manual. Keithley Instruments, (1998).
- [26] MKS Technology for Productivity, Types 622B, 623B and 626B Absolutes Baratrons. Instruction Manual (2009).

- [27] J. A. R. Samson and W. C. Solte, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 123 (2002) 265-276.
- [28] Burmeister, F. ; Coutinho, L.H. ; Marinho, R.R.T. ; Homem, M.G.P. ; De Moraes, M.A.A. ; Mocellin, A. ; Björneholm, O. ; Sorensen, S.L. ; Fonseca, P.T. ; Lindgren, A. . Description and performance of an electron-ion coincidence TOF spectrometer used at the Brazilian synchrotron facility LCLS. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* (Print), v. 180, p. 6-13, 2010.
- [29] M. S. Banna, R. Malutzki, V. Schmidt, *J. Chem. Phys.* 87 (3) (1987) 1582-1587.
- [30] W. Tenfen, *Cálculo das Seções de Choque para Colisão de Póstrons em Moléculas*, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, (2009).
- [31] M. S. Arruda, *Estudo Teórico-Experimental da Fotofragmentação do Ácido Fórmico na Região da Valência*, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Bahia, (2009).
- [32] P. Hill, *Rev. Sci. Instrum.* 59 -7, (1988).
- [33] I. Cacelli, V. Carravetta, R. Moccia, A. Rizzo, *J. Phys. Chem.* 92, 979-982, (1988).
- [34] O. A. Pessoa, *Inclusão de Potenciais de Troca Modelo no Método das Frações Continuadas*, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, (2009).