



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE FÍSICA
Programa de Pós-Graduação em Física

Dissertação de Mestrado

**Estudo Teórico-Experimental da Fotofragmentação do
Ácido Fórmico na Região da Valência**

Manuela Souza Arruda

2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

INSTITUTO DE FÍSICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**Estudo Teórico-Experimental da Fotofragmentação do
Ácido Fórmico na Região da Valência**

Manuela Souza Arruda

Orientador: Prof. Dr. Frederico Vasconcellos Prudente

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

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

Salvador - 2009

A779

Arruda, Manuela Souza.

Estudo teórico-experimental da fotofragmentação do ácido fórmico na região da Valência / Manuela Souza Arruda. - 2009.

102 f. : il.

Orientador : Prof. Dr. Frederico Vasconcelos Prudente.

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

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal da Bahia. Instituto de Física, 2009.

1. Física atômica 2. Física molecular 3. Espectroscopia de massa I. Prudente, Frederico Vasconcelos. II. Universidade Federal da Bahia. Instituto de Física III. Título.

CDU – 539.1

Aos Meus Amados Pais
Ana Júlia e Antonio

Agradecimentos

Ao meu querido orientador Fred, não só pela excelente orientação, mas também pela confiança, enorme paciência e respeito que reserva a mim desde a iniciação científica. Pela preocupação com minha formação acadêmica; pelo apoio, atenção e compreensão que sempre encontrei quando precisei; e por continuar com a difícil tarefa de me orientar durante o doutorado.

À equipe experimental do LNLS, em especial a Ricardo, meu co-orientador, e Sueli, responsáveis por meu primeiro contato com a pesquisa em Física Experimental, pela agradável companhia, ensinamentos e paciência no meu primeiro tempo de luz e também pela essencial contribuição.

Aos professores e funcionários do Instituto de Física: Angelo, meu primeiro orientador, professora Graça, Dal, Nelson, Eraldina e Valtério.

Aos meus queridos amigos do IF-UFBA: Macela e Mabele, amizade de poucos anos, mas intensa e verdadeira; a minha mais recente amiga durona, Jéssica; aos meus amigos Leo, Cássio e João; minhas amigas e companheiras da graduação, Andreia e Roberta; meus companheiros de grupo, amigos e/ou colegas da pós-graduação: Thiago, Marcílio, Marivaldo, Rafael, Welber, Érico, Júnior e Ricardo. Cada um de vocês tornam meus dias mais agradáveis. Obrigada pela risadas, companhia de estudo de final de semana, pelos inesquecíveis momentos alegres que passamos juntos e pelo apoio e carinho nos momentos tristes e difíceis.

À CAPES pelo apoio financeiro e ao LNLS pelo apoio financeiro e tempo de luz.

Às minhas amiga-irmãs: Clarinha, Mari, Potassinho e Lili, minhas companhias em uma fase especial de minha vida. Mesmo distantes ou esporadicamente afastadas, continuamos com a mesma amizade, o carinho, a cumplicidade e o respeito.

Às minhas crianças, quase sempre longe, e sua alegria contagiante: Cauê, Maria Vitória, Arthur e Marquinhos.

Ao meus queridos tios que carregam um pedacinho dos meus pais.

A Netinho, sempre ao meu lado vivendo minhas alegrias e tristezas como se fossem suas. Não seria a mesma sem você. Obrigada por ser tão especial para mim.

Aos meus irmãos, que muito amo, Adelson, Murilo, Verônica, Lise e Ricardo, agradeço por cada um de vocês existirem: meus amigos e meus companheiros. Agora são o que tenho de mais importante na minha vida. Meu agradecimento especial a Verônica, sem ela não conseguiria terminar este trabalho. Amo cada um de vocês.

A minha eterna gratidão aos meus amados pais, que foram embora cedo demais, deixando uma saudade infinita e a certeza do dever cumprido. Agradeço pelo amor e por tantos os sacrifícios que fizeram pensando em nós. Meu pai, que, com o orgulho exagerado, sempre acreditou mais em mim do que eu mesma. Minha mãezinha e seu amor incondicional. Sei que sempre estarão ao meu lado.

"[...] A vida significa tudo
o que ela sempre significou,
o fio não foi cortado.
Porque eu estaria fora
de seus pensamentos,
agora que estou apenas fora de suas vistas?
Eu não estou longe,
apenas estou
do outro lado do Caminho...
Você que aí ficou,
siga em frente,
a vida continua,
linda e bela como sempre foi."

(Sto. Agostinho)

Resumo

Neste trabalho, realizamos um estudo teórico e experimental dos processos de fotoionização e fotofragmentação do ácido fórmico (HCOOH) a partir da ionização de elétrons da valência. Experimentalmente, coletamos dados da produção total e parcial dos íons do HCOOH em fase gasosa, em função da energia dos fótons, na região do ultravioleta de vácuo, entre 11,12 e 19,57 eV. Estes dados foram obtidos com o auxílio de um espectrômetro de massa por tempo voo, montado no Laboratório Nacional de Luz Síncroton, e utilizando uma técnica de coincidência entre elétrons e íons. A linha de luz utilizada possui um filtro gasoso de neônio que permite suprimir harmônicos de ordens superiores. Na análise teórica da fotofragmentação do ácido fórmico, utilizamos a Teoria do Funcional da Densidade e a Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo, para calcular, entre outros, as energias eletrônicas do estado fundamental desta molécula e seus fragmentos, os modos normais de vibração e os estados eletrônicos excitados do HCOOH⁺. Experimentalmente, verificamos que os principais íons produzidos nesta região de energia, durante o processo de fotofragmentação, possuem as seguintes razões massa/carga: 46, 45, 29 e 18. Entretanto, os resultados experimentais não são suficientes para explicar os caminhos de fragmentação desta molécula. Com o auxílio do tratamento teórico, determinamos, por exemplo, quais os átomos e/ou moléculas são arancados durante a fotofragmentação. Observamos, também, que nossos resultados teórico e experimental para a primeira energia de ionização são coerentes, mas ambos são menores do que os valores experimentais determinados pela espectroscopia de fotoelétrons. Na região de energia considerada, a absorção de fótons pelo ácido fórmico origina principalmente a sua ionização, sendo seguida pelas fragmentações: HCO⁺ + OH e COOH⁺ + H.

Abstract

In this work, we performed a theoretical and experimental photoionization and photofragmentation studies of formic acid (HCOOH) after valence shell electrons ionization process. Total and Partial Ion Yield of HCOOH were collected as function of photon energy at ultraviolet region range, 11.12 and 19.57 eV, in gas phase. We have used one Time of Flight Mass Spectrometer at the Synchrotron Light Brazilian Laboratory, to collect the experimental data using coincidence technique - in the case the Photoelectron Photoion Coincidence. The beamline used have a neon gas filters that suppress higher orders harmonics. In the theoretical formic acid photofragmentation analysis we have employed a Density Functional Theory and Time Dependent Density Functional Theory to calculate the ground electronic state energies of this molecule and its fragments, the vibration normal modes and excited electronic states of HCOOH⁺, besides other results. Experimentally, we verified that in the energy region studied the produced ions during the photofragmentation process have mainly the following mass/charge ratios: 46, 45, 29 and 18. However, experimental results are not enough to explain the molecule fragmentation paths. With support of theoretical treatment, we can determine, for example, which atoms and/or molecules are taken out during the photofragmentation process. We can observe that our theoretical and experimental results are reliable for the first ionization energy, but both of them are smaller than the experimental values determined by photoelectron spectroscopy. In the considered energy region, photons absorption by the formic acid leads mainly to its ionization, being followed by HCO⁺ + OH and COOH⁺ + H fragmentations.

Conteúdo

Lista de Tabelas	iii
Lista de Figuras	v
1 Introdução	1
2 Problema Molecular	7
2.1 Definição do Problema	8
2.2 Separação Adiabática	10
2.3 A Aproximação de Born-Oppenheimer	13
3 Interação da Radiação com a Matéria	15
3.1 O Campo de Radiação	15
3.2 O Hamiltoniano da Interação Entre um Sistema Molecular e o Campo Eletromagnético	18
3.3 Probabilidades de Transições	21
3.4 Seção de Choque de Absorção	25
4 Metodologia Experimental	29
4.1 Radiação Síncroton	29
4.2 O Laboratório Nacional de Luz Síncroton (LNLS)	35
4.3 Linha de Luz	37
4.4 Estação Experimental	38
4.4.1 Técnicas Espectroscópicas	40
4.4.2 Equações do Tempo de Vôo	41
4.5 Os Espectros	46
4.5.1 Produção Total de Íons	46
4.5.2 Espectro de Tempo de Vôo (TOF)	47
4.5.3 Espectro de Massa	48
4.5.4 Produção Parcial de Íons	49
5 Metodologia Teórica	51
5.1 Teoria do Funcional da Densidade	52
5.1.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn	53
5.1.2 Equações de Kohn-Sham	55
5.1.3 Funcionais	58

	Funcional Local	58
	Funcional Semilocal	59
5.2	Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo	60
5.2.1	Teorema de Runge-Gross	61
5.2.2	Equações de Kohn-Sham Dependentes do Tempo	62
5.2.3	Estados Excitados	63
5.3	Base Atômica $6 - 311 + +G(3df, 3pd)$	64
6	Resultados	67
6.1	Espectros Experimentais	67
6.1.1	Produção Total de Íons	68
6.1.2	Espectros do Tempo de Vôo e de Massa	69
6.1.3	Produção Parcial de Íons	71
6.2	Resultados Teóricos	75
6.2.1	Parâmetros Estruturais e Modos Normais de Vibração	76
6.3	Análise Teórica-Experimental	80
6.3.1	Energias de Ionização do HCOOH^+	80
6.3.2	Canais de Dissociação	82
7	Conclusões e Perspectivas	87
A	Conceitos Básicos	91
B	Tabelas	95
	Bibliografia	99

Lista de Tabelas

4.1	Faixas de Energia da linha D05A - TGM, com as respectivas resoluções e comprimentos de onda.	37
4.2	Potenciais característicos aplicados para obter máxima eficiência de coleção de íons.	41
5.1	Contrações da configuração de base $6 - 311 + +G(3df, 3pd)$ na valência. . . .	66
6.1	Possíveis íons e fragmentos neutros resultantes da fotofragmentação do ácido fórmico e suas razões massa/carga.	70
6.2	Porcentagem relativa dos íons produzidos para alguns valores de energia. . .	75
6.3	Parâmetros geométricos do isômero TRANS do ácido fórmico neutro no estado fundamental.	76
6.4	Parâmetros geométricos dos isômeros CIS do ácido fórmico neutro no estado fundamental.	77
6.5	Parâmetros geométricos dos isômeros CIS e TRANS do ácido fórmico simplesmente ionizado no estado fundamental.	78
6.6	Comparação entre as geometrias de equilíbrio dos estados fundamentais neutros e ionizados do ácido fórmico na configuração TRANS.	78
6.7	Modos normais de vibração da molécula HCOOH no estado fundamental. . .	79
6.8	Modos normais de vibração do íon HCOOH ⁺ no estado fundamental.	80
6.9	Primeira energia de ionização do ácido fórmico.	81
6.10	Energia de ionização.	82
6.11	Energias dos canais de dissociação da molécula do ácido fórmico.	83
6.12	Formação do íon H ₂ O ⁺	84
6.13	Principais caminhos de fotofragmentação do ácido fórmico induzidos por fótons com energias entre 11,12 e 19,57 eV.	86
B.1	Energia eletrônica do estado fundamental do ácido fórmico e de seus fragmentos neutros e iônicos.	96
B.2	Modos normais de vibração e a energia de ponto zero dos fragmentos neutros e ionizados do ácido fórmico.	96
B.3	Geometrias de equilíbrio dos fragmentos neutros e iônicos do ácido fórmico. .	97
B.4	Energias dos estados eletrônicos fundamental e excitados do íon HCOOH ⁺ calculados na geometria fundamental do íon.	98

Lista de Figuras

4.1	Fotografia de uma secção típica do anel de armazenamento.	35
4.2	Foto do Hall Experimental.	36
4.3	Linha de Luz - TGM.	38
4.4	Esquema do experimento realizado.	39
4.5	Esquema das regiões que os elétrons e os íons percorrem, no espectrômetro. .	42
4.6	Espectro da Produção Total de Íons do ácido fórmico.	47
4.7	Espectro do Tempo de Vôo do ácido fórmico.	48
4.8	Espectro de Massa do Ácido Fórmico.	49
4.9	Espectro da Produção Parcial de Íons do ácido fórmico, para fótons na região de energia de 11,12 até 19,40 eV.	50
6.1	Espectro da Produção Total de Íons do ácido fórmico, normalizado pela corrente no fotodiodo.	68
6.2	Espectros do Tempo de Vôo do ácido fórmico, para as energias de 12,24, 12,70, 13,01, 14,90, 16,38 e 19,40 eV.	70
6.3	Espectros de Massa do ácido fórmico, para as energias de 12,24, 12,70, 13,01, 14,90, 16,38 e 19,40 eV.	71
6.4	Espectro da Produção Parcial de Íons do ácido fórmico, para a região de energia de 11,12 até 19,40 eV. A escala de cada um dos PIY é arbitrária e diferente dos outros PIY.	72
6.5	Espectro da Produção Parcial de Íons do ácido fórmico, para fótons na região de energia de 11,12 a 14,65 eV.	73
6.6	Espectro da Produção Parcial de Íons do ácido fórmico, para fótons na região de energia de 15,00 a 19,57 eV.	73
6.7	Espectro da Intensidade Relativa da Produção Parcial de Íons do ácido fórmico, para fótons na região de energia de 11,34 a 19,40 eV.	74
6.8	Formas estruturais dos isômeros TRANS e CIS do HCOOH.	76
6.9	Espectro da Intensidade Relativa da Produção Parcial de Íons do Ácido Fórmico.	85

Capítulo 1

Introdução

A origem da vida na Terra é um tema de grande interesse na comunidade acadêmica. Do ponto de vista físico e químico, o estudo da origem da vida está relacionado com o da formação de biomoléculas como, por exemplo, os ácidos nucleicos (DNA e RNA) e as proteínas. Estas últimas desempenham um papel central na vida na Terra, uma vez que fazem parte da estrutura de todo sistema vivo [1]. Entretanto, não se tem uma teoria totalmente aceita sobre como a vida se iniciou na Terra.

Uma questão a ser respondida, que é alvo de intensa pesquisa, é: as biomoléculas mais simples, como, por exemplo, os aminoácidos que formam as proteínas, teriam sido originadas na própria Terra ou no espaço? Os primeiros modelos propostos para explicar a origem da vida, embasados na idéia da evolução química [1], sugeriam que os compostos orgânicos teriam sido formados no próprio planeta, onde compostos simples de carbono, como o metano (CH_4), entre outros, estavam presentes na atmosfera primitiva, e, quando submetidos ao calor e à radiação, originavam, assim, moléculas mais complexas, como os aminoácidos, os chamados blocos construtores de vida. Outros modelos, também propostos com base na evolução química, sugerem que a vida na Terra tem sua origem no espaço. Segundo a hipótese extraterrestre, as biomoléculas teriam sido formadas no espaço e trazidas para a Terra pelos impactos dos cometas e meteoritos [2]. Os aminoácidos, por exemplo, teriam sido formados pela recombinação de moléculas mais simples, como os ácidos carboxílicos e as aminas, submetidas à radiação no espaço.

Entre as diversas moléculas orgânicas que já foram detectadas em cometas está a Glicina, que foi recentemente observada no cometa 81P/Wild 2 [3]. Apesar de nenhuma biomolécula complexa ter sido detectada no meio interestelar, a presença da Glicina, o mais simples dos

aminoácidos, serve como um indicador da validade da hipótese extraterrestre. Experimentos continuam sendo realizados na tentativa de observar a presença de tais biomoléculas no espaço. Por outro lado, também vêm sendo realizados experimentos que tentam provar a hipótese terrestre. De uma maneira geral, eles consistem em simular a atmosfera primitiva e submetê-la ao calor, à radiação e às descargas elétricas. Em tais experimentos, já foram observados aminoácidos [1].

Um ponto importante, intrinsecamente relacionado à origem da vida na Terra, é o fato de a grande maioria dos aminoácidos presentes nos organismos vivos ser de uma única forma quiral, a levógena¹. Uma hipótese é que a radiação que chegava às moléculas primordiais era uma forma de luz circularmente polarizada, que teria destruído em maior intensidade as moléculas destrógenas do que as levógenas.

Na tentativa de melhor entender a dinâmica de formação de tais biomoléculas, os processos de fotoionização e fotofragmentação molecular têm sido cada vez mais estudados, tanto experimental como teoricamente. O domínio de tecnologias envolvendo fontes de radiação, como os síncrotons, capazes de fornecer luz circularmente polarizada, tornou possível obter informações experimentais sobre os processos de fotoionização, permitindo um maior conhecimento da fotoestabilidade, assim como da fotodegradação dos citados compostos. Do ponto de vista teórico, a acessibilidade a computadores mais potentes permite o emprego de métodos teórico-computacionais de estrutura eletrônica mais rigorosos que levam em conta efeitos eletrônicos como a reatividade e a correlação eletrônica. Esses métodos permitem o estudo de moléculas ionizadas e de estados eletrônicos excitados, entre outros. Além disso, informações sobre o comportamento de aminoácidos complexos ou de proteínas, expostos à radiação, podem ser inferidas a partir de seus constituintes mais simples como os ácidos carboxílicos e o grupo amina, dentro de uma estratégia de blocos de construção.

O ácido metanóico (HCOOH), mais conhecido como ácido fórmico, foi o primeiro ácido carboxílico a ser identificado no meio interestelar [5]. Essa molécula possui um isomerismo torcional em relação à ligação C–OH, apresentando duas estruturas planares, a Cis e a Trans². A molécula HCOOH apresenta grande interesse para pesquisadores experimentais e

¹A quiralidade é uma propriedade que algumas moléculas possuem. Uma molécula é dita quiral quando ela não é sobreponível à sua imagem especular, ou seja, a molécula original e a molécula formada na imagem são dois compostos diferentes. Cada uma dessas moléculas é chamada de enantiômero e, quando submetidas à radiação polarizada, apresentam respostas físicas diferentes. O enantiômero que desvia o plano da luz polarizada para a esquerda é chamado de levógeno, enquanto o que desvia o plano da luz polarizada para a direita é chamado de destrógeno [4].

²Cis e Trans é uma classificação dada para tipos de isômeros que diferem entre si na posição de um ou um grupo de átomos em relação a um plano: no isômero Cis os átomos estão do mesmo lado do plano, enquanto

teóricos dessa área, pois é o mais simples dos ácidos carboxílicos, apresentando-se como um modelo ideal de composto tanto para a espectroscopia como para estudos teóricos de ácidos carboxílicos e compostos orgânicos relacionados [6].

A abundância relativa do ácido fórmico é pelo menos cinquenta vezes maior em gelo protoestelar do que no componente gasoso do meio interestelar [7], o que sugere que a fotoestabilidade do ácido fórmico na fase gasosa com respeito à radiação ultravioleta (UV)³ e ultravioleta de vácuo (VUV)⁴ é muito menor do que para o HCOOH em sólidos de gelo. As propriedades fotofísicas do HCOOH nas regiões UV e VUV são, assim, de direto interesse para o entendimento da fotoestabilidade, bem como para contribuição com pesquisas de radioastronomia, ciência dos cometas e para estudos de exobiologia [8]. Além disso, uma grande vantagem em especificar e detalhar resultados experimentais sob condições bem definidas ou condições de fase gasosa é que eles podem ser diretamente comparados com a teoria. Os cálculos teóricos mais estabelecidos e precisos são os relativos à fase gasosa, já que eles consideram o sistema molecular isolado em vácuo [9]. O estudo de fase gasosa auxilia também no entendimento de experimentos em fase condensada, uma vez que proporciona a identificação e separação dos efeitos inerentes à molécula dos inerentes ao sólido.

Estudos teóricos e experimentais envolvendo o ácido fórmico na fase gasosa na região de valência já foram realizados. Em particular, experimentalmente, já foram medidos: o espectro de fotoelétrons tanto do ácido fórmico quanto dos seus isótopos, para a região do He I [10]; o espectro de absorção, entre 6 e 22 eV [8]; a ionização e a dissociação do ácido fórmico por impacto de elétrons [11]; a fotodissociação, na região de 6 a 23 eV, utilizando a espectroscopia de fotofragmentação de fluorescência, a excitação por radiação síncroton e o espectro do Rendimento Quântico de Fotoionização [12]. Como veremos, o estudo que mais se aproxima deste trabalho é o da fotodissociação do HCOOH⁺, utilizando a espectroscopia de massa e a técnica TPEPICO⁵ [13]. Em geral, os autores utilizam resultados de cálculos de estrutura eletrônica para analisar as estruturas observadas nos espectros.

Neste contexto, realizamos um trabalho teórico-experimental que tem como objetivo ampliar o entendimento do processo de fotofragmentação do ácido fórmico a partir da ionização de elétrons da valência. Assim, estudamos experimentalmente a produção total e parcial dos íons do HCOOH em fase gasosa, em função da energia dos fótons, na região do ultravioleta

no isômero Trans os átomos estão de lados opostos.

³Do inglês, *Ultraviolet*.

⁴Do inglês, *Vacuum Ultraviolet*.

⁵Do inglês *Threshold Photoelectrons Photoions Coincidence*

de vácuo, entre 11,12 e 19,57 eV. Um dos motivos de utilizar a radiação na faixa dos raios ultravioleta de vácuo deve-se à sua presença no espaço, proveniente da radiação solar. Tal estudo foi realizado utilizando um espectrômetro de massa por tempo voo, montado no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). A linha de luz utilizada foi a Espectroscopia de Ultravioleta de Vácuo (D05A-TGM), que possui um monocromador de grade toroidal e um filtro gasoso de neônio que permite suprimir harmônicos de ordens superiores [14].

Alguns dos canais de dissociação, observados experimentalmente na região de energia trabalhada, são listados abaixo:



No entanto, com essa técnica experimental determinamos apenas a razão massa/carga do íon formado, ou seja, não determinamos se o canal de dissociação em que a molécula do ácido fórmico perde um hidrogênio é o canal 1.1 ou o canal 1.2. Porém, através de um tratamento teórico, é possível determinar qual dos hidrogênios é perdido para uma dada energia. Desta forma, a realização conjunta de um estudo teórico-computacional é importante para melhor compreender os espectros experimentais.

Para a etapa da análise teórica da fotofragmentação do ácido fórmico, calculamos, entre outros, as energias dos canais de dissociação, as energias de fragmentação, os modos normais de vibração e os estados eletrônicos excitados do $HCOOH^+$. Os cálculos envolvendo a molécula neutra e iônica e os seus fragmentos no estado fundamental foram realizados utilizando a Teoria do Funcional da Densidade. Nos cálculos dos estados excitados dos íons, utilizamos a Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo, ambos empregando o pacote computacional GAMESS US [15, 16].

A estrutura da presente dissertação é disposta da seguinte maneira: no capítulo 2, definimos o problema molecular, apresentando a separação adiabática do movimento dos elétrons e dos núcleos. Estabelecemos também a aproximação central da Física Molecular conhecida como aproximação de Born-Oppenheimer, que é importante para o estudo envolvendo átomos e moléculas. No terceiro capítulo, tratamos da interação da radiação com a matéria de

maneira semi-clássica. Descrevemos o campo eletromagnético clássico em termos do potencial vetor, obtemos o Hamiltoniano de interação entre o campo eletromagnético e o sistema molecular. Finalmente, obtemos as probabilidades de transições moleculares e as seções de choque de absorção. No capítulo 4, fazemos toda a descrição do trabalho experimental: descrevemos, brevemente, algumas propriedades da radiação síncroton; falamos, em particular, de algumas características da radiação produzida no Laboratório Nacional de Luz Síncroton; apresentamos a linha de luz e a estação experimental utilizada; descrevemos a técnica espectroscópica de coincidências entre elétrons e íons; obtemos as equações do tempo de vôo; e, por fim, apresentamos os tipos de espectros obtidos experimentalmente. O quinto capítulo é dedicado à descrição da metodologia teórica utilizada para tratar o problema eletrônico. Nele, apresentamos os fundamentos básicos da Teoria do Funcional da Densidade e da Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo, e fazemos também uma breve descrição do funcional e da função de base utilizados neste trabalho. No capítulo 6, apresentamos nossos resultados teóricos e experimentais, bem como a comparação destes com outros resultados encontrados na literatura. No último capítulo, apresentamos as conclusões obtidas e as perspectivas do presente trabalho.

Capítulo 2

Problema Molecular

Quando estamos interessados em trabalhar com a matéria a nível microscópico, devemos utilizar o formalismo teórico da Mecânica Quântica. Neste caso, é a equação de Schrödinger que descreve o comportamento quântico de sistemas não relativísticos. Através da sua solução, adquirimos todas as informações quânticas possíveis de serem obtidas de um sistema. Dentro deste contexto, definimos, na seção 2.1, a equação de Schrödinger não relativística para um sistema molecular e o seu respectivo Hamiltoniano.

Experimentalmente, o espectro molecular pode ser dividido em três regiões: microondas a radiofrequência, infravermelho e visível a ultravioleta. Essas três regiões são investigadas respectivamente por técnicas espectroscópicas abrangendo as transições rotacional, vibracional e eletrônica. A razão é que os níveis de energia referentes ao movimento dos núcleos possuem ordens de grandeza menores do que os níveis eletrônicos [17]. Por exemplo, uma relação semi-clássica entre eles é dada por

$$\mathcal{E}_{rot} \simeq x^2 \mathcal{E}_{vib} \simeq x^4 \mathcal{E}_{ele} \quad (2.1)$$

onde \mathcal{E}_{rot} , \mathcal{E}_{vib} e \mathcal{E}_{ele} são, respectivamente, as ordens de magnitude de separação dos níveis rotacionais, vibracionais e eletrônicos e o parâmetro x é dado por

$$x = \left(\frac{m}{M} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (2.2)$$

sendo m a massa dos elétrons e M a massa de ordem de magnitude das massas nucleares; assim $x \approx 10^{-1}$. Como a resolução da equação de Schrödinger para sistemas moleculares é um problema complexo, podemos simplificar a sua solução fazendo a separação do movimento

dos núcleos, composto pela rotação da moléculas e pela vibração dos núcleos, do movimento eletrônico. Esta separação é possível devido às diferenças nas ordens de grandeza dos níveis de energia dos seus movimentos.

Na seção 2.2, apresentamos a separação do movimento nuclear e eletrônico, utilizando a separação adiabática. Em seguida, na seção 2.3, discutimos a aproximação central de um problema molecular, que é a aproximação de Born-Oppenheimer.

2.1 Definição do Problema

A equação de Schrödinger dependente do tempo de um sistema molecular não perturbado é escrita como

$$\mathbf{H}_M \Psi^0(\mathbf{r}, \mathbf{R}; t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi^0(\mathbf{r}, \mathbf{R}; t) \quad (2.3)$$

onde $\Psi^0(\mathbf{r}, \mathbf{R}; t)^1$ é a função de onda associada ao sistema em cada instante de tempo t , \mathbf{r} representa as coordenadas de todos os elétrons, \mathbf{R} representa as coordenadas de todos os núcleos, e \mathbf{H}_M é o operador Hamiltoniano do sistema molecular. Assumindo que o sistema molecular contém N elétrons e M núcleos, o operador \mathbf{H}_M é dado por

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_M = & - \sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_j^2 - \sum_{L=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_L} \nabla_L^2 - \sum_{j=1}^N \sum_{L=1}^M \frac{e^2 Z_L}{r_{jL}} \\ & + \sum_{j=1}^N \sum_{j>k}^N \frac{e^2}{r_{jk}} + \sum_{L=1}^M \sum_{L>A}^M \frac{e^2 Z_L Z_A}{R_{LA}} \end{aligned} \quad (2.4)$$

sendo r_{jL} a distância entre o j -ésimo elétron e L -ésimo núcleo, r_{jk} a distância entre os j -ésimo e k -ésimo elétrons, R_{LA} a distância entre os L -ésimo e A -ésimo núcleos, m_e a massa do elétron e $-e$ a sua carga, M_L a massa do núcleo L , e Z_L o seu número atômico. Os operadores Laplacianos ∇_j^2 e ∇_L^2 atuam nas coordenadas dos elétrons e dos núcleos, respectivamente. Os termos que aparecem na Eq. (2.4), na respectiva ordem, são os operadores energia cinética dos elétrons, energia cinética dos núcleos, potencial de atração coulombiana entre elétrons e núcleos, potenciais de repulsão elétron-elétron e núcleo-núcleo.

Como o Hamiltoniano não depende do tempo, podemos obter a equação de Schrödinger independente do tempo, considerando que a função de onda, solução da Eq. (2.3), é composta

¹O índice 0 indica que a função de onda representa um sistema não perturbado. Este índice foi acrescentado para diferenciar esta função de onda das funções que representam sistemas perturbados, tratados no próximo capítulo.

pelo produto de duas funções, uma que só depende do tempo e outra que só depende das coordenadas espaciais.

$$\Psi^0(\mathbf{r}, \mathbf{R}; t) = \psi^0(\mathbf{r}, \mathbf{R})T(t) \quad (2.5)$$

Substituindo a Eq. (2.5) na Eq. (2.3) e dividindo a equação encontrada pela própria Eq. (2.5), obtemos

$$\frac{\mathbf{H}_M \psi^0(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{\psi^0(\mathbf{r}, \mathbf{R})} = i\hbar \frac{1}{T(t)} \frac{\partial}{\partial t} T(t) \quad (2.6)$$

Como um lado desta equação só depende da função temporal e o outro só depende da função espacial, para que esta igualdade seja verdadeira, é necessário que ambos sejam iguais a uma constante, sendo essa constante a energia total do sistema E . Isso implica que

$$\mathbf{H}_M \psi_\alpha^0(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_\alpha \psi_\alpha^0(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.7)$$

$$T(t) = e^{-\frac{iE_\alpha t}{\hbar}} \quad (2.8)$$

A Eq. (2.7) é a equação de Schrödinger independente do tempo, cuja solução $\psi_\alpha^0(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ é a função de onda que descreve o α -ésimo estado estacionário do sistema com energia E_α . A função de onda total do sistema será, então, dada por uma combinação das soluções da Eq. (2.7) com as funções (2.8) da seguinte forma

$$\Psi^0(\mathbf{r}, \mathbf{R}; t) = \sum_{\alpha} a_{\alpha} \psi_{\alpha}^0(\mathbf{r}, \mathbf{R}) e^{-\frac{iE_{\alpha} t}{\hbar}} \quad (2.9)$$

As autofunções estacionárias formam um conjunto completo de funções de base, ou seja, são ortogonais, e obedecem a relação de completudeza:

$$\int \psi_{\alpha}^{0*}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \psi_{\alpha'}^0(\mathbf{R}, \mathbf{r}) d\mathbf{R} d\mathbf{r} = \delta_{\alpha\alpha'} \quad (2.10)$$

$$\sum_{\alpha} \psi_{\alpha}^0(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \psi_{\alpha}^{0*}(\mathbf{R}', \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (2.11)$$

onde $\delta_{\alpha\alpha'}$ representa o delta de Kronecker e $\delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ e $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ representam a função delta de Dirac.

Encontrar os estados quânticos de sistemas moleculares, ainda que estes sejam estacionários, é um problema de difícil solução, mesmo utilizando técnicas computacionais. Este problema pode ser simplificado usando algumas aproximações. Por exemplo, a aproximação primeira considerada no tratamento de moléculas é a de Born-Oppenheimer que será descrita

na seção 2.3.

2.2 Separação Adiabática

No estudo de sistemas moleculares, é possível dividir exatamente a equação de Schrödinger, através da separação adiabática, em dois problemas: um relacionado com o movimento eletrônico e o outro com o movimento dos núcleos. Esta separação surge quando levamos em consideração a grande massa dos núcleos em comparação com a massa dos elétrons e as suas respectivas velocidades.

Como os núcleos são mais massivos que os elétrons (o núcleo do hidrogênio é da ordem de 1840 vezes mais massivo que o elétron), e ambos estão sujeitos a forças repulsivas com mesma ordem de grandeza, os núcleos tendem a se mover mais lentamente que os elétrons. A organização da nuvem eletrônica em torno dos núcleos, devido ao movimento dos mesmos, ocorre praticamente de maneira instantânea. Consideramos, inicialmente, como uma boa aproximação, que os elétrons se movem em um campo de núcleos fixos. Como a energia cinética dos núcleos é pequena, este termo pode ser desprezado no Hamiltoniano do sistema molecular. Ainda nesta aproximação, a energia potencial de repulsão dos núcleos é uma constante que, adicionada a um operador, não altera suas autofunções, mas apenas seus autovalores, que são acrescidos do valor dessa constante. Com isso, desprezamos também o operador repulsão nuclear do Hamiltoniano molecular. Os termos restantes formam o Hamiltoniano eletrônico que descreve o movimento de N elétrons em um campo de M cargas positivas pontuais,

$$\mathbf{H}^{ele} = -\sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_j^2 - \sum_{j=1}^N \sum_{L=1}^M \frac{e^2 Z_L}{r_{jL}} + \sum_{j=1}^N \sum_{j>k}^N \frac{e^2}{r_{jk}} \quad (2.12)$$

Como o Hamiltoniano eletrônico não contém derivadas em relação às coordenadas nucleares, então a relação de comutação $[\mathbf{H}^{ele}, \mathbf{R}] = 0$ é satisfeita [17]. Isto significa que os operadores \mathbf{H}^{ele} e \mathbf{R} podem ser diagonalizados simultaneamente, e os autovalores do Hamiltoniano eletrônico podem ser determinados, definindo-se as posições nucleares \mathbf{R} . A equação de Schrödinger para o movimento dos elétrons fica então

$$\mathbf{H}^{ele} \chi_n^{ele}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \mathcal{E}_n^{ele}(\mathbf{R}) \chi_n^{ele}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.13)$$

onde χ_n^{ele} é a função de onda eletrônica do n -ésimo estado eletrônico que descreve o movimento dos elétrons, dependendo explicitamente das coordenadas eletrônicas e parametricamente das coordenadas nucleares. A dependência paramétrica das coordenadas nucleares significa que, para diferentes disposições nucleares, existirão diferentes funções de onda eletrônicas que dependem das coordenadas dos elétrons. As energias eletrônicas também dependem parametricamente das coordenadas nucleares, ou seja

$$\mathcal{E}_n^{ele} = \mathcal{E}_n^{ele}(\mathbf{R}) \quad (2.14)$$

Resolver o problema eletrônico significa encontrar as autofunções e os autovalores da equação de Schrödinger eletrônica, Eq. (2.13), que descreve os movimentos dos elétrons em uma dada configuração nuclear. Uma metodologia de solução será apresentada no Capítulo 5. Para cada configuração nuclear, é obtida uma solução da energia no estado eletrônico de interesse. As superfícies de energia potencial são construídas somando ao conjunto formado pelas soluções da energia, Eq. (2.14), o valor da repulsão nuclear, ou seja,

$$V_n(\mathbf{R}) = \mathcal{E}_n^{ele}(\mathbf{R}) + \sum_{L=1}^M \sum_{A>L}^M \frac{e^2 Z_L Z_A}{R_{LA}} \quad (2.15)$$

Como não é possível calcular a energia eletrônica para todos os pontos nucleares, é necessário utilizar métodos que geram uma função para descrever a superfície de energia potencial a partir do ajuste de alguns valores de energias de determinadas configurações nucleares. Em geral, essas funções são encontradas via interpolação, quando a superfície é ajustada localmente, ou extrapolação, quando a superfície é ajustada globalmente [18].

Como as autofunções do Hamiltoniano eletrônico formam um conjunto completo do espaço de Hilbert para os elétrons, é possível expandir as autofunções do sistema molecular Eq. (2.7), dentro da separação adiabática, da seguinte maneira

$$\psi^0(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \sum_n \phi_n^{nuc}(\mathbf{R}) \chi_n^{ele}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.16)$$

onde os coeficientes da expansão dependem das coordenadas dos núcleos e podem ser vistos como as funções de onda nucleares.

O primeiro passo para descrever o problema do movimento dos núcleos é determinar o seu Hamiltoniano. Para isso, substituímos a expansão da função de onda, Eq. (2.16), e o

Hamiltoniano molecular, dado pela Eq. (2.4), na equação de Schrödinger independente do tempo, Eq. (2.7), de forma que

$$\sum_n \left(- \sum_{L=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_L} \nabla_L^2 + V_n(\mathbf{R}) \right) \phi_n^{nuc}(\mathbf{R}) \chi_n^{ele}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E \sum_n \phi_n^{nuc}(\mathbf{R}) \chi_n^{ele}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.17)$$

onde usamos

$$\left[\mathbf{H}_{ele} + \sum_{L=1}^M \sum_{A>L}^M \frac{e^2 Z_L Z_A}{R_{LA}} \right] \sum_n \phi_n^{nuc}(\mathbf{R}) \chi_n^{ele}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \sum_n V_n(\mathbf{R}) \phi_n^{nuc}(\mathbf{R}) \chi_n^{ele}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.18)$$

Podemos reescrever a Eq. (2.17) da seguinte maneira,

$$\begin{aligned} & - \sum_{L=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_L} \nabla_L \cdot \left[\nabla_L \cdot \left(\sum_n \phi_n^{nuc}(\mathbf{R}) \chi_n^{ele}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \right) \right] \\ & = \sum_n (E - V_n(\mathbf{R})) \phi_n^{nuc}(\mathbf{R}) \chi_n^{ele}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \end{aligned} \quad (2.19)$$

ou seja

$$\begin{aligned} & - \sum_n \sum_{L=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_L} \{ [\nabla_L^2 \phi_n^{nuc}] \chi_n^{ele} + 2[\nabla_L \phi_n^{nuc}][\nabla_L \chi_n^{ele}] + \phi_n^{nuc} [\nabla_L^2 \chi_n^{ele}] \} \\ & = \sum_n [E - V_n(\mathbf{R})] \phi_n^{nuc}(\mathbf{R}) \chi_n^{ele}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \end{aligned} \quad (2.20)$$

Multiplicando a esquerda desta equação por $\chi_s^{ele*}(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ e, em seguida, integrando nas coordenadas eletrônicas, obtemos

$$\begin{aligned} & - \sum_n \sum_{L=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_L} \nabla_L^2 \phi_n^{nuc} \int \chi_s^{ele*} \chi_n^{ele} d\mathbf{r} + 2 \nabla_L (\phi_n^{nuc}) \int \chi_s^{ele*} \nabla_L \chi_n^{ele} d\mathbf{r} + \\ & + \phi_n^{nuc} \int \chi_s^{ele*} \nabla_L^2 \chi_n^{ele} d\mathbf{r} = \sum_n (E - V_n(\mathbf{R})) \phi_n^{nuc} \int \chi_s^{ele*} \chi_n^{ele} d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.21)$$

Usando a condição de ortonormalidade das funções de onda eletrônica e isolando os termos

que permanecem com as integrais no lado direito da equação, obtemos

$$\begin{aligned}
& - \sum_{L=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_L} \nabla_L^2 \phi_s^{nuc} + (V_s(\mathbf{R}) - E) \phi_s^{nuc} = \\
& \sum_n \sum_{L=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_L} \left\{ 2 \left(\int \chi_s^{ele*} \nabla_L \chi_n^{ele} d\mathbf{r} \right) \nabla_L + \int \chi_s^{ele*} \nabla_L^2 \chi_n^{ele} d\mathbf{r} \right\} \phi_n^{nuc} \quad (2.22)
\end{aligned}$$

Podemos definir

$$C_{ns} = \sum_{L=1}^M \frac{\hbar^2}{M_L} (\mathbf{X}_{ns}^L \nabla_L + Y_{ns}^L) \quad (2.23)$$

onde

$$\begin{aligned}
\mathbf{X}_{ns}^L(\mathbf{R}) &= \int \chi_s^{ele*}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \nabla_L \chi_n^{ele}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d\mathbf{r} \\
Y_{ns}^L(\mathbf{R}) &= \frac{1}{2} \int \chi_s^{ele*}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \nabla_L^2 \chi_n^{ele}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d\mathbf{r} \quad (2.24)
\end{aligned}$$

Substituindo a Eq. (2.23) na Eq. (2.22), obtemos

$$- \sum_{L=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_L} \nabla_L^2 \phi_s^{nuc}(\mathbf{R}) + (V_s(\mathbf{R}) - E) \phi_s^{nuc}(\mathbf{R}) = \sum_n C_{ns} \phi_n^{nuc} \quad (2.25)$$

Os coeficientes C_{ns} , definidos na Eq. (2.23), são conhecidos como os termos de acoplamento não-adiabáticos da equação de Schrödinger.

2.3 A Aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer consiste em assumir que os termos C_{ns} são nulos. Fazendo essa consideração na Eq. (2.25), encontramos a equação de Schrödinger que descreve o movimento nuclear,

$$\mathbf{H}_{nuc}(\mathbf{R}) \phi_s^{nuc} = E \phi_s^{nuc}(\mathbf{R}) \quad (2.26)$$

onde

$$\mathbf{H}_{nuc} = - \sum_{L=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_L} \nabla_L^2 + V_s(\mathbf{R}) \quad (2.27)$$

é conhecido como o Hamiltoniano associado ao movimento dos núcleos.

Ao considerar todos os coeficientes $C_{ns} = 0$, desprezamos os acoplamentos entre os diferentes estados eletrônicos. Logo se a aproximação de Born-Oppenheimer é válida, o acopla-

mento entre diferentes níveis de energia eletrônica, devido ao movimento dos núcleos, é desprezível. Quando este acoplamento existe, os coeficientes devem ser considerados, e a aproximação de Born-Oppenheimer perde a validade. Uma discussão sobre o erro na aproximação de Born-Oppenheimer pode ser encontrada na Ref. [19], enquanto informações sobre o estudo de sistemas moleculares além da aproximação de Born-Oppenheimer podem ser encontradas nas Refs. [20, 21].

A equação nuclear está relacionada com os fenômenos da dinâmica molecular, entre eles, os movimentos vibracionais e rotacionais, o processo de fotodissociação e os espalhamentos elástico, inelástico e reativo de moléculas. A partir do Hamiltoniano nuclear definido na Eq. (2.27), vemos que os núcleos movem-se na Superfície de Energia Potencial obtida na solução do problema eletrônico. Como os elétrons movem-se muito mais rápido que os núcleos, podemos considerar que os elétrons em movimento geram um campo médio ao qual os núcleos estão submetidos. Os autovalores de energia E , da Eq. (2.26), correspondem à energia total do sistema, dado pela Eq. (2.3), dentro da aproximação de Born-Oppenheimer. Essa energia inclui as energias eletrônica, vibracional, rotacional e translacional do sistema molecular.

Como o potencial a que os núcleos estão submetidos, definidos na Eq. (2.15), depende apenas das coordenadas relativas entre eles, a equação de Schrödinger para os núcleos pode ser separada em duas equações. Uma delas representa o movimento translacional do sistema como um todo e é descrita em termos das coordenadas do centro de massa do sistema. A outra equação representa o movimento relativo entre os núcleos. Assim, o movimento de translação da molécula é separado completamente dos seus movimentos internos, vibração e rotação, a partir da introdução das coordenadas do centro de massa, representando o movimento de uma partícula livre, com massa igual a massa total do sistema. Desta forma, o movimento interno dos núcleos de uma molécula será descrito por $3M - 3$ graus de liberdade.

Capítulo 3

Interação da Radiação com a Matéria

O estudo da interação da radiação com a matéria é essencial para o desenvolvimento deste trabalho, uma vez que processos de fotofragmentação ou fotoionização molecular são causados quando a radiação eletromagnética é absorvida por átomos ou moléculas. Em particular, essa interação será tratada de maneira semi-clássica. Na primeira seção deste capítulo, descrevemos o campo eletromagnético clássico em termos do potencial vetor, enquanto, na seção seguinte, tratamos a matéria quanticamente, obtendo o Hamiltoniano de interação entre o campo eletromagnético e o sistema molecular. Em seguida, obtemos as probabilidades de transições moleculares, e, por fim, as seções de choque de absorção.

3.1 O Campo de Radiação

Em 1873, Maxwell formulou matematicamente as leis empíricas do eletromagnetismo. Essa formulação matemática, conhecida como as Equações de Maxwell [22], relaciona as componentes dos campos elétrico e magnético.

Na forma diferencial e no sistema gaussiano de unidades, as equações de Maxwell são dadas por

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 4\pi\rho \quad (3.1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (3.2)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0 \quad (3.3)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j} \quad (3.4)$$

sendo $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ o vetor campo elétrico, $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$ o vetor campo magnético, $\rho(\mathbf{r}, t)$ a densidade de carga e $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ a densidade de corrente.

O campo eletromagnético pode ser descrito através dos potenciais elétrico $\phi(\mathbf{r}, t)$ e vetor $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ como se segue. Como o divergente do rotacional de uma função vetorial é sempre nulo, a Eq. (3.2) é satisfeita formalmente escrevendo o campo magnético da seguinte forma:

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \quad (3.5)$$

Por outro lado, substituindo a Eq. (3.5) na Eq. (3.3), obtemos

$$\nabla \times \left(E + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \right) = 0 \quad (3.6)$$

Assim, como o rotacional do gradiente de uma função escalar é identicamente nulo, para que a igualdade nesta equação continue válida, a expressão contida nos parênteses da Eq. (3.6) pode ser escrita como o gradiente de uma função escalar. O campo elétrico assume, então, a seguinte forma

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\nabla \phi - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad (3.7)$$

onde o sinal do gradiente foi escolhido de maneira arbitrária.

Existem vários potenciais, vetor e escalar, diferentes que deixam os campos invariantes, ou seja, que satisfazem as Eqs. (3.5) e (3.7). Em geral, sistemas de potenciais (\mathbf{A}, ϕ) e (\mathbf{A}', ϕ') são fisicamente equivalentes se eles podem ser conectados pelas seguintes equações, chamadas transformações de calibre,

$$\mathbf{A}'(\mathbf{r}, t) = \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) + \nabla \chi(\mathbf{r}, t) \quad (3.8)$$

$$\phi'(\mathbf{r}, t) = \phi(\mathbf{r}, t) - \frac{\partial}{\partial t} \chi(\mathbf{r}, t) \quad (3.9)$$

onde $\chi(\mathbf{r}, t)$ é uma função escalar. Utilizamos a transformação de calibre, chamada calibre de Coulomb ou de radiação, que satisfaz a seguinte condição

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = 0 \quad (3.10)$$

Até o momento, empregamos as Eqs. (3.2) e (3.3) para obter as Eqs. (3.5) e (3.7). As outras duas Equações de Maxwell são, então, usadas para obter o comportamento dinâmico dos potenciais vetor e escalar. Para tanto, substituímos as Eqs. (3.5) e (3.7) nas Eqs. (3.1) e

(3.4). Considerando o vácuo como meio, ou seja, na ausência de fontes e correntes, e usando o calibre definido na Eq. (3.10), obtemos

$$\nabla^2 \phi = 0 \quad (3.11)$$

$$\nabla^2 \mathbf{A} - \frac{1}{c} \nabla \frac{\partial}{\partial t} \phi - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{A} = 0 \quad (3.12)$$

A Eq. (3.11) é conhecida como Equação de Laplace, para meios isotrópicos, e, na ausência de fontes, possui como solução uma constante que pode ser escolhida zero. Nestas condições, a Eq. (3.12) é reescrita como

$$\nabla^2 \mathbf{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} = 0 \quad (3.13)$$

que é a equação de onda para o potencial vetor. Esta equação admite soluções na forma de uma onda plana monocromática se propagando livremente

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{A}'_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + \mathbf{A}^*_0 e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \quad (3.14)$$

onde $\mathbf{k} = k\hat{\mathbf{u}}$, k é o número de onda, $\hat{\mathbf{u}}$ é o versor na direção de propagação, e $\omega = kc$ é a frequência angular. Fazendo a escolha arbitrária $\mathbf{A}'_0 = \mathbf{A}^*_0$, podemos reescrever a Eq. (3.14) como

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = 2\mathbf{A}'_0 \cos[(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)] \quad (3.15)$$

Definindo $2\mathbf{A}'_0 = A_0\hat{\mathbf{e}}$, sendo $\hat{\mathbf{e}}$ o versor na direção de oscilação do potencial vetor, temos

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = A_0\hat{\mathbf{e}} \cos[(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)] \quad (3.16)$$

Substituindo a Eq. (3.16) nas Eqs. (3.5) e (3.7), obtemos

$$\mathbf{E} = -\frac{\omega}{c} A_0 \hat{\mathbf{e}} \text{sen}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \quad (3.17)$$

e

$$\mathbf{B} = -A_0(k\hat{\mathbf{u}} \times \hat{\mathbf{e}}) \text{sen}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \quad (3.18)$$

A constante A_0 pode ser obtida de forma semi-clássica, assumindo que a energia do campo eletromagnético clássico contida em uma região de volume V é igual à energia de N fótons com frequência angular ω contidos no mesmo volume. Realizando as contas necessárias [19],

encontramos que

$$A_0 = 2c \left(\frac{2\pi\hbar N}{\omega V} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.19)$$

3.2 O Hamiltoniano da Interação Entre um Sistema Molecular e o Campo Eletromagnético

Considerando os potenciais vetor e escalar introduzidos na seção anterior, um sistema molecular submetido à ação de um campo de radiação é descrito pelo seguinte Hamiltoniano

$$\begin{aligned} \mathbf{H} = & \sum_{j=1}^N \left\{ \frac{[\mathbf{p}_j + \frac{e}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r}_j, t)]^2}{2m_e} - e\phi(\mathbf{r}_j) \right\} + \\ & + \sum_{L=1}^M \left\{ \frac{[\mathbf{P}_L - \frac{eZ_L}{c}\mathbf{A}(\mathbf{R}_L, t)]^2}{2M_L} + eZ_L\phi(\mathbf{R}_L) \right\} + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \end{aligned} \quad (3.20)$$

sendo m_e a massa do elétron, M_L a massa do L -ésimo núcleo, $-e$ e eZ_L suas respectivas cargas, \mathbf{r}_j e \mathbf{R}_L os respectivos vetores posição, \mathbf{p}_j e \mathbf{P}_L os respectivos momentos conjugados, $V(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ o potencial de interação de Coulomb entre os pares de partículas, e \mathbf{A} e ϕ são os potenciais vetor e escalar, ambos associados ao campo eletromagnético e medidos na posição das cargas. Este Hamiltoniano não leva em consideração a interação magnética entre as partículas que formam o sistema, pois, em geral, ela é menor do que a interação magnética destas com o campo de radiação.

Desenvolvendo os termos quadráticos da Eq. (3.20), é possível dividir o Hamiltoniano em duas partes. A primeira refere-se ao Hamiltoniano molecular

$$\mathbf{H}_M = \sum_{j=1}^N \frac{p_j^2}{2m_e} + \sum_{L=1}^M \frac{P_L^2}{2M_L} + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (3.21)$$

Este Hamiltoniano é o análogo clássico do Hamiltoniano quântico definido na Eq. (2.4), com $V(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ representando a soma dos potenciais atrativos e repulsivos discriminados no Hamiltoniano molecular. A segunda refere-se ao termo do Hamiltoniano total associado à

interação da radiação com a matéria:

$$\begin{aligned} \mathbf{H}'(t) = & - \sum_{L=1}^M \left\{ \frac{eZ_L}{2cM_L} \left[\mathbf{P}_L \cdot \mathbf{A}(\mathbf{R}_L, t) + \mathbf{A}(\mathbf{R}_L, t) \cdot \mathbf{P}_L - \frac{eZ_L}{c} |A(\mathbf{R}_L, t)|^2 \right] - eZ_L \phi \right\} + \\ & + \sum_{j=1}^N \left\{ \frac{e}{2m_e c} \left[\mathbf{p}_j \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_j, t) + \mathbf{A}(\mathbf{r}_j, t) \cdot \mathbf{p}_j + \frac{e}{c} |A(\mathbf{r}_j, t)|^2 \right] - e\phi \right\} \end{aligned} \quad (3.22)$$

Como vimos anteriormente, assumindo o calibre de Coulomb, o campo de radiação pode ser descrito apenas pelo potencial vetor, ou seja, fazemos o potencial escalar nulo. Além disso, se considerarmos que o campo de radiação possui baixa intensidade (aproximação do campo fraco [23]), assumimos que o potencial vetor é suficientemente pequeno para que o seu quadrado seja desprezado quando comparado com o termo linear. A partir dessas considerações, podemos eliminar os dois últimos termos de cada expressão entre chaves que compõem o Hamiltoniano de interação da radiação com a matéria. O Hamiltoniano resultante é considerado como um termo perturbativo no Hamiltoniano total.

Convertemos o Hamiltoniano perturbativo clássico em quântico, usando o princípio da correspondência. Para tanto, trocamos o momento conjugado de cada partícula \mathbf{p}_j (ou \mathbf{P}_L) pelo operador momento $-i\hbar\nabla_j$ (ou $-i\hbar\nabla_L$), de forma que obtemos

$$\begin{aligned} \mathbf{H}'(t) = & i\hbar \sum_{L=1}^M \left\{ \frac{eZ_L}{2cM_L} [\nabla_L \cdot \mathbf{A}(\mathbf{R}_L, t) + \mathbf{A}(\mathbf{R}_L, t) \cdot \nabla_L] \right\} \\ & - i\hbar \sum_{j=1}^N \left\{ \frac{e}{2m_e c} [\nabla_j \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_j, t) + \mathbf{A}(\mathbf{r}_j, t) \cdot \nabla_j] \right\} \end{aligned} \quad (3.23)$$

onde os índices j e L dos operadores ∇ indicam que os divergentes são calculados nas coordenadas eletrônicas e nucleares, respectivamente.

Aplicando o divergente do potencial vetor em uma função escalar $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$, e considerando que o potencial vetor satisfaz ao calibre de Coulomb, ou seja, o seu divergente é nulo [Eq. (3.10)], obtemos

$$\begin{aligned} \nabla_k \cdot \mathbf{A}\psi &= \mathbf{A} \cdot (\nabla_k \psi) + \psi \nabla_k \cdot \mathbf{A} \\ &= \mathbf{A} \cdot (\nabla_k \psi) \end{aligned} \quad (3.24)$$

onde fizemos $k = j$ e $k = L$, ou seja, aqui, o índice k representa tanto o índice dos elétrons

como o dos núcleos. Substituindo esse resultado na Eq. (3.23), o termo perturbativo fica

$$\mathbf{H}'(t) = i\hbar \sum_{L=1}^M \left[\frac{eZ_L}{cM_L} \mathbf{A}(\mathbf{R}_L, t) \cdot \nabla_L \right] - i\hbar \sum_{j=1}^N \left[\frac{e}{m_e c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_j, t) \cdot \nabla_j \right] \quad (3.25)$$

ou seja,

$$\begin{aligned} \mathbf{H}'(t) &= i\hbar \sum_{L=1}^M \left[\frac{eZ_L}{cM_L} A_0 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_L - \omega t) \hat{\mathbf{e}} \cdot \nabla_L \right] \\ &\quad - i\hbar \sum_{j=1}^N \left[\frac{e}{m_e c} A_0 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j - \omega t) \hat{\mathbf{e}} \cdot \nabla_j \right] \end{aligned} \quad (3.26)$$

onde foi usada a Eq. (3.16) para o potencial vetor.

Podemos ainda escrever o Hamiltoniano de interação da seguinte maneira

$$\begin{aligned} \mathbf{H}'(t) &= i\hbar \sum_{L=1}^M \left\{ \frac{eZ_L}{2cM_L} A_0 [e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_L} e^{-i\omega t} + e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_L} e^{i\omega t}] \hat{\mathbf{e}} \cdot \nabla_L \right\} \\ &\quad - i\hbar \sum_{j=1}^N \left\{ \frac{e}{2m_e c} A_0 [e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} e^{-i\omega t} + e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} e^{i\omega t}] \hat{\mathbf{e}} \cdot \nabla_j \right\} \end{aligned} \quad (3.27)$$

Os termos $e^{\pm i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = e^{\pm ikz}$ podem ser expandidos em série de Taylor

$$e^{\pm ikz} = 1 \pm ikz \mp \frac{k^2}{2} z^2 \pm \dots \quad (3.28)$$

Se o comprimento de onda da radiação eletromagnética for grande quando comparado com as dimensões moleculares (aproximação de comprimento de onda longo [23]), podemos considerar que $kz = \frac{2\pi z}{\lambda} \ll 1$, de modo que substituímos e^{ikz} apenas pelo primeiro termo da expansão. Feito isso, podemos reescrever o termo perturbativo da seguinte forma

$$\mathbf{H}'(t) = \frac{i\hbar A_0}{c} \left\{ \sum_{L=1}^M \left[\frac{eZ_L}{M_L} \cos(\omega t) \hat{\mathbf{e}} \cdot \nabla_L \right] - \sum_{j=1}^N \left[\frac{e}{m_e} \cos(\omega t) \hat{\mathbf{e}} \cdot \nabla_j \right] \right\} \quad (3.29)$$

ou

$$\mathbf{H}'(t) = \frac{i\hbar A_0}{2c} \sum_{L=1}^M \left[\frac{eZ_L}{M_L} (e^{-i\omega t} + e^{i\omega t}) \hat{\mathbf{e}} \cdot \nabla_L \right] - \frac{i\hbar A_0}{2c} \sum_{j=1}^N \left[\frac{e}{m_e} (e^{-i\omega t} + e^{i\omega t}) \hat{\mathbf{e}} \cdot \nabla_j \right] \quad (3.30)$$

As Eqs. (3.29) e (3.30) representam o Hamiltoniano da interação entre o sistema mo-

lecular e a radiação e serão usadas na próxima seção para o cálculo das probabilidades de transições.

3.3 Probabilidades de Transições

As transições entre os diferentes níveis de energia de um átomo ou molécula, causadas pela interação com uma onda monocromática, podem ser descritas via teoria da perturbação dependente do tempo. O Hamiltoniano desse sistema é dependente do tempo quando o Hamiltoniano de interação é adicionado à Eq. (2.3),

$$[\mathbf{H}_M + \mathbf{H}'(t)] \psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) \quad (3.31)$$

que é a equação de Schrödinger dependente do tempo para um sistema molecular, interagindo com a radiação. $\mathbf{H}'(t)$ é o Hamiltoniano de interação, obtido na Eq. (3.21), e \mathbf{H}_M é o Hamiltoniano molecular, definido na Eq. (2.4).

O pacote de onda do sistema perturbado pode ser escrito como uma combinação linear das autofunções dependentes do tempo do sistema não perturbado,

$$\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = \sum_{\alpha} a_{\alpha}(t) \psi_{\alpha}^0(\mathbf{R}, \mathbf{r}) e^{-\frac{iE_{\alpha}t}{\hbar}} \quad (3.32)$$

Como o módulo ao quadrado do coeficiente $a_{\alpha}(t)$ fornece a probabilidade de encontrar a molécula no estado $\psi_{\alpha}^0(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ em um determinado instante de tempo t , então os coeficientes devem satisfazer a seguinte condição

$$\sum_{\alpha} |a_{\alpha}(t)|^2 = 1. \quad (3.33)$$

Substituindo a expansão (3.32) na Eq. (3.31), obtemos

$$\begin{aligned} & \sum_{\alpha} a_{\alpha}(t) \left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left(\psi_{\alpha}^0(\mathbf{R}, \mathbf{r}) e^{-\frac{iE_{\alpha}t}{\hbar}} \right) - \mathbf{H}_M \psi_{\alpha}^0(\mathbf{R}, \mathbf{r}) e^{-\frac{iE_{\alpha}t}{\hbar}} \right] = \\ & \sum_{\alpha} \left\{ -i\hbar \frac{d}{dt} (a_{\alpha}(t)) \psi_{\alpha}^0(\mathbf{R}, \mathbf{r}) e^{-\frac{iE_{\alpha}t}{\hbar}} + \mathbf{H}'(t) a_{\alpha}(t) \psi_{\alpha}^0(\mathbf{R}, \mathbf{r}) e^{-\frac{iE_{\alpha}t}{\hbar}} \right\} \end{aligned} \quad (3.34)$$

O termo entre colchetes no lado esquerdo desta expressão é a equação de Schrödinger para

um sistema molecular não perturbado, Eq. (2.3), logo é nulo. Assim podemos escrever

$$\sum_{\alpha} \left\{ -i\hbar \frac{d}{dt} (a_{\alpha}(t)) \psi_{\alpha}^0(\mathbf{R}, \mathbf{r}) e^{-\frac{iE_{\alpha}t}{\hbar}} + \mathbf{H}'(t) a_{\alpha}(t) \psi_{\alpha}^0(\mathbf{R}, \mathbf{r}) e^{-\frac{iE_{\alpha}t}{\hbar}} \right\} = 0 \quad (3.35)$$

Multiplicando a esquerda da equação acima por $\psi_{\alpha'}^{0*}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) e^{\frac{iE_{\alpha'}t}{\hbar}}$ e integrando em \mathbf{R} e \mathbf{r} , encontramos

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha} \int \psi_{\alpha'}^{0*}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \psi_{\alpha}^0(\mathbf{R}, \mathbf{r}) d\mathbf{R} d\mathbf{r} \left[e^{\frac{i(E_{\alpha'} - E_{\alpha})t}{\hbar}} \frac{d}{dt} a_{\alpha}(t) i\hbar \right] = \\ \sum_{\alpha} \int \psi_{\alpha'}^{0*}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) H'(t) \psi_{\alpha}^0(\mathbf{R}, \mathbf{r}) d\mathbf{R} d\mathbf{r} \left[e^{\frac{i(E_{\alpha'} - E_{\alpha})t}{\hbar}} a_{\alpha}(t) \right] \end{aligned} \quad (3.36)$$

Usando a condição de ortonormalidade das funções de onda estacionárias e as seguintes definições

$$\omega_{\alpha'\alpha} = \frac{E_{\alpha'} - E_{\alpha}}{\hbar} \quad (3.37)$$

e

$$H'_{\alpha'\alpha} = \int \psi_{\alpha'}^{0*}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) H'(t) \psi_{\alpha}^0(\mathbf{R}, \mathbf{r}) d\mathbf{R} d\mathbf{r} \quad (3.38)$$

obtemos

$$i\hbar \frac{d}{dt} a_{\alpha'}(t) = \sum_{\alpha} H'_{\alpha'\alpha} a_{\alpha}(t) e^{i\omega_{\alpha'\alpha}t} \quad (3.39)$$

A expressão (3.39) representa um conjunto de equações diferenciais de primeira ordem, que descreve a evolução do sistema molecular sujeito à perturbação $H'(t)$. Substituindo $H'(t)$ dado pela Eq. (3.30) na equação acima

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} a_{\alpha'}(t) &= \frac{A_0}{2c} (e^{-i\omega t} + e^{i\omega t}) \hat{\mathbf{e}} \cdot \\ &\sum_{\alpha} \int \psi_{\alpha'}^{0*} \left[\sum_{L=1}^M \frac{eZ_L}{M_L} \nabla_L - \sum_{j=1}^N \frac{e}{m_e} \nabla_j \right] \psi_{\alpha}^0 d\mathbf{R} d\mathbf{r} a_{\alpha}(t) e^{i\omega_{\alpha'\alpha}t} \end{aligned} \quad (3.40)$$

A resolução desse conjunto de equações acopladas é muito trabalhosa. Entretanto podemos fazer uma aproximação que simplifica o sistema de equações acima. Como assumimos arbitrariamente (seção 3.2) que a perturbação é suficientemente fraca, é possível tratar o problema via teoria da perturbação dependente do tempo de primeira ordem. Isto significa que podemos substituir os coeficientes $a_{\alpha}(t)$ no somatório por seus respectivos valores no

instante inicial, $t = 0$,

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}a_{\alpha'}(t) &= \frac{A_0}{2c} (e^{-i\omega t} + e^{i\omega t}) \hat{\mathbf{e}} \cdot \\ &\sum_{\alpha} \int \psi_{\alpha'}^0 * \left[\sum_{L=1}^M \frac{eZ_L}{M_L} \nabla_L - \sum_{j=1}^N \frac{e}{m_e} \nabla_j \right] \psi_{\alpha}^0 d\mathbf{R}d\mathbf{r} a_{\alpha}(0) e^{i\omega_{\alpha'} t} \end{aligned} \quad (3.41)$$

Se assumimos que, no instante inicial, o sistema está em um estado estacionário particular $\psi_i^0(\mathbf{R}, \mathbf{r})$, então, o coeficiente $a_{\alpha}(0)$ será igual a 1, se $\alpha = i$, caso contrário, será 0. Assim, obtemos

$$\frac{d}{dt}a_{\alpha'}(t) = \frac{A_0}{2c} (e^{-i\omega t} + e^{i\omega t}) \hat{\mathbf{e}} \cdot \int \psi_{\alpha'}^0 * \left[\sum_{L=1}^M \frac{eZ_L}{M_L} \nabla_L - \sum_{j=1}^N \frac{e}{m_e} \nabla_j \right] \psi_i^0 d\mathbf{R}d\mathbf{r} e^{i\omega_{\alpha'} t} \quad (3.42)$$

O momento \mathbf{p}_j (\mathbf{P}_L) de cada elétron (*núcleo*) pode ser escrito em termos do seguinte comutador

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_j &= \frac{im_e}{\hbar} [\mathbf{H}_M, \mathbf{r}_j] \\ \mathbf{P}_L &= \frac{iM_L}{\hbar} [\mathbf{H}_M, \mathbf{R}_L] \end{aligned} \quad (3.43)$$

Substituindo as Eqs. (3.43) na Eq. (3.42) encontramos

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}a_{\alpha'}(t) &= -\frac{A_0}{2c\hbar^2} (e^{-i\omega t} + e^{i\omega t}) \hat{\mathbf{e}} \cdot \int \psi_{\alpha'}^0 * \left[\sum_{L=1}^M eZ_L (\mathbf{H}_M \mathbf{R}_L - \mathbf{R}_L \mathbf{H}_M) \right. \\ &\quad \left. - \sum_{j=1}^N e (\mathbf{H}_M \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_j \mathbf{H}_M) \right] \psi_i^0 d\mathbf{R}d\mathbf{r} e^{i\omega_{\alpha'} t} \end{aligned} \quad (3.44)$$

Como \mathbf{H}_M é um operador hermitiano, então

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}a_{\alpha'}(t) &= -\frac{A_0}{2c\hbar^2} (e^{-i\omega t} + e^{i\omega t}) (E_{\alpha'} - E_i) \hat{\mathbf{e}} \cdot \\ &\cdot \int \psi_{\alpha'}^0 * \left[\sum_{L=1}^M eZ_L \mathbf{R}_L - \sum_{j=1}^N e\mathbf{r}_j \right] \psi_i^0 d\mathbf{R}d\mathbf{r} e^{i\omega_{\alpha'} t} \end{aligned} \quad (3.45)$$

O termo entre colchetes é, por definição, o momento dipolo elétrico da molécula.

$$\mathbf{M} = -\sum_{j=1}^N e\mathbf{r}_j + \sum_{L=1}^M eZ_L \mathbf{R}_L \quad (3.46)$$

Dessa forma, podemos, então, definir a quantidade

$$\mathbf{M}_{\alpha'i} = \int \psi_{\alpha'}^0 * \left[- \sum_{j=1}^N e \mathbf{r}_j + \sum_{L=1}^M e Z_L \mathbf{R}_L \right] \psi_i^0 d\mathbf{R} d\mathbf{r} \quad (3.47)$$

Usando a Eq. (3.47) e a definição (3.37), obtemos a equação para o coeficiente $a_{\alpha'}(t)$

$$\frac{d}{dt} a_{\alpha'}(t) = - \frac{A_0 \omega_{\alpha'i}}{2c\hbar} (e^{-i\omega t} + e^{i\omega t}) \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{M}_{\alpha'i} e^{i\omega_{\alpha'i} t} \quad (3.48)$$

Integrando a Eq. (3.48) de 0 a t e usando a condição inicial $a_{\alpha'}(0) = 0$ para $\alpha' \neq i$, obtemos a amplitude de probabilidade de encontrar o sistema em um determinado estado, que chamaremos de estado final f , como sendo

$$a_f(t) = - \frac{A_0}{2c\hbar} \omega_{fi} \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{M}_{fi} \left\{ \frac{1 - e^{i(\omega_{fi} + \omega)t}}{\omega_{fi} + \omega} + \frac{1 - e^{i(\omega_{fi} - \omega)t}}{\omega_{fi} - \omega} \right\} \quad (3.49)$$

A quantidade ω_{fi} será definida positiva se o f -ésimo autoestado da molécula for mais energético do que o seu i -ésimo autoestado, que é o caso do processo de absorção da radiação, e será negativa no caso contrário, que representa o processo de emissão da radiação. Assumindo a situação de absorção da radiação e que a frequência ω do campo eletromagnético se aproxima de ω_{fi} , o segundo termo entre colchetes da Eq. (3.49) torna-se muito muito grande quando comparado com o primeiro. Desprezamos, portanto, a primeira fração desta equação, restando

$$a_f(t) = - \frac{A_0}{2c\hbar} \omega_{fi} \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{M}_{fi} \left\{ \frac{1 - e^{i(\omega_{fi} - \omega)t}}{\omega_{fi} - \omega} \right\} \quad (3.50)$$

A probabilidade de ocorrer uma transição entre dois estados de uma molécula é dada pelo quadrado do módulo da amplitude deste coeficiente:

$$\begin{aligned} P_{fi} = |a_f(t)|^2 &= \left| - \frac{A_0}{2c\hbar} \omega_{fi} \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{M}_{fi} \right|^2 \left\{ \frac{1 - e^{i(\omega_{fi} - \omega)t}}{\omega_{fi} - \omega} \right\}^2 \\ &= \left| - \frac{A_0}{c\hbar} \omega_{fi} \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{M}_{fi} \right|^2 \frac{\text{sen}^2 \left[(\omega_{fi} - \omega) \frac{t}{2} \right]}{(\omega_{fi} - \omega)^2} \end{aligned} \quad (3.51)$$

Usando a definição da função delta de Dirac [24],

$$\delta(\omega_{fi} - \omega) = \frac{2}{\pi} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\text{sen}^2 \left[(\omega_{fi} - \omega) \frac{t}{2} \right]}{(\omega_{fi} - \omega)^2 t} \quad (3.52)$$

reescrevemos a Eq. (3.51) para o limite quando o tempo tende ao infinito,

$$P_{fi} = \frac{\pi}{2} \left| -\frac{A_0}{c\hbar} \omega_{fi} \hat{\boldsymbol{\varepsilon}} \cdot \mathbf{M}_{fi} \right|^2 t \delta(\omega_{fi} - \omega) \quad (3.53)$$

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

$$\kappa_{fi} = \frac{d}{dt} P_{fi} \quad (3.54)$$

Substituindo a amplitude A_0 dada pela Eq. (3.19) na Eq. (3.53), e esta na Eq. (3.54), obtemos

$$\kappa_{fi} = \frac{4\pi^2 N}{\hbar V} \frac{\omega_{fi}^2}{\omega} |\hat{\boldsymbol{\varepsilon}} \cdot \mathbf{M}_{fi}|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega) \quad (3.55)$$

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.

3.4 Seção de Choque de Absorção

A seção de choque de absorção, σ_{abs} , é definida como a razão entre a energia por unidade de tempo absorvida pela molécula e o fluxo de energia da radiação incidente. A energia por unidade de tempo absorvida é dada pelo produto entre a energia absorvida em uma particular transição, ou seja, $\hbar\omega_{fi}$, e a taxa de probabilidade de transição. Por outro lado, o fluxo de energia da radiação incidente é dado por

$$\frac{U}{At} = \frac{N\hbar\omega c}{V} \quad (3.56)$$

onde N é o número de fótons contido no volume V , ocupado pela radiação, e ω é a frequência desses fótons. Assim, a seção de choque de absorção é

$$\sigma(\omega) \equiv \frac{\hbar\omega_{fi}\kappa_{fi}}{N\frac{\hbar\omega c}{V}} \quad (3.57)$$

Substituindo a expressão (3.55) na Eq. (3.57), obtemos a seção de choque para uma determinada transição o i -ésimo e o f -ésimo estado molecular em função da frequência da radiação incidente.

$$\sigma(\omega) = \frac{4\pi^2}{c\hbar} \frac{\omega_{fi}^2}{\omega} |\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{M}_{fi}|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega) \quad (3.58)$$

Integrando a equação acima na frequência ω do campo eletromagnético, obtemos a seção de choque de absorção para a transição entre o estado inicial $\psi_i^0(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ e o estado final $\psi_f^0(\mathbf{r}, \mathbf{R})$

$$\sigma(\omega_{fi}) = \frac{4\pi^2}{c\hbar} \omega_{fi} |\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{M}_{fi}|^2 \quad (3.59)$$

Antes de serem atingidas pelos fótons, as moléculas estão no estado eletrônico fundamental e em um estado rovibracional pertencente ao estado eletrônico fundamental. Neste trabalho, estudamos moléculas, que, após absorverem o fóton, perdem um elétron, podendo se manter estáveis (processo de fotoionização) ou se fragmentar. Na fotoionização, a absorção da radiação induz uma transição eletrônica de um estado ligado para um estado do contínuo, provocando a ionização da molécula. Na fotoionização dissociativa, além da transição eletrônica para o contínuo, o fóton absorvido induz à quebra de ligações da molécula, formando fragmentos moleculares.

Em geral, o processo de excitação eletrônica e a conseqüente ionização da molécula ocorrem em escalas de tempo bem menores do que a dissociação molecular. Isto porque a quebra das ligações moleculares está relacionada ao movimento dos núcleos que, devido à diferença de massa, são muito mais lentos do que os elétrons. Desta forma, segundo a idéia da aproximação de Born-Oppenheimer, pode-se tratar teoricamente o problema da fotoionização dissociativa dentro da seguinte estratégia: inicialmente, estuda-se o problema de fotoionização, assumindo que a molécula permanece na sua geometria de equilíbrio durante a transição eletrônica, de forma a calcular a correspondente seção de choque fotoionização; posteriormente, após a determinação das superfícies de energia potencial associadas aos estados eletrônicos fundamental (molécula neutra) e excitado (molécula ionizada) e do momento de dipolo eletrônico de transição, estuda-se o problema da dissociação molecular dentro do ponto de vista do movimento dos núcleos, com o intuito de obter uma seção de choque de dissociação. É importante salientar que, mesmo dentro dessa estratégia, esse estudo é complicado e custoso computacionalmente.

Como veremos no próximo capítulo, neste trabalho, medimos experimentalmente a produção total e parcial de íons gerados a partir de um processo de fotoionização dissociativa do ácido fórmico. Assim, não estamos aptos a realizar uma comparação direta entre um cálculo da seção de choque de ionização e/ou dissociação com nossos resultados experimentais. Entretanto o conhecimento teórico das seções de choque de fotoionização pode auxiliar no entendimento da importância de cada estado eletrônico da molécula ionizada durante o seu

processo de fragmentação. A realização deste estudo é prevista para o futuro.

Capítulo 4

Metodologia Experimental

No estudo experimental do processo de fragmentação molecular do ácido fórmico, utilizamos como agente ionizante a radiação síncroton. A faixa de energia de interesse foi de 11,12 a 19,57 eV , que corresponde à energia de ionização de elétrons de valência do ácido fórmico. O experimento foi realizado no Laboratório Nacional de Luz Síncroton (LNLS). A técnica experimental utilizada foi a espectroscopia de massa por tempo de voo. Esta técnica determina a relação massa/carga dos fragmentos gerados após a interação luz-matéria, utilizando o tempo de voo destes fragmentos.

Neste capítulo, apresentamos os itens fundamentais para a realização do experimento: a radiação síncroton, algumas propriedades importantes e o LNLS; a linha de luz e a estação experimental. Por fim, falamos das técnicas experimentais utilizadas.

4.1 Radiação Síncroton

A luz síncroton é a radiação eletromagnética produzida por partículas carregadas aceleradas, submetidas a um campo magnético. A aceleração centrípeta causa a emissão da radiação na direção tangencial à trajetória da partícula. A primeira observação deste tipo de radiação foi feita visualmente em 1947, em um laboratório da General Electric, em um síncroton de 29,3 cm de raio, capaz de acelerar elétrons à 70 MeV [25]. A radiação síncroton abrange uma ampla faixa contínua do espectro eletromagnético, que vai desde os raios X até o infravermelho. Algumas características de interesse como a intensidade e a polarização estão relacionadas com a trajetória e o movimento da carga. As equações que caracterizam a radiação síncroton podem ser obtidas através da descrição da eletrodinâmica clássica de

uma carga em movimento submetida a um campo magnético constante¹. Esta é a forma mais simples de produzir tal radiação.

A força resultante que atua em uma partícula carregada com carga e e velocidade \mathbf{v} submetida a um campo elétrico \mathbf{E} e um campo magnético \mathbf{B} é a Força de Lorentz [22], dada por

$$\mathbf{F} = e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (4.1)$$

Sabemos que $\mathbf{F} = \frac{d\mathbf{p}}{dt}$ e $\frac{dU}{dt} = \mathbf{v} \cdot \mathbf{F}$, onde \mathbf{p} representa o momento, e U , a energia da referida partícula. Substituindo estas expressões na Eq. (4.1), encontramos as respectivas equações do movimento que descrevem a variação no tempo do momento e da energia de um elétron submetido a um campo eletromagnético:

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (4.2)$$

$$\frac{dU}{dt} = e\mathbf{v} \cdot \mathbf{E} \quad (4.3)$$

onde fizemos $\mathbf{v} \cdot (\mathbf{v} \times \mathbf{B}) = 0$, pois a força magnética que atua na carga é sempre perpendicular à direção do movimento \mathbf{v} ; ou seja, a força magnética não influencia na variação de energia da carga. Na ausência de campo elétrico, as equações do movimento são então dadas por

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = e\mathbf{v} \times \mathbf{B} \quad (4.4)$$

$$\frac{dU}{dt} = 0 \quad (4.5)$$

Se a partícula carregada tem uma velocidade muito grande (comparável à velocidade da luz), podemos empregar as equações relativísticas do momento e da energia,

$$\mathbf{p} = \gamma m_0 \mathbf{v} = \frac{U}{c^2} \mathbf{v} \quad (4.6)$$

$$U = \gamma m_0 c^2 \quad (4.7)$$

que satisfazem a seguinte relação

$$U^2 - p^2 c^2 = m_0^2 c^4 \quad (4.8)$$

¹Este modelo é uma aproximação teórica, na prática a trajetória das partículas carregadas nos síncrotrons não é circular. Elas percorrem secções retas, as curvaturas existem apenas nas ligações destas secções. Um tratamento completo pode ser encontrado na Ref. [26].

onde m_0 é a massa de repouso do elétron, e $\gamma = \frac{1}{\sqrt{1-v^2/c^2}}$ é o fator de Lorentz. Derivando a Eq. (4.6) em relação ao tempo, e sendo \mathbf{a} a aceleração centrípeta do movimento circular uniforme cujo módulo é $\frac{v^2}{R}$, temos que

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = \gamma m_0 \frac{v^2}{R} \hat{r} \quad (4.9)$$

onde R é o raio da órbita da partícula. Substituindo a Eq. (4.9) na Eq. (4.4), lembrando que o vetor velocidade é perpendicular ao campo magnético e levando em consideração a expressão (4.6), encontramos a relação entre o raio da trajetória e o momento da partícula:

$$p = eRB \quad (4.10)$$

Quando os elétrons são acelerados a altas energias, podemos considerar que a energia cinética é muito maior que a energia de repouso do elétron. Com isso, desprezamos a energia de repouso no lado direito da equação (4.8) e substituímos esse resultado na Eq. (4.10), de forma a obtermos

$$U = ecBR \quad (4.11)$$

A Eq. (4.11) estabelece a relação entre a energia do elétron acelerado, o campo magnético aplicado e o raio do acelerador.

Em seguida, encontramos a energia irradiada por um elétron que se move em um campo magnético constante. O fluxo de energia por unidade de tempo transportada por uma onda até um observador é dado pelo vetor de Poyting no ponto de observação

$$\mathbf{S} = \frac{c}{4\pi} \mathbf{E} \times \mathbf{B} \quad (4.12)$$

com

$$\mathbf{B} = \mathbf{n} \times \mathbf{E} \quad (4.13)$$

onde \mathbf{n} é um vetor unitário ao longo da linha que une o ponto de emissão da radiação ao ponto de observação. Substituindo a Eq. (4.13) na Eq. (4.12), utilizando a seguinte relação vetorial

$$\mathbf{A} \times (\mathbf{B} \times \mathbf{C}) = (\mathbf{A} \cdot \mathbf{C})\mathbf{B} - (\mathbf{A} \cdot \mathbf{B})\mathbf{C} \quad (4.14)$$

e sendo $\mathbf{n} \cdot \mathbf{E} = 0$, encontramos

$$\mathbf{S} = \frac{c}{4\pi} [E^2 \mathbf{n}] \quad (4.15)$$

O campo elétrico gerado por uma carga acelerada, descrita pelo vetor posição \mathbf{r}' no tempo retardado, visto de um ponto de observação \mathbf{r} , pode ser obtido através dos potenciais de Liénard-Wiechert [22]. Quando o ponto de observação é distante do ponto em que a radiação foi gerada, $\mathbf{r} \gg \mathbf{r}'$, o campo elétrico gerado pela carga acelerada é dado por

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \frac{e}{c} \frac{\mathbf{n} \times [(\mathbf{n} - \boldsymbol{\beta}) \times \dot{\boldsymbol{\beta}}]}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| [1 - (\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\beta})]^3} \quad (4.16)$$

sendo $\boldsymbol{\beta} \equiv \frac{\mathbf{v}}{c}$. A energia por unidade de área, por unidade de tempo emitida pela carga acelerada no tempo retardado t' e detectada no ponto de observação no tempo t é fornecida por

$$\frac{dU}{dt dA} = [\mathbf{S} \cdot \mathbf{n}]_{ret} \quad (4.17)$$

onde o subscrito *ret* indica tempo retardado. Substituindo a Eq. (4.16) na Eq. (4.15) e este resultado na Eq. (4.17), obtemos

$$\frac{dU}{dA dt} = \frac{e^2}{4\pi} \left\{ \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2} \left| \frac{\mathbf{n} \times [(\mathbf{n} - \boldsymbol{\beta}) \times \dot{\boldsymbol{\beta}}]}{(1 - \boldsymbol{\beta} \cdot \mathbf{n})^3} \right|^2 \right\} \quad (4.18)$$

Se quisermos calcular a energia irradiada que será detectada no ponto de observação dado pelo vetor \mathbf{r} durante um intervalo de tempo Δt e que foi emitida por um elétron durante um intervalo de tempo de aceleração $t' = T_1$ e $t' = T_2$, podemos escrever

$$U = \int_{t=T_1+r(T_1)/c}^{t=T_2+r(T_2)/c} [\mathbf{S} \cdot \mathbf{n}]_{ret} dt \quad (4.19)$$

onde utilizamos a relação entre o tempo retardado t' no referencial da carga, e o tempo t no referencial do observador estacionário

$$t = t' + \frac{r(t')}{c} \quad (4.20)$$

Como a componente radial do vetor de Poyting é dado no tempo retardado, devemos integrar no tempo retardado, ou seja

$$U = \int_{t'=T_1}^{t'=T_2} [\mathbf{S} \cdot \mathbf{n}] \frac{dt}{dt'} dt' \quad (4.21)$$

Assim, a potência irradiada por unidade de área em termos do tempo próprio da carga é

$$\frac{dP(t')}{dA} = [\mathbf{S} \cdot \mathbf{n}] \frac{dt}{dt'} \quad (4.22)$$

Escrevendo o elemento de área em coordenadas esféricas, $dA = r^2 d\Omega$, sendo $\frac{dt}{dt'} = 1 - \boldsymbol{\beta} \cdot \mathbf{n}$, obtido a partir da derivada da Eq. (4.20), e substituindo a Eq. (4.18) na Eq. (4.22), obtemos a potência irradiada por unidade de ângulo sólido

$$\frac{dP(t')}{d\Omega} = \frac{e^2}{4\pi c} \frac{|\mathbf{n} \times [(\mathbf{n} - \boldsymbol{\beta}) \times \dot{\boldsymbol{\beta}}]|^2}{(1 - \boldsymbol{\beta} \cdot \mathbf{n})^5} \quad (4.23)$$

O caso de interesse da radiação síncrotron é no movimento circular instantâneo de partículas carregadas, no qual o vetor velocidade é perpendicular ao vetor aceleração, ou seja, $\boldsymbol{\beta} \cdot \dot{\boldsymbol{\beta}} = 0$. Considerando um sistema de coordenadas esféricas em que instantaneamente $\boldsymbol{\beta}$ está na direção \hat{k} , e $\dot{\boldsymbol{\beta}}$ na direção \hat{i} e

$$\boldsymbol{\beta} = \beta \hat{k} \quad (4.24)$$

$$\dot{\boldsymbol{\beta}} = \dot{\beta} \hat{i} \quad (4.25)$$

$$\hat{n} = \text{sen}\theta \cos\phi \hat{i} + \text{sen}\theta \text{sen}\phi \hat{j} + \cos\theta \hat{k} \quad (4.26)$$

substituindo as Eqs. (4.24), (4.25) e (4.26) na Eq. (4.23) e usando a relação (4.14), obtemos a distribuição angular da radiação emitida por uma carga em movimento circular instantâneo

$$\frac{dP(t')}{d\Omega} = \frac{e^2}{4\pi c^3} \frac{|\dot{\mathbf{v}}|}{(1 - \beta \cos\theta)^3} \left[1 - \frac{\text{sen}^2\theta \cos^2\phi}{\gamma^2(1 - \beta \cos\theta)^2} \right] \quad (4.27)$$

Quando $\gamma \gg 1$, implica que $\beta \simeq 1$ e, como veremos mais adiante, θ é muito pequeno. Assim para θ pequeno, temos

$$\begin{aligned} 1 - \beta \cos\theta &\approx \frac{1}{\gamma^2} (1 + \gamma^2 \theta^2) \\ \text{sen}\theta &\approx \theta \end{aligned} \quad (4.28)$$

Substituindo as Eqs. (4.28) na Eq. (4.27), podemos escrever a distribuição angular como

$$\frac{dP(t')}{d\Omega} = \frac{2e^2}{\pi c^3} \frac{\gamma^6 |\dot{\mathbf{v}}|^2}{(1 + \gamma^2 \theta^2)^3} \left[1 - \frac{4\gamma^2 \theta^2 \cos^2\phi}{(1 + \gamma^2 \theta^2)^2} \right] \quad (4.29)$$

A potência total irradiada por uma carga relativística em movimento circular é obtida integrando a Eq. (4.29) sobre a distribuição angular, ficando

$$P(t') = \frac{2}{3} \frac{e^2 |\dot{\mathbf{v}}|^2}{c^3} \gamma^4 \quad (4.30)$$

Considerando que a partícula está se movendo instantaneamente ao longo de um arco de círculo, com raio de curvatura R , temos que

$$|\dot{\mathbf{v}}|^2 = \frac{v^2}{R} \quad (4.31)$$

Substituindo esta expressão na Eq. (4.30), encontramos

$$P = \frac{2}{3} \frac{e^2 c}{R} \beta^4 \gamma^4 \quad (4.32)$$

Como a potência emitida depende do fator γ^4 , a potência da luz síncrotron cresce com a quarta potência da energia e diminui com a quarta potência da massa da partícula carregada. Como a potência diminui com o aumento da massa das partículas, partículas leves, como os elétrons, são as melhores fontes para a produção da radiação síncrotron.

Nos aceleradores circulares, o campo magnético faz com que a direção do momento varie rapidamente, mas a variação de energia por revolução da partícula acelerada é pequena. A energia perdida pelas partículas em forma de radiação síncrotron durante o tempo, $\delta t = 2\pi R/v$, gasto para dar uma volta no anel, é dada por $\delta E = P\delta t$, ou seja

$$\delta E = \frac{4\pi}{3} \frac{e^2}{R} \beta^3 \gamma^4 \quad (4.33)$$

A alta intensidade é uma característica importante da luz síncrotron, pois, ao fornecer um grande número de fótons, as amostras podem ser examinadas de maneira mais rápida, com menos tempo de exposição à radiação. Além disso, é possível trabalhar com amostras menores e diluídas. O número total de fótons emitidos pelos elétrons acelerados é proporcional à potência irradiada dada pela Eq. (4.32).

Uma outra característica de interesse na radiação síncrotron é a largura da distribuição angular da potência irradiada. A potência irradiada é confinada em um pequeno cone, cujo ângulo de abertura pode ser obtido, usando a Eq. (4.29), pelo cálculo do valor médio de θ

ao quadrado, obtendo

$$\langle \theta^2 \rangle^{1/2} = \frac{1}{\gamma} = \frac{mc^2}{E} \quad (4.34)$$

o que valida o argumento usado para obter as Eqs. (4.28).

4.2 O Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS)

O LNLS, situado na cidade de Campinas, São Paulo, foi construído com tecnologia nacional e inaugurado em 1997. O laboratório possui uma fonte de luz síncrotron e dispõe de infraestrutura necessária para que pesquisadores brasileiros e estrangeiros desenvolvam pesquisas que utilizam a luz síncrotron.

Para a produção da luz síncrotron, o laboratório 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 $1,37 \text{ GeV}$, quando passam a orbitar pelo anel. A corrente nominal dos elétrons, atingida logo após a injeção, é 200 mA . Para este valor de corrente, a perda de energia por volta nos dipolos é 114 KeV , e a potência total irradiada nos dipolos é $11,4 \text{ KW}$. O tempo de vida do feixe é aproximadamente 15 h . O anel de armazenamento possui três possíveis modos de operação: os modos de emissão alto, normal e baixo. Os parâmetros listados acima são característicos do modo normal de operação.



Figura 4.1: Fotografia de uma seção típica do anel de armazenamento.

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 sextupolos são usados com o intuito de ajustar e focalizar a posição do feixe no anel e manter o feixe em órbita. A Figura 4.1 é uma fotografia tirada de uma seção típica do anel de armazenamento que fica exposta na área externa do LNLS. Nela, estão indicados alguns elementos que compõem o anel.



Figura 4.2: Foto do Hall Experimental, retirado de www.lnls.com.br.

Na Figura 4.2, temos uma foto do hall experimental, onde podemos ver a placa de concreto que cobre o anel de armazenamento de elétrons e o BOOSTER. Algumas linhas de luz saindo do anel também podem ser vistas. O LINAC não pode ser visto, pois é subterrâneo. Até o início de 2009, em torno do acelerador, estão dispostas 14 linhas de luz. Estas linhas são compostas por conjuntos óticos acoplados ao anel, responsáveis por selecionar a faixa de energia, focalizar e conduzir a radiação síncroton até as estações experimentais. No presente trabalho, utilizamos uma linha de luz que opera na faixa de Ultravioleta de Vácuo, que será detalhada a seguir. Além de pesquisas relacionadas com espectroscopia de massa, nessa linha, são desenvolvidas pesquisas em física e química de superfícies, estrutura eletrônica da matéria condensada e espectroscopia molecular.

4.3 Linha de Luz

A linha de luz Espectroscopia de Ultravioleta de Vácuo, D05A - TGM, opera na faixa do Ultravioleta ao raios X Moles do espectro eletromagnético. Ela fornece fótons com energia variando de 12 a 310 eV . D05A especifica a localização da linha em torno do acelerador. A sigla TGM², que significa Monocromador de Grades Toroidais, especifica o tipo de monocromador usado para selecionar a faixa de energia que a linha dispõe para a estação experimental.

A linha TGM possui espelhos toroidais, utilizados para focalizar o feixe, e um monocromador composto por três grades de difração toroidais, que torna possível selecionar três faixas de energias distintas. Na Tabela 4.1, dispomos os comprimentos de onda destas três faixas de energias, suas respectivas resoluções espectrais e as energias dos fótons para cada intervalo de comprimento de onda. No presente trabalho, utilizamos a terceira grade, que corresponde aos fótons com energia entre 12 e 35 eV .

Tabela 4.1: Faixas de Energia da linha D05A - TGM, com as respectivas resoluções e comprimentos de onda.

Comprimento de Onda (Å)	Resolução Espectral (Å)	Energia dos Fótons (eV)
40 - 120	$>0,1$	300 - 100
120 - 360	$>0,3$	100 - 35
360 - 1.000	$>1,1$	35 - 12

Como a linha de luz TGM é equipada com grades de difração para monocromatizar a radiação, pode ocorrer uma contaminação na estação experimental, com fótons de energias superiores à energia selecionada. Quando a radiação síncrotron atravessa uma rede de difração, para um dado ângulo de emergência da luz, são fornecidos fótons com energia $n h\nu$, onde $n = 1, 2, 3, \dots$. Os fótons de interesse são os que possuem energia $h\nu$, denominados de primeiros harmônicos. Os que possuem energias maiores que $h\nu$ são chamados harmônicos de ordens superiores e constituem uma contaminação. Estes fótons comprometem a qualidade do experimento, uma vez que não temos como separar os fragmentos gerados por fótons que possuem a energia de interesse daqueles gerados por fótons de mais altas energias.

Para impedir que harmônicos de ordens superiores cheguem a estação experimental, a linha possui um filtro gasoso de neônio [14]. Na Figura 4.3, apresentamos o desenho da

²Do inglês *Toroidal Grating Monochromator*

linha de luz TGM, onde podemos identificar alguns componentes óticos e a região do filtro de neônio. Quando a radiação atravessa o filtro de neônio, os fótons com energia acima de

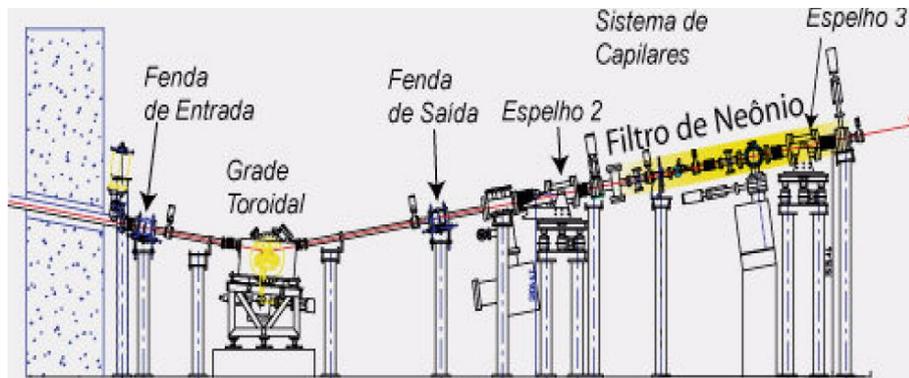


Figura 4.3: Linha de Luz - TGM. Figura retirada da Ref. [27]

21,54 eV (primeira energia de ionização do neônio) são absorvidos, enquanto os que possuem energia inferior à primeira ionização passam pelo filtro e chegam à estação experimental. O limite inferior em energia que conseguimos chegar no nosso experimento foi 11,12 eV, e o harmônico de segunda ordem para essa energia é 22,24 eV, logo é absorvido pelo filtro, da mesma maneira que os harmônicos de outras ordens. Com este filtro, obtemos medidas melhores, sem interferência de harmônicos indesejáveis.

Para a realização deste trabalho, a estação experimental, descrita na próxima seção, foi equipada com um espectrômetro de massa por tempo de voo.

4.4 Estação Experimental

A estação experimental utilizada é composta por um espectrômetro de massa por tempo de voo (TOF - MS)³, um sistema de entrada de amostra gasosa e um sistema de aquisição e tratamento dos dados.

O espectrômetro possui geometria cilíndrica e foi construído na Universidade de Brasília, de acordo com o modelo proposto por Wiley e McLaren [28], que propõe dupla aceleração para elétrons e íons. Algumas melhoras em relação ao modelo original foram feitas, como a adição de lentes focalizadoras de íons e elétrons que aumentam a eficiência da detecção. Maiores informações sobre o espectrômetro, bem como suas dimensões e simulação de trajetórias podem ser encontradas na Ref. [29].

³Do inglês *Time of Flight - Mass Spectrometer*

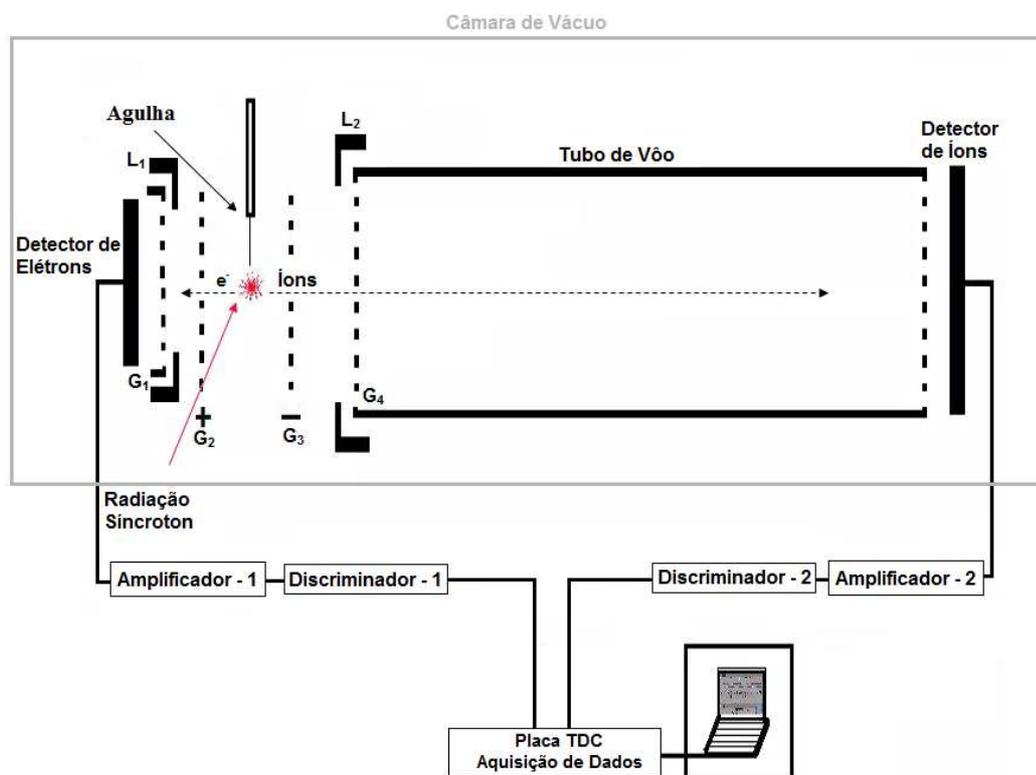


Figura 4.4: Esquema do experimento realizado. Figura retirada da Ref. [27]

Quando as moléculas são atingidas pela luz síncroton, elas podem ser excitadas, ionizadas e/ou fragmentadas, formando fragmentos iônicos ou neutros. O espectrômetro de massa utilizado é um instrumento capaz de identificar a relação massa/carga dos fragmentos pelo tempo de vôo gasto em um determinado percurso. Os fragmentos neutros são perdidos ou coletados como ruído. O espectrômetro está montado dentro de uma câmara rotativa de alto vácuo. Apesar de ser possível girar a câmara de vácuo, nossos dados foram obtidos para uma única posição do espectrômetro. Na Figura 4.4, podemos observar o esquema do TOF - MS e do sistema de aquisição e tratamento dos dados, bem como o posicionamento do TOF em relação à direção da incidência da luz síncroton e da entrada do jato gasoso da amostra.

O sistema de entrada de amostras é montado na câmara experimental que está com pressão de fundo no regime de alto vácuo, em torno de 10^{-8} torr. Para amostras líquidas, como o ácido fórmico, reduzimos a pressão acima da superfície do líquido. Devido a um baixo valor de pressão de vapor a que é submetido, o líquido passa para o estado gasoso. Um sistema de bombeamento é então utilizado, para levar o gás até uma agulha hipodérmica,

responsável por injetar o ácido fórmico na câmara, onde ocorre interação com a radiação. A luz síncroton incide perpendicularmente ao feixe gasoso molecular. A agulha e o eixo do tubo de vôo estão dispostos perpendicularmente, formando um plano, que é o plano do papel. A direção de propagação da radiação é ortogonal a este plano.

O sistema de aquisição e tratamento dos dados é composto por dois conjuntos de detectores do tipo micro-canais de placas paralelas (MCP), dois pré-amplificadores e discriminadores de sinal, uma placa TDC (Time to Digital Converter) e os softwares, MCDWin e Igor Pro 4.5. Os MCP são os detectores dos elétrons e dos íons [27]. O software MCD-Win controla a placa TDC, que é uma placa conversora de pulsos, ligada aos detectores e a um computador. Quando os elétrons e os íons atingem os respectivos detectores, são disparados sinais na placa TDC para iniciar e finalizar a contagem do tempo de vôo dos íons. Através do software Igor Pro 4.5, alguns parâmetros experimentais, como a energia dos fótons, a contagem dos íons produzidos e do tempo de vôo, são controlados e visualizados. É usado também para armazenamento e posterior tratamento dos dados.

4.4.1 Técnicas Espectroscópicas

A espectroscopia de massa por tempo de vôo, empregada no presente trabalho, é baseada na técnica de coincidência entre os fotoelétrons e fotoíons, denominada PEPICO ⁴. Esta técnica consiste em identificar os fragmentos iônicos a partir da coincidência com um fotoelétron, usando como medida o intervalo de tempo que estes gastam, para percorrer determinadas distâncias.

Após a interação da radiação síncroton com o feixe molecular, são formados íons e liberados fotoelétrons. Na região de ionização, é aplicado um campo elétrico uniforme que acelera os íons na direção do tubo de vôo e os elétrons na direção oposta, conforme visto na Figura 4.4. Os elétrons são focalizados, passam por região de dupla aceleração e atingem uma placa detectora MCP. Esta gera um pulso que é ampliado e discriminado, atingindo a placa TDC, onde é disparado um sinal que inicia a contagem do tempo de vôo dos íons (sinal START). Os íons produzidos em coincidência com este elétron são focalizados por uma lente eletrostática, submetidos a um novo campo elétrico uniforme, sofrendo nova aceleração, e entram no tubo de vôo que é livre de campo elétrico. No final do tubo, os íons atingem os detectores MCP e disparam sinais na placa TDC, que encerram a contagem do tempo de vôo (sinal STOP). Como as velocidades dos íons dependem da razão massa/carga, os que

⁴Do inglês *Photoelectron Photoion Coincidence*

possuem menores razões atingem o detector primeiro.

As lentes (L_1 e L_2), grades (G_1 , G_2 , G_3 e G_4) e detectores que estão submetidos aos potenciais podem ser visualizados na Figura 4.4. Os potenciais aplicados aos elementos do espectrômetro para gerar os campos elétricos estão dispostos na Tabela 4.2. Estes são os valores de potenciais padrões impostos para obter a máxima eficiência na coleção de íons. A placa TDC é capaz de disparar vários sinais STOP dos diferentes íons e apenas um

Tabela 4.2: Potenciais característicos aplicados para obter máxima eficiência de coleção de íons.

Eletrodos	Potenciais (V)
Detector de Íons	- 4850
Grade do Tubo do Drift (G_4)	- 4500
Lente de Íons (L_2)	- 2050
Grade de Íons (G_3)	- 458
Grade 1 de Elétrons (G_1)	+ 458
Lente de Elétrons (L_1)	- 1500
Grade 2 de Elétrons (G_2)	+ 1100
Detector de Elétrons	+ 2700

sinal START dos fotoelétrons por evento de coincidência. Dessa forma, é possível que sejam coletados múltiplos íons produzidos em coincidência com um único elétron. A obtenção e a análise desses eventos são feitas por técnicas de multicoincidência. No presente trabalho utilizamos apenas a técnica PEPICO. Como bombardeamos a amostra com fótons de baixa energia, apenas um íon deve ser produzido em coincidência com o elétron. No entanto, se estivéssemos coletando íons produzidos por fótons mais energéticos, ocorreria a formação de dois ou mais íons em coincidência com um elétron, e a técnica espectroscópica utilizada seria a *PEPIPICO*⁵ ou *PE_nPICO*.

4.4.2 Equações do Tempo de Vôo

Como foi explicitado anteriormente, o aparato experimental determina o tempo de vôo dos íons. Para obter o espectro de massa, é necessário relacionar o tempo de vôo de um particular íon com sua razão massa/carga. Essas equações, denominadas de equações do tempo de vôo, são encontradas de maneira simples. Basta resolver um problema clássico

⁵Do inglês *Photoelectron Photoion Photoion Coincidence*

que se refere ao movimento de uma partícula carregada em regiões submetidas a campos elétricos uniforme.

Na Figura 4.5, temos um recorte da Figura 4.4 contendo apenas as regiões do espectrômetro percorridas pelos íons. A fragmentação da molécula ocorre na região I. Os íons, formados nessa região, são separados dos elétrons através da aplicação de um campo elétrico E_I , que acelera elétrons e íons para lados opostos. Na região II, os íons são novamente acelerados pelo campo E_{II} e finalmente chegam na região III, livre de campo elétrico, que compreende a região do tubo de vôo.

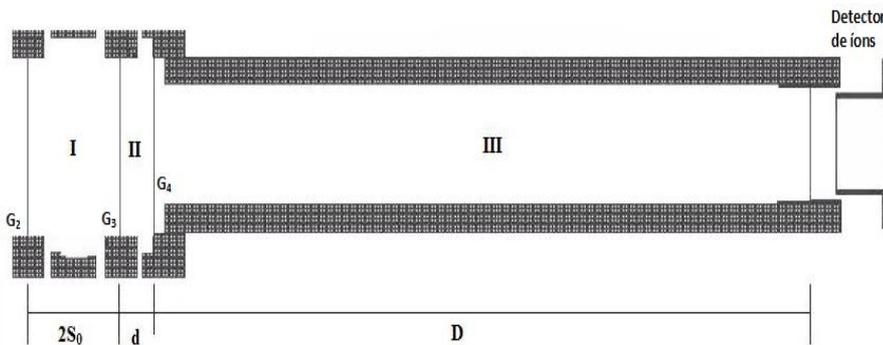


Figura 4.5: Esquema das regiões que os íons percorrem, no espectrômetro. Figura retirada da Ref. [27]

O tempo de vôo dos íons é diferente do tempo de detecção. O tempo de vôo é o tempo que os íons gastam para atravessar as três regiões do espectrômetro. O tempo de detecção é a diferença entre o tempo de vôo dos íons e o tempo de vôo dos elétrons para chegar no seu detector. Abaixo, segue o cálculo do tempo de vôo dos íons.

A força que atua em um fragmento carregado submetido a um campo elétrico \mathbf{E} é dada por

$$\mathbf{F} = q\mathbf{E} \quad (4.35)$$

onde q é a carga do fragmento. Sendo m a massa do íon, de acordo com a segunda lei de Newton, temos

$$\frac{d^2\mathbf{x}}{dt^2} = \frac{q\mathbf{E}}{m} \quad (4.36)$$

onde \mathbf{x} é o vetor posição da partícula carregada. Considerando que o vetor campo elétrico e o vetor posição são paralelos e possuem a mesma direção que o versor $\hat{\mathbf{x}}$, podemos resolver

a equação do movimento (4.36) para o tempo, encontrando

$$t = \frac{-v_0 \pm \sqrt{v_0^2 + \frac{2qE}{m}(x - x_0)}}{\frac{qE}{m}} \quad (4.37)$$

onde v_0 é a velocidade inicial do íon ao entrar em determinada região; \mathbf{E} e $x - x_0$ são o campo elétrico e o comprimento de uma dada região; q e m são a massa e a carga do íon. Os sinais mais e menos indicam o sentido das velocidades iniciais dos íons. O sinal mais indica que a velocidade está no mesmo sentido do campo elétrico, e o sinal menos indica a velocidade no sentido oposto. Consideraremos apenas o sinal positivo.

Considerando as três regiões do espectrômetro, o tempo total que os íons gastam para atingir o detector é dado por

$$t = t_I + t_{II} + t_{III} \quad (4.38)$$

onde t_I , t_{II} e t_{III} são, respectivamente, o tempo gasto pelos íons para atravessar metade da região I e as regiões II e III . O tempo t_I é obtido diretamente da Eq. (4.37), ou seja,

$$t_I = \frac{-v_{0I} + \sqrt{v_{0I}^2 + \frac{2q}{m}E_I S_0}}{\frac{qE_I}{m}} \quad (4.39)$$

sendo v_{0I} a velocidade que o íon adquire logo após a sua formação e S_0 a distância percorrida pelo íon nesta região.

Antes de usar a Eq. (4.37) para obter o tempo que o íon leva para atravessar a região II, é necessário calcular v_{0II} , a velocidade com que o íon chega nessa região. A velocidade do íon ao entrar na região II pode ser obtida considerando a conservação da energia da seguinte forma

$$\frac{1}{2}mv_{0II}^2 = \frac{1}{2}mv_{0I}^2 + qE_I S_0 \quad (4.40)$$

O termo $qE_I S_0$ corresponde à variação da energia do íon causada pela interação com o campo elétrico. A velocidade procurada é dada, então, por

$$v_{0II} = \sqrt{v_{0I}^2 + \frac{2q}{m}E_I S_0} \quad (4.41)$$

Substituindo a Eq. (4.41) na Eq. (4.37), obtemos o tempo de voo na região II

$$t_{II} = \frac{\sqrt{v_{0I}^2 + \frac{2q}{m}(E_I S_0 + E_{II}d)} - \sqrt{v_{0I}^2 + \frac{2q}{m}E_I S_0}}{\frac{qE_{II}}{m}} \quad (4.42)$$

onde d é a distância percorrida pelo íon nessa região.

Como a região III é livre de campo elétrico, o tempo de vôo do íon é dado por

$$t_{III} = \frac{D}{v_{0III}} \quad (4.43)$$

onde D é o comprimento do tubo de vôo, e v_{0III} é a velocidade com que o íon chega nessa região, obtida pela conservação da energia, como se segue

$$v_{0III} = \sqrt{v_{0I}^2 + \frac{2q}{m}(E_I S_0 + E_{II}d)} \quad (4.44)$$

Substituindo a Eq. (4.44) na Eq. (4.43), encontramos

$$t_{III} = \frac{D}{\sqrt{v_{0I}^2 + \frac{2q}{m}(E_I S_0 + E_{II}d)}} \quad (4.45)$$

O tempo total de vôo do íon é dado por

$$t = \frac{\sqrt{v_{0I}^2 + \frac{2q}{m}E_I S_0} - v_{0I}}{\frac{qE_I}{m}} + \frac{\sqrt{v_{0I}^2 + \frac{2q}{m}(E_I S_0 + E_{II}d)} - \sqrt{v_{0I}^2 + \frac{2q}{m}E_I S_0}}{\frac{qE_{II}}{m}} + \frac{D}{\sqrt{v_{0I}^2 + \frac{2q}{m}(E_I S_0 + E_{II}d)}} \quad (4.46)$$

Os íons mais leves chegam ao detector antes dos íons mais pesados. Além da massa, o tempo de vôo depende da posição em que o íon é formado e de sua velocidade inicial. Diferentes locais de formação e uma distribuição de velocidades iniciais fazem com que íons que possuem a mesma razão massa/carga tenham pequenas diferenças nos tempos de vôo. Se todos os íons produzidos fossem formados no mesmo plano, paralelo às grades de extração e com velocidades iniciais iguais, os tempos de vôo seriam exatamente os mesmos para íons com mesma razão massa/carga. Para uma melhor análise da relação entre o tempo de vôo e a razão massa/carga, iremos considerar a aproximação de que todos os íons possuem velocidade inicial igual a zero e que são formados no mesmo local, de modo que todos percorrem a mesma

distância. O novo tempo de vôo é dado por

$$t = \frac{\sqrt{\frac{2q}{m} E_I S_0}}{\frac{qE_I}{m}} + \frac{\sqrt{\frac{2q}{m} (E_I S_0 + E_{II} d)} - \sqrt{\frac{2q}{m} E_I S_0}}{\frac{qE_{II}}{m}} + \frac{D}{\sqrt{\frac{2q}{m} (E_I S_0 + E_{II} d)}} \quad (4.47)$$

A Eq. (4.47) pode ser reescrita como

$$t = \alpha \sqrt{\frac{m}{q}} \quad (4.48)$$

α é dado por

$$\alpha = \sqrt{\frac{2S_0}{E_I}} + \frac{\sqrt{2(E_I S_0 + E_{II} d)} - \sqrt{E_I S_0}}{E_{II}} + \frac{D}{\sqrt{2(E_I S_0 + E_{II} d)}} \quad (4.49)$$

Por outro lado, o tempo de detecção dos íons é dado por

$$t_{det} = \alpha \sqrt{\frac{m}{q}} - \beta \quad (4.50)$$

onde β é o tempo de vôo dos elétrons, encontrado da mesma maneira que o tempo de vôo dos íons, também dividido em 3 regiões. A primeira região é a de extração, as outras duas regiões são de aceleração. As equações que representam o tempo de vôo dos elétrons nas duas primeiras regiões são idênticas às dos íons, basta substituir a massa, a carga, os campos elétricos e as distâncias que os íons atravessam pelos correspondentes parâmetros do elétron. Diferentemente dos íons, a terceira região que os elétrons percorrem também está submetida a um campo elétrico. Dessa forma, o tempo de vôo dos elétrons será dado por:

$$\begin{aligned} \beta = & \frac{\sqrt{2\frac{e}{m_e} E_I S_0}}{\frac{e}{m_e} E_I} + \frac{\sqrt{2\frac{e}{m_e} (E_I S_0 + E_2 d_2)} - \sqrt{2\frac{e}{m_e} E_I S_0}}{\frac{e}{m_e} E_2} \\ & + \frac{\sqrt{2\frac{e}{m_e} (E_I S_0 + E_2 d_2 + E_3 d_3)} - \sqrt{2\frac{e}{m_e} (E_I S_0 + E_2 d_2)}}{\frac{e}{m_e} E_3} \end{aligned} \quad (4.51)$$

Como o tempo de vôo dos elétrons é muito menor que o tempo de vôo dos íons, costumamos chamar o tempo de detecção de tempo de vôo, apesar de ser usado o tempo de detecção na Eq. (4.50). Por vício de linguagem, continuaremos chamando de tempo de vôo.

A Eq. (4.50) relaciona o tempo de vôo dos íons com a razão massa/carga. Usando esta equação, é possível obter espectros de massa a partir de espectros de tempo de vôo

de duas maneiras diferentes. Uma delas utiliza a própria amostra que está sendo estudada. Conhecendo-se a razão massa/carga de dois fragmentos, ou seja, de dois picos existentes no espectro de tempo, é possível obter os parâmetros α e β , com estes parâmetros, determina-se a razão massa/carga de todos os picos desconhecidos. A outra maneira é ionizar um gás nobre, que gera íons cuja a razão massa/carga é conhecida. Basta, então, determinar os tempos de voo dos fragmentos gerados e, a partir deles, obter os coeficientes a serem utilizados para encontrar o espectro de massa da amostra de interesse.

4.5 Os Espectros

Os espectros são representações bidimensionais das intensidades dos sinais coletados em função de alguma grandeza. Neste trabalho, obtemos cinco tipos de espectros, usando a técnica PEPICO ou via contagem direta dos íons produzidos. O espectro obtido pela contagem direta dos íons é o Espectro de Produção Total de Íons. Já o espectro de tempo de voo é obtido usando a técnica PEPICO. Os outros três espectros são obtidos direta ou indiretamente, a partir dos espectros de tempo de voo. Detalhes dos espectros apresentados nesta seção serão vistos no Capítulo 6.

Durante a coleta dos íons em coincidência com os elétrons e posterior tratamento de dados, usamos o software Igor Pro 4.5. Para a coleta dos íons sem discriminação pela razão massa/carga, independentes dos fotoelétrons, medimos uma corrente iônica que chega a um detector, utilizando o software MCDWin.

4.5.1 Produção Total de Íons

Nas seções anteriores, referimo-nos apenas às técnicas de obtenção de espectros em que os íons são coletados em coincidência com os elétrons. No entanto, outra técnica é utilizada para obter o espectro de produção total de íons (TIY)⁶. Para obter este espectro, fazemos uma varredura na energia dos fótons que colidem com a amostra e coletamos a quantidade total de íons produzido, sem discriminá-los pela suas razões massa/carga. Os íons gerados são coletados através da medida da corrente iônica que chega a um detector. Na ordenada do espectro, dispomos a intensidade dos íons produzidos, e, na abscissa, dispomos a energia dos fótons incidentes. Em geral, normalizamos o TIY pela corrente no fotodiodo, ou seja, pelo fluxo de fótons que chega na câmara experimental, e pela pressão na mesma.

⁶Do inglês *Total Ion Yield*.

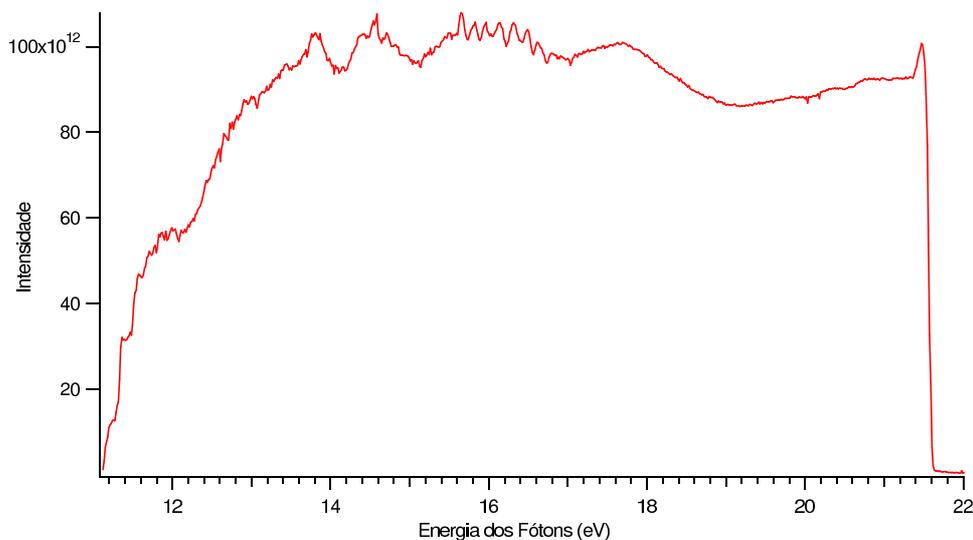


Figura 4.6: Espectro da Produção Total de Íons do ácido fórmico.

Através do TIY, observamos o comportamento conjunto de todos os íons produzidos em uma única curva. Se obtido com boa resolução, é possível observar bandas vibracionais e séries de transição, quando existentes para a energia utilizada. Na Figura 4.6, dispomos o espectro TIY medido.

4.5.2 Espectro de Tempo de Vôo (TOF)

Os espectros obtidos, diretamente, da técnica PEPICO são os espectros de tempo de vôo dos íons. Para cada valor de energia considerado, é produzido um espectro TOF. Como explicado anteriormente, os íons que chegam ao detector são contados e seus respectivos tempos de vôo são armazenados. O espectro representa, então, as intensidades dos íons produzidos em função dos seus tempos de vôo. Cada pico presente nesse espectro representa um tipo de íon produzido. A partir do espectro TOF são construídos dois outros espectros. Um deles é o espectro de massa, obtido a partir da relação (4.50), vista na seção anterior. O outro é o espectro da produção parcial de íons, que será descrito na subseção 4.5.4. Na Figura 4.7, apresentamos o espectro de tempo de vôo do ácido fórmico, para a energia de 14,42 eV.

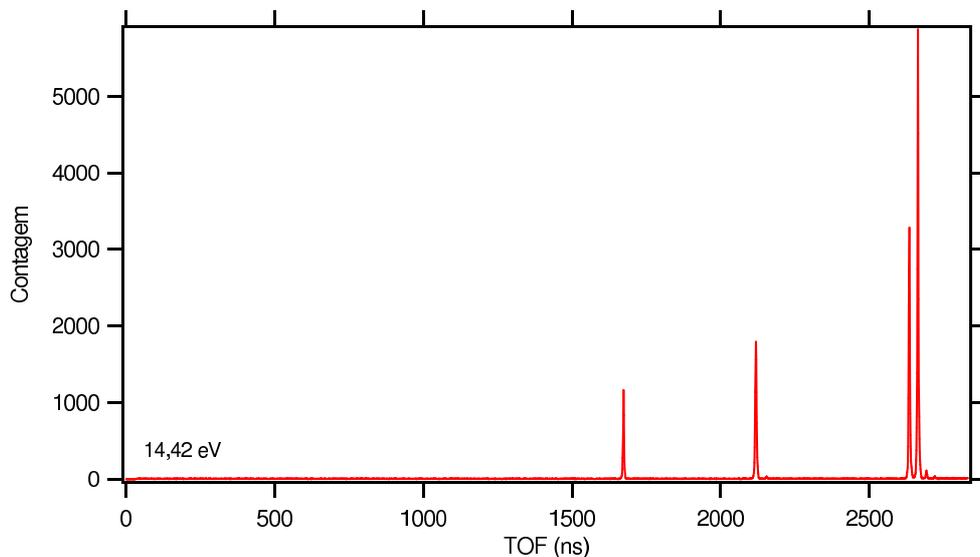


Figura 4.7: Espectro do Tempo de Vôo do ácido fórmico, para energia de 14,42 eV.

4.5.3 Espectro de Massa

O espectro de massa contém as intensidades dos íons formados em função da razão massa/carga, que, por definição, é adimensional [30]. As áreas dos picos, assim como no espectro TOF, representam diretamente a quantidade das espécies iônicas produzidas. Já as distâncias entre os picos, para o caso de íons simplesmente ionizados, representam a variação de massa entre os fragmentos iônicos, medida em unidade de massa atômica.

Em geral, para baixas energias, o pico de maior razão massa/carga é o resultado da detecção da molécula simplesmente ionizada, ou seja, sem sofrer fragmentação. Por isso, o íon da molécula simplesmente ionizada é chamado de íon pai ou íon molecular, e o seu respectivo pico pode ser chamado de pico pai. O pico pai, a depender da molécula e da energia utilizada, pode ser acompanhado por alguns picos de menor razão massa/carga que representam os fragmentos iônicos da molécula. Na Figura 4.8, segue o espectro de massa, não normalizado, correspondente ao espectro TOF da Figura 4.7, ou seja, para a energia de 14,42 eV.

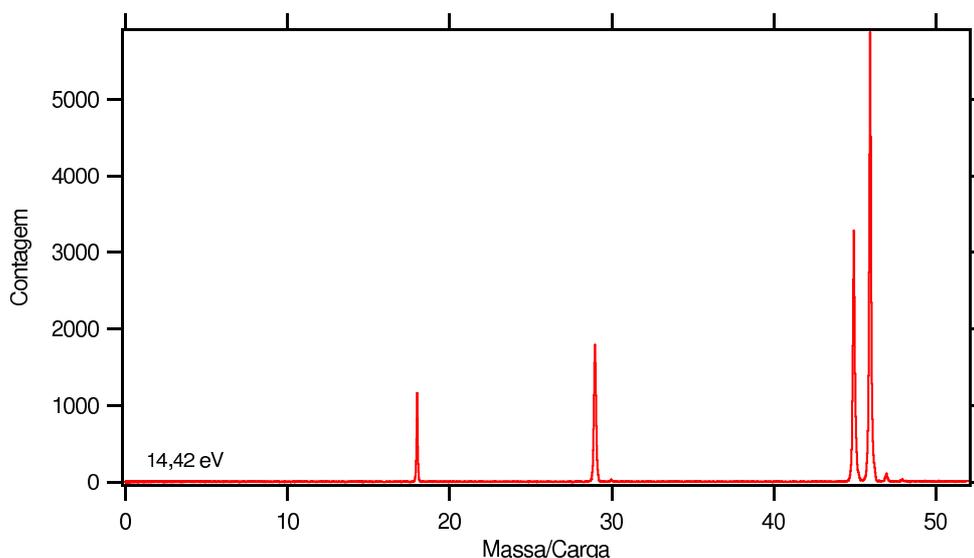


Figura 4.8: Espectro de Massa do Ácido Fórmico, para energia de 14,42 eV.

4.5.4 Produção Parcial de Íons

O espectro da produção parcial de íons (PIY)⁷ é a representação bidimensional da intensidade dos íons produzidos em função da energia do fóton. Como dito anteriormente, o espectro PIY é obtido a partir dos espectros TOF. Dos íons gerados, durante a fotofragmentação molecular, alguns são escolhidos para compor este espectro. As áreas dos picos destes íons, a partir de diversos espectros TOF's, são calculadas. A partir destes valores, obtemos o espectro PIY, que fornece o número de íons coletados em função da energia dos fótons.

Neste espectro, visualizamos a contribuição individual dos fragmentos iônicos gerados e a abertura dos canais de dissociação. Na Figura 4.9, temos um exemplo do espectro PIY, normalizado pela corrente do fotodiodo e pela pressão na câmara.

Como a quantidade de cada fragmento produzido é diferente, a escala de cada curva do espectro PIY é arbitrária e diferente das outras curvas. Assim, não é possível, nesse espectro, fazer uma comparação direta entre as intensidades dos íons produzidos. Para que essa comparação seja possível, obtemos o Espectro da Intensidade Relativa da Produção Parcial de Íons. A construção do espectro das intensidades relativas é feita de maneira simples. Basta obtermos a soma das intensidades de todos os íons produzidos e dividir a curva de cada fragmento por esta soma.

⁷Do inglês *Partial Ion Yield*.

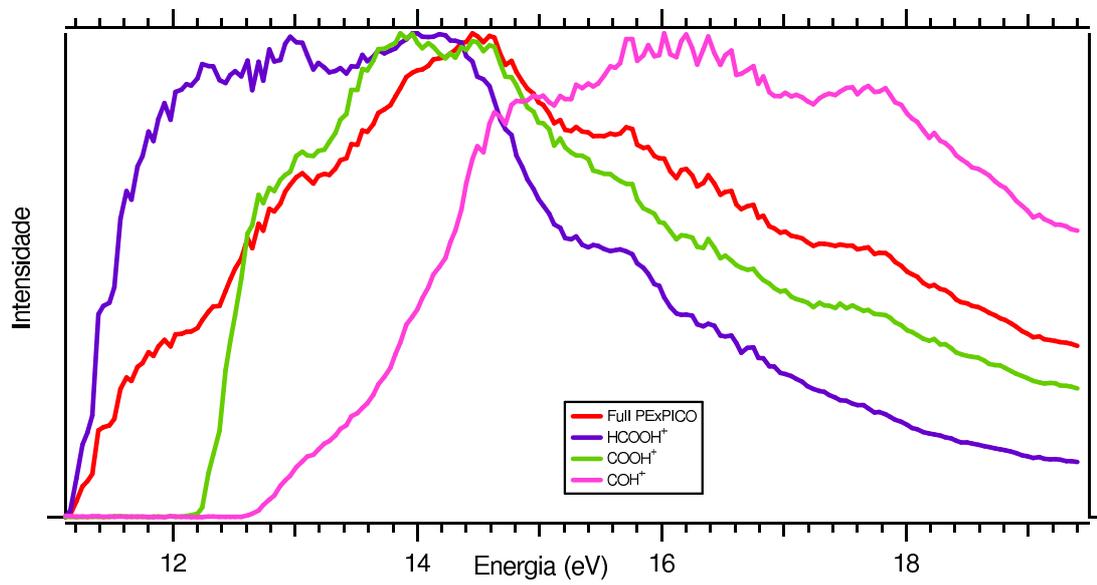


Figura 4.9: Espectro da Produção Parcial de Íons do ácido fórmico, para fótons na região de energia de 11,12 até 19,40 eV.

Capítulo 5

Metodologia Teórica

Como vimos no Capítulo 2, é possível tratar um sistema molecular separando o problema, envolvendo a parte eletrônica, do problema envolvendo a parte nuclear. Mesmo assim, a solução do problema eletrônico é muito complicada, sendo necessário o emprego de aproximações. Uma primeira aproximação é reescrever o problema de N -elétrons em N problemas de um elétron, utilizando, por exemplo, o método Hartree-Fock. Entretanto parte importante da correlação eletrônica é desconsiderada nessa aproximação. Para recuperar a correlação eletrônica, é necessário, então, empregar outros métodos, conhecidos como métodos pós-Hartree-Fock, como, por exemplo, o método de Interação de Configuração (CI) ¹ e a teoria de perturbação de Moller-Plesset [31].

Nestas metodologias, denominadas de métodos de primeiros princípios (*ab initio*), são feitas aproximações que tornam possível encontrar as funções de onda do sistema, que dependem das coordenadas dos N elétrons, ou seja, $3N$ variáveis e as respectivas energias, resolvendo-se a equação de Schrödinger. A partir das funções de onda, os valores esperados das observáveis de interesse são determinados.

Um procedimento alternativo às metodologias *ab initio* que tem tido grande sucesso no estudo de problemas eletrônicos é a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) ² [32, 33, 34]. A DFT é um método aproximativo que utiliza a função densidade eletrônica, quantidade dependente de apenas três variáveis e que descreve a distribuição de cargas de uma molécula, ao invés de utilizar a função de onda, para estudar as propriedades dos sistemas moleculares. A grande vantagem de utilizar a DFT é devido ao seu menor custo computacional quando comparado com métodos *ab initio*. O tempo e a memória computacionais gastos durante a

¹Do inglês *Configuration Interaction*

²Do inglês *Density Functional Theory*.

realização deste tipo de cálculo é muito menor quando comparados com os métodos tradicionais já citados, com uma razoável descrição do problema eletrônico. Isso faz com que seja possível estudar sistemas moleculares com centenas ou milhares de elétrons, que seriam computacionalmente impossíveis de serem estudados usando métodos de primeiros princípios que incluem correlação eletrônica.

Uma limitação do método DFT é que ele, formalmente, prediz somente propriedades do estado fundamental eletrônico e em situações independentes do tempo. Para o estudo de estados eletrônicos excitados, algumas técnicas alternativas aparecem no contexto do DFT [35]. O procedimento com maior sucesso, e também conceitualmente exato, é o formalismo da Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TDDFT)³. A TDDFT pode ser empregada, por exemplo, para o estudo da interação do sistema eletrônico com um campo eletromagnético oscilante, além da determinação dos estados eletrônicos excitados.

Neste capítulo, apresentamos inicialmente a Teoria do Funcional da Densidade e descrevemos brevemente os tipos de funcionais. Em seguida, apresentamos a Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo e descrevemos o tratamento dos estados excitados. Finalizamos o capítulo apresentando as bases atômicas, dando atenção especial para a base utilizada neste trabalho.

5.1 Teoria do Funcional da Densidade

Como vimos no Capítulo 2, o Hamiltoniano eletrônico de um sistema de N elétrons, movendo-se em um campo de M cargas positivas, é dado segundo a Eq. (2.12). Assim, a equação de Schrödinger eletrônica é

$$\left[\sum_{j=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_j^2 - \sum_{j=1}^N v(\mathbf{r}_j) + \sum_{j=1}^N \sum_{j>k}^N \frac{e^2}{r_{jk}} \right] \chi^{ele}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \mathcal{E}^{ele}(\mathbf{R}) \chi^{ele}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (5.1)$$

onde denominamos de $\sum_{j=1}^N v(\mathbf{r}_j)$ a interação elétron-núcleo, ou potencial externo, $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$, as coordenadas de todos os elétrons, e $\mathbf{R} = (\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M)$, as coordenadas de todos os núcleos. É o potencial externo que determina o Hamiltoniano de um sistema de N elétrons, uma vez que este define a configuração nuclear da molécula. Resolvendo-se a Eq. (5.1), encontramos a função de onda e a respectiva energia eletrônica do estado fundamental. O conhecimento da função de onda eletrônica $\chi^{ele}(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ determina todas as

³Do inglês *Time-Dependent Density Functional Theory*

propriedades eletrônicas do sistema molecular.

A densidade eletrônica a um elétron de um sistema de N elétrons é definida em termos da função de onda eletrônica como sendo

$$\rho(\mathbf{r}_1) = N \int d^3r_2 \dots \int d^3r_N \chi^{ele*}(\mathbf{r}) \chi^{ele}(\mathbf{r}) \quad (5.2)$$

que representa a probabilidade de distribuição espacial de um sistema de N elétrons no estado fundamental. Essa função depende apenas de três coordenadas e, quando integrada, determina o número de elétrons: $\int \rho(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 = N$. É possível utilizar a densidade eletrônica como variável básica no estudo do problema eletrônico, pois a função de onda e as propriedades de um estado do sistema são funcionais da densidade eletrônica, como estabelecido pelos teoremas de Hohenberg e Kohn [36], que são a base do método DFT.

5.1.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

O primeiro teorema de Hohenberg-Kohn estabelece que o potencial externo $v(\mathbf{r}_1)$ sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r}_1)$. Segundo este teorema, ao invés de utilizar o potencial externo e o número de elétrons para encontrar as propriedades do sistema é possível utilizar a densidade eletrônica. Como $\rho(\mathbf{r}_1)$ determina o número de elétrons e o potencial externo, $v(\mathbf{r}_1)$, segue que a densidade também determina a função de onda do estado fundamental e assim todas as propriedades eletrônicas do sistema.

A prova [34] deste teorema é simples, basta considerar um sistema descrito pelos Hamiltonianos eletrônicos \mathbf{H} e \mathbf{H}' que diferem entre si pelos potenciais externos, dados respectivamente por $v(\mathbf{r}_1)$ e $v'(\mathbf{r}_1)$. Os estados fundamentais destes sistemas são representados por $\chi^{ele}(\mathbf{r})$ e $\chi^{ele'}(\mathbf{r})$, respectivamente. Se considerarmos que os dois potenciais levam a mesma densidade eletrônica do estado fundamental, usando o teorema variacional, podemos escrever

$$E_0 = \langle \chi^{ele} | \mathbf{H} | \chi^{ele} \rangle < \langle \chi^{ele'} | \mathbf{H} | \chi^{ele'} \rangle \quad (5.3)$$

somando e subtraindo o lado direito desta equação por $\langle \chi^{ele'} | \mathbf{H}' | \chi^{ele'} \rangle$, obtemos

$$\begin{aligned} E_0 &< E'_0 + \langle \chi^{ele'} | \mathbf{H} - \mathbf{H}' | \chi^{ele'} \rangle \\ &< E'_0 + \int \rho(\mathbf{r}_1) [v(\mathbf{r}_1) - v'(\mathbf{r}_1)] d\mathbf{r}_1 \end{aligned} \quad (5.4)$$

De maneira análoga encontramos que

$$E'_0 < E_0 - \int \rho(\mathbf{r})[v(\mathbf{r}_1) - v'(\mathbf{r}_1)]d\mathbf{r}_1 \quad (5.5)$$

Somando as Eqs. (5.4) e (5.5), obtemos

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0 \quad (5.6)$$

que é uma contradição; logo, a hipótese adotada não é válida, e não podemos ter dois funcionais $v(\mathbf{r}_1)$ dando a mesma densidade eletrônica de seus respectivos estados fundamentais. Assim $\rho(\mathbf{r}_1)$ determina N e $v(\mathbf{r}_1)$ unicamente e, conseqüentemente, determina também todas as propriedades do estado fundamental. Podemos, então, escrever o funcional energia como

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T[\rho] + U[\rho] + V[\rho] \\ &= F[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}_1)v(\mathbf{r}_1)d\mathbf{r}_1 \end{aligned} \quad (5.7)$$

onde os funcionais $T[\rho]$, $U[\rho]$ e $V[\rho]$ são definidos respectivamente como os valores esperados dos operadores energia cinética eletrônica, interação elétron-elétron e interação elétron-núcleo. Fizemos que

$$\begin{aligned} F[\rho] &= T[\rho] + U[\rho] \\ V[\rho] &= \int \rho(\mathbf{r}_1)v(\mathbf{r}_1)d\mathbf{r}_1 \end{aligned} \quad (5.8)$$

sendo $F[\rho]$ conhecido como funcional universal, uma vez que este operador é definido independente de $v(\mathbf{r}_1)$, ou seja, é o mesmo para sistemas coulombianos não relativísticos.

O segundo teorema de Hohenberg-Kohn estabelece que a energia do estado fundamental $E_0[\rho]$ é mínima para a densidade $\rho(\mathbf{r}_1)$ exata, ou seja, considerando uma densidade tentativa, ρ' , a seguinte propriedade variacional é obedecida

$$E_0 \leq E[\rho'] = T[\rho'] + U[\rho'] + V[\rho'] \quad (5.9)$$

A igualdade só será encontrada quando $\rho' = \rho_0$, sendo ρ_0 a densidade exata do estado fundamental. Segundo esta equação, a energia do estado fundamental é um funcional da densidade eletrônica, cujo valor mínimo é obtido quando a densidade eletrônica do estado

fundamental é utilizada.

A função densidade do estado fundamental, de acordo com o princípio variacional, é encontrada através da minimização do funcional energia dado pela Eq. (5.7). Um procedimento para realizar a minimização é apresentado a seguir.

5.1.2 Equações de Kohn-Sham

Um método para encontrar a densidade eletrônica e a energia do estado fundamental de um sistema sem ter que minimizar o funcional (5.7), que é um problema extremamente difícil, foi proposto por Kohn e Sham [37].

Neste método é feita uma aproximação indireta para o funcional energia cinética, $T[\rho]$, calculada como a soma de um funcional que representa a energia cinética de partículas não interagentes $T_s[\rho]$, e outro que representa a energia restante, $T_c[\rho]$ (os subscritos s e c significam simples partícula e correlação), ou seja,

$$T[\rho] = T_s[\rho] + T_c[\rho] \quad (5.10)$$

$T_s[\rho]$ não é escrito exatamente como um funcional da densidade, mas é facilmente expresso em termos de orbitais simples a uma partícula $\phi_i(\mathbf{r}_1)$ de sistemas não interagentes com densidade $\rho(\mathbf{r}_1)$ como

$$T_s[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^N \int \phi_i^*(\mathbf{r}_1) \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}_1) \quad (5.11)$$

pois, para partículas não interagentes, a energia cinética total é simplesmente a soma das energias cinética individuais. Como todos os ϕ_i são funcionais da densidade eletrônica, a energia cinética de um sistema de partículas não interagentes é um funcional implícito da densidade, ou seja, $T_s[\rho] = T_s[\{\phi_i[\rho]\}]$ depende diretamente do conjunto de todos os orbitais ocupados ϕ_i e indiretamente da densidade eletrônica. A densidade eletrônica de um sistema de N partículas não interagentes é dado por

$$\rho(\mathbf{r}_1) = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(\mathbf{r}_1) \phi_i(\mathbf{r}_1) \quad (5.12)$$

A grande idéia de Kohn e Sham foi criar um sistema de referência em que a componente $T_s[\rho]$ da energia cinética fosse a energia cinética exata deste sistema e não apenas uma

componente. Para isso, reescrevemos o funcional universal [Eq. (5.8)]

$$F[\rho] = T_s[\rho] + U_H[\rho] + E_{ex}[\rho] \quad (5.13)$$

onde $U_H[\rho]$ é a energia eletrostática clássica, conhecida como energia de Hartree, e $E_{ex}[\rho]$ é o funcional energia de troca correlação dado por

$$E_{ex}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + U[\rho] - U_H[\rho] \quad (5.14)$$

Este último termo contém a diferença entre as energias cinéticas dos sistemas de partículas interagentes e não interagentes $T[\rho]$ e $T_s[\rho]$ e a parte não clássica da interação entre elétrons. Substituindo a Eq. (5.13) na Eq. (5.7), reescrevemos o funcional energia na seguinte forma

$$E[\rho] = T_s[\{\phi_i[\rho]\}] + U_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}_1)v(\mathbf{r}_1)d^3r_1 \quad (5.15)$$

Esta equação é conceitualmente exata, mas o funcional de troca-correlação $E_{xc}[\rho]$ não é conhecido.

Como vimos, $T_s[\rho]$ é funcional dos orbitais a uma partícula, logo, não podemos minimizar diretamente o funcional energia, Eq. (5.15), em relação a densidade eletrônica. Em geral, emprega-se um esquema sugerido por Kohn e Sham para realizar esta minimização de uma forma indireta. Para isto escrevemos a minimização do funcional energia como

$$\begin{aligned} \frac{\delta E}{\delta \rho} &= \frac{\delta T_s}{\delta \rho} + \frac{\delta U_H}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} + \frac{\delta V}{\delta \rho} = 0 \\ &= \frac{\delta T_s}{\delta \rho} + v_H(\mathbf{r}_1) + v_{xc}(\mathbf{r}_1) + v(\mathbf{r}_1) = 0 \end{aligned} \quad (5.16)$$

onde $\frac{\delta V}{\delta \rho} = v(\mathbf{r}_1)$ é o potencial externo no qual os elétrons estão se movendo, $\frac{\delta U_H}{\delta \rho} = v_H(\mathbf{r}_1)$ é o potencial de Hartree e o termo $\frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}$ é um funcional não conhecido, mas é muito menor do que os termos conhecidos. Assim, podemos esperar que aproximações razoavelmente simples para $E_{xc}[\rho] = v_{xc}(\mathbf{r}_1)$ forneçam bons resultados para a energia eletrônica do estado fundamental.

Para encontrar $\frac{\delta T_s}{\delta \rho}$ consideramos o seguinte funcional energia de um sistema de partículas

não interagentes movendo-se em um potencial externo, $v_s(\mathbf{r}_1)$,

$$E[\rho_s] = T_s[\{\phi_i[\rho_s]\}] + \int \rho_s(\mathbf{r}_1)v_s(\mathbf{r}_1)d^3r_1 \quad (5.17)$$

Minimizando este funcional, obtemos

$$\frac{\delta E}{\delta \rho_s} = \frac{\delta T_s}{\delta \rho_s} + v_s(\mathbf{r}_1) \quad (5.18)$$

Comparando a Eq. (5.18) com a Eq. (5.16), vemos que ambas minimizações tem a mesma solução, $\rho_s(\mathbf{r}_1) \equiv \rho(\mathbf{r}_1)$, se v_s for escolhido como

$$v_s(\mathbf{r}_1) = v(\mathbf{r}_1) + v_H(\mathbf{r}_1) + v_{xc}(\mathbf{r}_1) \quad (5.19)$$

Conseqüentemente, podemos calcular a densidade de um sistema interagente de muitos corpos, no potencial $v(\mathbf{r}_1)$, através da resolução das equações de um sistema não interagente, no potencial $v_s(\mathbf{r}_1)$. A equação de Schrödinger deste sistema auxiliar é

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + v_s(\mathbf{r}_1) \right] \phi_i(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}_1) \quad (5.20)$$

Esta equação fornece os orbitais que reproduzem a densidade $\rho(\mathbf{r}_1)$ do sistema original, ou seja,

$$\rho(\mathbf{r}_1) \equiv \rho_s(\mathbf{r}_1) = \sum_i^N |\phi_i(\mathbf{r}_1)|^2 \quad (5.21)$$

As Eqs. (5.19), (5.20) e (5.21) são as chamadas equações de Kohn-Sham, que substituem o problema de minimizar a energia $E[\rho]$ pelo problema de resolver uma equação de Schrödinger de um sistema não interagente.

A resolução das equações de KS é um problema não linear, uma vez que v_H e v_{xc} dependem de ϕ_i , e este último depende de v_s . Uma maneira geral de resolver este problema é através do método auto-consistente. Atribuímos um valor inicial para a densidade eletrônica, usando este valor calculamos o potencial $v_s(\mathbf{r}_1)$, resolvemos a equação diferencial para $\phi_i(\mathbf{r}_1)$. Com os valores de $\phi_i(\mathbf{r}_1)$ obtemos uma nova densidade e reiniciamos este processo até que seja obtida uma convergência. Uma vez obtida a convergência, usamos a densidade eletrônica para determinar a energia total do sistema [34] em função dos autovalores de energia do

sistema não interagente, ou seja

$$E_0 = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{e^2}{2} \int \int \frac{\rho_0(\mathbf{r}_1)\rho_0(\mathbf{r}'_1)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_1|} d^3r'_1 d^3r_1 - \int v_{xc}(\mathbf{r}_1)\rho_0(\mathbf{r}_1)d^3r_1 + E_{xc}[\rho_0] \quad (5.22)$$

Com esta equação, fica claro que a energia total, E_0 , não é simplesmente a soma de todos os autovalores de energia do sistema de partículas não-interagentes, ε_i . Estes são objetos artificiais, sem significado físico ⁴, ou seja, eles são os autovalores de uma equação auxiliar de Schrödinger de um sistema não interagente cujos orbitais produzem uma densidade correta. Apenas estas densidades possuem um significado físico nas equações de KS.

5.1.3 Funcionais

A acurácia dos resultados obtidos pelo método DFT depende do funcional de troca-correlação utilizado. Existe na literatura várias técnicas para aproximação deste funcional. Faremos uma breve descrição das características dos funcionais dos tipos locais e semilocais.

Funcional Local

Antes do tratamento proposto por Kohn e Sham, Thomas e Fermi desenvolveram de maneira independente uma aproximação para o funcional energia cinética conhecida como aproximação de Thomas-Fermi [34]. Para o funcional energia cinética, esta aproximação é uma técnica muito inferior ao tratamento proposto por Kohn-Sham em termos dos orbitais a uma partícula. No entanto, a aproximação de Thomas-Fermi, ou densidade local (LDA) ⁵, é um tratamento bastante útil para determinar o funcional de troca-correlação.

Na aproximação de Thomas-Fermi, um sistema real, inhomogêneo, com densidade $\rho(\mathbf{r}_1)$ e potencial $v(\mathbf{r}_1)$ pode ser dividido em vários subsistemas homogêneos não interagentes, sendo que cada um destes possui densidade e potencial externo aproximadamente constantes. A contribuição de cada subsistema para o sistema real é feita considerando subsistemas homogêneos infinitesimais e somando a contribuição de cada um. Nesta aproximação, o

⁴Apenas o autovalor de energia do estado ocupado de maior energia tem um significado físico. Rigorosamente pode-se mostrar que este autovalor é igual ao negativo da primeira energia de ionização do sistema de muitos corpos, ou seja, $\varepsilon_i^{max} = -I$ [33]).

⁵Do inglês *Local Density Approximation*

termo de troca-correlação é dado por

$$E_{xc}[\rho] \approx E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}_1) \{e_x^{hom}[\rho(\mathbf{r}_1)] + e_c^{hom}[\rho(\mathbf{r}_1)]\} d^3\mathbf{r}_1 \quad (5.23)$$

onde e_x^{hom} é a energia de troca por elétron de um gás eletrônico homogêneo, um termo simples e conhecido para o gás homogêneo, e e_c^{hom} é a energia de correlação por elétron do gás de elétrons homogêneo, termo não determinado exatamente. A determinação de expressões aproximadas da energia de correlação podem ser obtidas, por exemplo, através de cálculos do Monte Carlo Quântico para um gás de elétrons homogêneo e interagente.

Funcional Semilocal

Os funcionais semilocais podem ser vistos como um aprimoramento dos funcionais locais. Na tentativa de obter resultados melhores em relação aos funcionais LDA, os funcionais semilocais levam em consideração a taxa de variação da densidade eletrônica em relação ao espaço. Desta maneira, a aproximação do funcional de troca-correlação foi inicialmente descrita como uma expansão da densidade em gradientes em série de potências. Esse tipo de funcional foi chamado de Aproximação de Expansão do Gradiente (GEA)⁶. A expansão da densidade eletrônica foi feita posteriormente de uma forma mais geral através de uma expansão generalizada dos gradientes (GGA)⁷, utilizando funções gerais de $\rho(\mathbf{r})$ e $\nabla\rho(\mathbf{r})$. Os funcionais de troca-correlação, dentro desta aproximação, possuem a seguinte forma

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) d^3r \quad (5.24)$$

Existem vários funcionais do tipo GGA, que diferem entre si na escolha da função $f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}))$. Estes funcionais podem ser obtidos ajustando alguns parâmetros a dados experimentais de moléculas testes selecionadas.

Alguns funcionais semilocais são do tipo híbrido, pois uma parte da energia de troca é obtida pelo método Hartree-Fock. Este tipo de funcional foi proposto por Becke em 1993 [38]. Os funcionais híbridos são construídos como uma combinação linear do funcional de troca obtido pelo método Hartree-Fock e com outros funcionais da densidade de troca-correlação. Este procedimento implica na adoção de parâmetros para cada termo que são especificados através do ajuste do funcional para valores obtidos experimentalmente.

⁶Do inglês, *Gradient Expansion Approximation*

⁷Do inglês, *Generalized Gradient Approximation*

Usamos, no presente trabalho, um funcional GGA híbrido denominado B3LYP, que é uma combinação do GGA LYP para correlação com os 3 parâmetros de Becke de funcional híbrido para troca [38].

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_{xc}^{LDA} + a_0(E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + a_x(E_x^{GGA} - E_x^{LDA}) + a_c(E_c^{GGA} - E_c^{LDA}) \quad (5.25)$$

onde $a_0 = 0,20$, $a_x = 0,72$, $a_c = 0,81$ são os três parâmetros determinados empiricamente, E_x^{GGA} e E_c^{GGA} são aproximação generalizadas do gradiente a troca do funcional Becke 88 e o funcional de correlação de Lee, Yang e Parr; E_c^{LDA} é a aproximação para o funcional correlação de densidade local VWN.

Apresentamos o formalismo da DFT para um sistema de muitos elétrons submetidos a um potencial externo $v(\mathbf{r}_1)$ gerado pelos núcleos do sistema. Usamos como variável básica deste formalismo a densidade de carga eletrônica. Se o sistema de elétrons for submetido, por exemplo, a um campo magnético apenas a densidade eletrônica não é suficiente para descrever as propriedades do sistema.

Como o campo magnético acopla com os spins dos elétrons, é necessário considerar as densidades de spin *up* $\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}_1)$ e *down* $\rho_{\downarrow}(\mathbf{r}_1)$ para descrever o sistema. Assim, a densidade eletrônica total deve levar em consideração a densidade de spin.

$$\rho(\mathbf{r}_1) = \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}_1) + \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}_1) \quad (5.26)$$

O formalismo da DFT que considera os spins eletrônicos é chamado Teoria do Funcional da Densidade de Spin (SDFT) ⁸. Quando o formalismo da SDFT é utilizado o funcional de troca-correlação também é dependente do spin.

5.2 Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo

O formalismo da Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo pode ser usado para tratar sistemas multieletrônicos sujeitos a uma perturbação dependente do tempo como, por exemplo, um campo elétrico, ou na determinação de estados excitados. De maneira análoga ao DFT, definimos um sistema fictício de elétrons não interagentes, porém movendo-

⁸Do inglês *Spin Density Functional Theory*.

se em um potencial efetivo dependente do tempo, cuja densidade é a mesma do sistema real, interagente. Este potencial efetivo é conhecido como potencial de Kohn-Sham dependente do tempo.

A densidade eletrônica dependente do tempo é dada por

$$\rho(\mathbf{r}_1, t) = N \int d^3r_2 \dots \int d^3r_N |\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t)|^2 \quad (5.27)$$

sendo que $\rho(\mathbf{r}_1, t)d^3r_1$ fornece a probabilidade de encontrar um elétron na região d^3r_1 em torno de \mathbf{r}_1 no tempo t . A densidade (5.27) é também normalizada para o número de elétrons, ou seja

$$\int d^3r_1 \rho(\mathbf{r}_1, t) = N \quad (5.28)$$

O Hamiltoniano eletrônico de um sistema não relativístico formado por N elétrons interagindo via repulsão de Coulomb e submetidos a um potencial externo dependente do tempo é dado por

$$\mathbf{H}(t) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{j=1}^N \nabla_j^2 + \sum_{j=1}^N \sum_{j>k}^N \frac{e^2}{r_{jk}} + \sum_{i=1}^N v_{ext}(\mathbf{r}_i, t) \quad (5.29)$$

Os termos deste Hamiltoniano são respectivamente a energia cinética dos elétrons, a repulsão elétron-elétron e o potencial externo. Aqui, consideramos o potencial externo composto pela interação elétron-núcleo e pelo termo perturbativo. Como vimos, é o potencial externo que difere nos diversos sistemas moleculares juntamente com o número de elétrons.

5.2.1 Teorema de Runge-Gross

O análogo do teorema de Hohenberg-Kohn para problemas dependentes do tempo, também chamado de teorema de Runge-Gross [39], prova que existe a correspondência um a um entre o potencial externo dependente do tempo, $v_{ext}(\mathbf{r}_1, t)$, e a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r}, t)$ dependente do tempo do sistema. Este teorema pode ser enunciado [40] como: "Considerando um sistema de N elétrons interagentes não relativísticos sob ação de um potencial externo dependente do tempo, duas densidades diferentes, $\rho(\mathbf{r}_1, t)$ e $\rho'(\mathbf{r}_1, t)$, evoluindo a partir do mesmo estado inicial $\chi^{ele}(\mathbf{r}, t_0)$, e sob influência de dois potenciais externos diferentes, $v(\mathbf{r}_1, t)$ e $v'(\mathbf{r}_1, t)$, são sempre diferentes desde que estes potenciais sejam expandíveis em séries de Taylor em torno de t_0 e que sejam diferentes por mais que uma simples constante dependente apenas do tempo". Ou seja, assim como no DFT, o teorema de Runge-Gross estabelece que o potencial externo (dependente do tempo) pode ser obtido de maneira unívoca a partir

da densidade (dependente do tempo). Com o potencial externo dependente do tempo, a equação de Schrödinger pode ser resolvida e todas as propriedades observáveis do sistema podem ser obtidas. Este teorema é válido para um dado estado inicial, o que significa que o potencial externo é um funcional da densidade e também do estado inicial do sistema. A prova deste teorema pode ser encontrada nas referências [35, 41]

5.2.2 Equações de Kohn-Sham Dependentes do Tempo

Do mesmo modo que na DFT, na TDDFT definimos um sistema auxiliar de elétrons não interagentes movendo-se no potencial efetivo dependente do tempo, $v_s[\rho(\mathbf{r}_1, t)]$, (potencial de Kohn-Sham dependente do tempo) que satisfaz a equação de Schrödinger dependente do tempo.

$$i\hbar \frac{\partial \phi_j(\mathbf{r}_1, t)}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + v_s[\rho](\mathbf{r}_1, t) \right] \phi_j(\mathbf{r}_1, t) \quad (5.30)$$

sendo $\phi_j(\mathbf{r}_1, t)$ os orbitais a uma partícula do sistema de elétrons não interagentes que definem a densidade do sistema original, interagente,

$$\rho(\mathbf{r}_1, t) = \sum_{j=1}^N |\phi_j(\mathbf{r}_1, t)|^2 \quad (5.31)$$

se o potencial de Kohn-Sham é definido como

$$v_s(\mathbf{r}_1, t) = v_{ext}(\mathbf{r}_1, t) + v_H(\mathbf{r}_1, t) + v_{xc}(\mathbf{r}_1, t) \quad (5.32)$$

sendo composto pelo potencial externo $v_{ext}(\mathbf{r}_1, t)$, potencial de Hartree $v_H(\mathbf{r}_1, t)$ e potencial de troca correlação, $v_{xc}(\mathbf{r}_1, t)$.

O potencial externo é conhecido e determinado a partir da função densidade eletrônica. O potencial de Hartree é dado por

$$v_H(\mathbf{r}_1, t) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1, t)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_1|} \quad (5.33)$$

E o potencial de troca correlação dependente do tempo, $v_{xc}(\mathbf{r}_1, t)$, é um funcional da densidade dependente do tempo, da função de onda inicial interagente, $\chi^{ele}(\mathbf{r}, t_0)$, e da função de onda de Kohn-Sham inicial, $\phi(\mathbf{r}_1, t_0)$. Este funcional é mais complexo do que o do caso independente do tempo. O conhecimento dele implica em resolver todos os problemas dependentes do tempo com partículas interagindo via potencial de Coulomb. A expressão exata

para o potencial de troca correlação dependente do tempo é desconhecida, logo é necessário utilizar aproximações para o funcional desconhecido. Quando o campo perturbativo é fraco, como em experimentos espectroscópicos, a teoria da perturbação pode ser empregada. Em vez de precisar conhecer o funcional de troca-correlação dependente do tempo, $v_{xc}[\rho](\mathbf{r}, t)$, precisamos, apenas, conhecer este potencial em torno do estado inicial.

5.2.3 Estados Excitados

Em experimentos envolvendo interação da radiação com a matéria, usualmente o potencial dependente do tempo é pequeno (um campo eletromagnético fraco no sentido apresentado no Capítulo 3). Nesses casos o emprego da teoria de Perturbação pode ser suficiente para determinar o comportamento do sistema. Uma forma de fazer isto é por meio da teoria da resposta linear que considera somente a modificação linear da densidade [35].

Uma forma simples de se perceber isso é considerar que o potencial externo é dado por

$$v_{ext}(\mathbf{r}_1, t) = v^{(0)}(\mathbf{r}_1) + v^{(1)}(\mathbf{r}_1, t) \quad (5.34)$$

onde $v^{(1)}$ é a perturbação no sistema. Essa perturbação induz uma modificação na densidade que pode ser expandida em uma série perturbativa

$$\rho(\mathbf{r}_1, t) = \rho^{(0)}(\mathbf{r}_1) + \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1, t) + \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, t) + \dots \quad (5.35)$$

onde $\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1, t)$ é a componente de $\rho(\mathbf{r}_1, t)$ que depende linearmente de $v^{(1)}(\mathbf{r}_1, t)$, $\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, t)$ depende quadraticamente, e assim por diante. Como a perturbação é fraca, podemos considerar somente o termo linear, que no espaço das frequências fica

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1, \omega) = \int \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) v^{(1)}(\mathbf{r}', \omega) d^3r'_1 \quad (5.36)$$

onde $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ é a função resposta densidade linear do sistema.

A determinação de $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ usando a teoria da perturbação é uma tarefa complicada, de forma que pode usar a TDDFT para simplificar este processo. Neste caso, a modificação linear da densidade pode ser feita dentro do formalismo de Kohn-Sham dependente do tempo,

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}, \omega) = \int \chi_S(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega) v_S^{(1)}(\mathbf{r}', \omega) \quad (5.37)$$

onde $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega)$ é a função resposta densidade-densidade de um sistema de elétrons não interagentes.

A função exata χ contém pólos onde a frequência assume valores iguais à diferença entre as energias dos estados excitados exatos. Assim a determinação desses pólos leva ao conhecimento das energias eletrônicas excitadas do problema em questão. Existem várias formas para resolver esse problema, como pode ser visto nas referências [35, 41, 42, 43, 44] para maiores detalhes. Em particular utilizamos na presente dissertação o procedimento implementado no pacote computacional GAMESS-US [15, 16].

5.3 Base Atômica 6 – 311 + +G(3df, 3pd)

Para resolver as equações de Kohn-Sham (seja dependente ou independente do tempo) é necessário expandir os orbitais Kohn-Sham utilizando um conjunto finito de funções de base. A forma mais comum de um conjunto de funções de base é aquela que emprega funções de base centradas nos átomos do sistema molecular, as bases atômicas [45, 46]. Um conjunto de bases atômicas é uma descrição matemática dos orbitais moleculares de um sistema que são necessários para resolver a equação de Schrödinger. Os orbitais moleculares são formados por combinações lineares de funções normalizadas pertencentes ao conjunto de bases atômicas. As funções que formam o conjunto de bases atômicas podem ser tipo Slater (STO) ou Gaussianas (GTO). Embasado nos orbitais atômicos, obtidos da resolução da equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio ou íons com um elétron, Slater propôs que as funções de base fossem compostas pelo produto dos harmônicos esféricos e de um termo exponencial, da seguinte maneira

$$\phi_1(\alpha, n, l, m, r, \theta, \phi) = Nr^{(n-1)}e^{-\alpha r}Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (5.38)$$

onde r, θ, ϕ são coordenadas esféricas, α é o expoente orbital, N é a constante de normalização, $Y_{l,m}$ é a parte do momento angular, n, l e m são os números quânticos: principal, momento angular e magnético, respectivamente. Nas funções de base tipo gaussiana, a exponencial utilizada é $e^{-\beta r^2}$ ao invés de $e^{-\alpha r}$ dos STO's. A expansão dos orbitais moleculares por funções gaussianas é o procedimento mais utilizado, pois é mais simples calcular integrais usando funções tipo gaussianas do que tipo Slater. Entretanto é necessário que o conjunto de bases atômicas seja formado por um grande número de funções gaussianas para que o seu

comportamento se assemelhe aos orbitais atômicos tipo Slater.

As configurações de bases podem ser classificadas geralmente nos seguintes tipos: (i) Configuração Mínima de Bases, quando o menor número possível de funções é usada para construir a base, apenas uma função de base para cada orbital atômico que descreve o átomo livre; (ii) Configurações de bases tipo Duplo (DZ), Triplo (TZ), Quadruplo (QZ) e Quintupolo Zeta (5Z), este tipo de configuração de base duplica, triplica, quadruplica ou quintuplica o número de funções usado em cada orbital atômico (de caroço e de valência) na configuração mínima de bases; (iii) Como a ligação química ocorre entre os orbitais de valência, os orbitais de caroço não sofrem tanta influência das ligações químicas, não existindo a necessidade de aumentar o número de funções de base que forma estes orbitais. Assim um novo tipo de base em que apenas o número de funções que forma os orbitais de valência é aumentado foi proposta, elas são chamadas de funções de bases divididas na valência, um exemplo é a VDZ (Valência Duplo Zeta), e (iv) Configuração de Base Consistente Correlacionada, tipo de base usada em métodos pós-Hartree-Fock que incluem a correlação eletrônica e camadas de funções (correlacionadas) polarizadas, como exemplo temos cc-pVTZ (Correlacionada Consistentes Valência Triplo Zeta).

A função de base utilizada neste trabalho, $6-311++G(3df,3pd)$, pertence ao conjunto de bases de Pople. Essa base é formada por funções tipos gaussianas contraídas. Uma função de base é dita contraída quando é formada por mais de uma gaussiana primitiva, ou seja, uma função de base tipo gaussiana contraída é formada por uma combinação linear de simples gaussianas que são chamadas gaussianas primitivas. Os orbitais tipo gaussianos contraídos são representados como

$$\chi_j = \sum_i c_{ji} g_i(\alpha, r) \quad (5.39)$$

onde $g_i(\alpha, r)$ representa uma gaussiana. Para um sistema maior, tais grupos são combinados para obter a função correspondente.

$$\psi_i = \sum_j a_{ji} \chi_j = \sum_j a_{ji} \sum_i c_{ji} g_i(\alpha, r) \quad (5.40)$$

As bases obtidas por Pople utilizam mais de uma função para tratar os elétrons na valência. Os orbitais que não estão na camada de valência são representados por uma função de base tipo gaussiana contraída, já os orbitais da camada de valência são compostos por

uma combinação de duas ou mais funções de base tipo gaussianas, sendo elas contraídas e primitivas. Essa expansão de conjunto de bases torna a função total mais acurada e confiável.

O conjunto de base de valência dividida $6 - 311 + +G(3df, 3pd)$ usa 6 primitivas na expansão para o orbital $1s$. Os orbitais de caroço são representados por uma função de base tipo gaussiana contraída formada por 6 primitivas. Os orbitais da camada de valência são formados por uma combinação de 3 funções de base, destas, duas são formadas por uma única primitiva cada e uma é contraída, formada por 3 primitivas. Nas funções de base da valência são ainda adicionadas uma função de difusão e 4 funções de polarização. As contrações da configuração de base $6 - 311 + +G(3df, 3pd)$ na valência para os diferentes grupos de átomos são listados na Tabela 5.1. As funções de base de polarização são adicionadas para descrever

Tabela 5.1: Contrações da configuração de base $6 - 311 + +G(3df, 3pd)$ na valência.

Elementos	Contração [47]
H:	$(6s, 3p, 1d) \rightarrow [4s, 3p, 1d]$
He:	$(5s, 3p, 1d) \rightarrow [3s, 3p, 1d]$
Li - Ne:	$(12s, 6p, 3d, 1f) \rightarrow [5s, 4p, 3d, 1f]$
Na - Ar:	$(14s, 11p, 3d, 1f) \rightarrow [7s, 6p, 3d, 1f]$

distorção dos orbitais atômicos que é causada quando as ligações químicas são formadas nas moléculas. As funções de base do tipo d , por exemplo, são usadas para descrever a distorção de orbitais p . A adição de funções polarizadas permite que a função de onda molecular tenha uma maior flexibilidade para distorcer a simetria esférica dos orbitais do átomo vizinho. Em geral, elas melhoram a descrição da geometria molecular. As funções difusas adicionadas aos orbitais da camada de valência são gaussianas primitivas com expoente muito pequeno. Elas melhoram a descrição dos orbitais de longo alcance. Em geral, são usadas em configurações de bases no cálculo de ânions, moléculas com grandes comprimentos de ligações e no cálculo de estados eletrônicos excitados, como no presente caso.

Capítulo 6

Resultados

Apresentamos, neste capítulo, os resultados centrais da presente dissertação. Inicialmente, dispomos os resultados obtidos a partir do experimento da fotofragmentação do ácido fórmico, pela interação com a radiação Síncrotron, com fótons com energia variando de 11,12 a 19,57 eV. Em seguida, apresentamos os resultados teóricos obtidos empregando a Teoria do Funcional da Densidade e a Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo. Finalizamos o capítulo com uma análise dos nossos resultados teóricos e experimentais, bem como com uma comparação com outros resultados encontrados na literatura.

6.1 Espectros Experimentais

A amostra do ácido fórmico (HCOOH) utilizada estava disponível no próprio LNLS. O único processo de purificação feito foi a retirada do ar contido no porta amostra. O processo para expurgo do ar consistiu em congelar a amostra, com o auxílio do nitrogênio líquido, e retirar o ar através de um sistema de bombeamento, no momento do degelo, por diferença de pressão. O processo de congelamento/bombeamento/degelo da amostra para expurgo do ar foi repetido três vezes. Além disso, durante as medidas, procuramos manter, na câmara experimental, a pressão entre 1,0 e $2,0 \times 10^{-7}$ mbar. Em testes realizados durante a preparação das medidas, verificamos que pressões maiores na câmara experimental levavam ao aparecimento de um pico intenso do fragmento com razão massa/carga 47. Este fato pode sugerir a presença de moléculas de ácido fórmico formadas pelo isótopo ^{13}C ou a formação de dímeros de ácido fórmico para pressões maiores do que a faixa trabalhada.

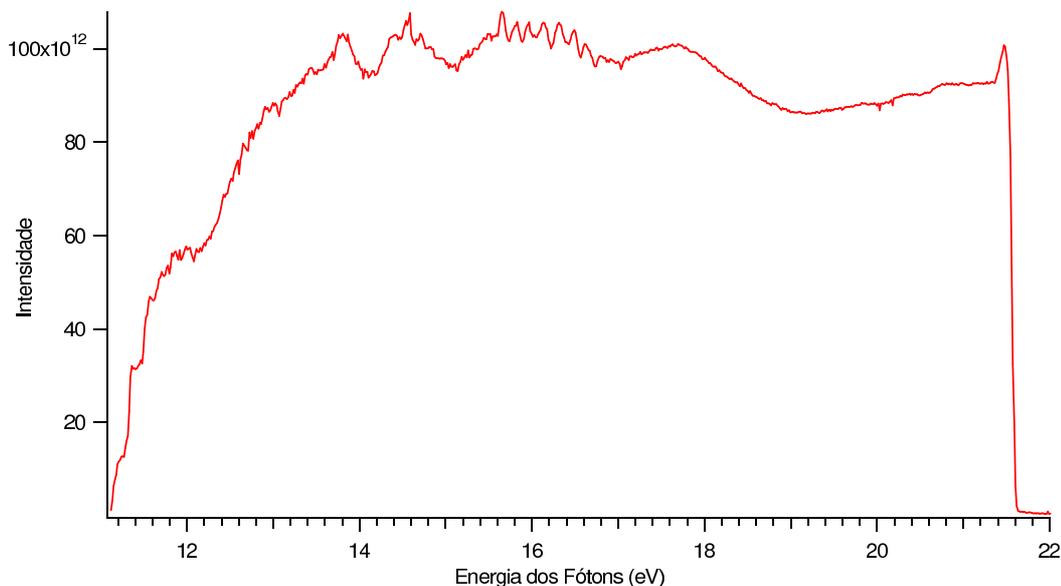


Figura 6.1: Espectro da Produção Total de Íons do ácido fórmico, normalizado pela corrente no fotodiodo.

6.1.1 Produção Total de Íons

Na Figura 6.1, apresentamos o espectro da produção total de íons (TIY), normalizado pela corrente no fotodiodo e pela pressão na câmara experimental, em função da energia do fóton. Em particular, foi feita uma varredura em energia que abrange a região de 11,12 a 22,01 eV, com um passo de 0,015 eV. O tempo de aquisição para cada passo foi de 10 s. Observamos um rápido aumento na intensidade (número de íons produzidos) até a energia de aproximadamente 13,8 eV. A partir desta energia até a energia de 17,7 eV, observamos uma certa estabilidade na quantidade de íons produzidos com alguns picos da intensidade. Nas proximidades de 12,2 eV, é formado um pequeno patamar. A partir desta energia, a intensidade do espectro volta a aumentar rapidamente. Em 21,47 eV, é iniciada uma queda brusca na intensidade do espectro, que se torna nula em 21,65 eV. Como vimos no Capítulo 4, esta acentuada queda da intensidade é devido a ação do filtro de neônio [14] que absorve os fótons com energia acima de 21,565 eV, impedindo que estes cheguem até a amostra. Como esta estimativa é bastante precisa, podemos utilizar esse resultado para calibrar nosso experimento. A partir da análise da primeira derivada do espectro PIY, chegamos ao valor de 21,56 eV para a absorção dos fótons pelo filtro no aparato experimental. Assim, não é necessário fazer um reescalonamento da energia dos fótons em nossos resultados experimentais, ou seja, os espectros têm uma boa calibração em energia dos fótons .

Dependendo da região de energia que o espectro TIY abrange, ele pode ser comparado ao espectro de absorção, uma vez que a intensidade dos íons produzidos depende da quantidade de fótons absorvidos pelo gás de moléculas. No entanto, para regiões de baixa energia, para a qual estamos trabalhando, esta associação não é permitida diretamente. Schwell *et al.* [12] determinaram experimentalmente através do cálculo do Rendimento Quântico de Fotoionização ¹, (γ), que a associação entre estes espectros só é possível para energias acima de $18,0 \pm 0,1$ eV, quando o patamar $\gamma(E_{exc}) = 1$ é atingindo², onde *exc* significa excitação. Apesar de fótons com energia abaixo de 18,0 eV serem capazes de ionizar a molécula de ácido fórmico, até esta energia existe uma competição entre a produção de íons e de estados superexcitados neutros, que, durante o relaxamento da molécula, pode provocar dissociação neutra ou autoionização. Assim, para regiões de baixas energias, o número de íons coletados no espectro TIY não é diretamente proporcional à energia absorvida pelas moléculas, pois parte desta energia apenas excita a molécula, sem produzir a sua ionização.

6.1.2 Espectros do Tempo de Vôo e de Massa

Na Figura 6.2, dispomos seis espectros do tempo de vôo do ácido fórmico, e, na Figura 6.3, os correspondentes espectros de massa, obtidos para fótons com diferentes energias. Cada pico corresponde a um tipo de íon produzido (razão massa/carga) que especificamos nas figuras, juntamente com a energia para a qual cada espectro foi obtido. Na Tabela 6.1, listamos os possíveis íons e fragmentos neutros resultantes da fotofragmentação do ácido fórmico e suas respectivas razões massa/carga.

A partir das Figuras 6.2 e 6.3, é possível estimar como ocorre a fragmentação para as diferentes energias. Para a mais baixa energia, 12,24 eV, só é produzido o ácido fórmico ionizado (HCOOH^+), que denotamos como íon pai. Ou seja, para este valor de energia, a molécula é simplesmente ionizada, não ocorrendo fragmentações. Em 12,70 eV, observamos que, além da molécula simplesmente ionizada, ocorre a fragmentação molecular pela perda de um Hidrogênio, formando o íon de razão carga/massa 45, que pode ser tanto o fragmento COOH^+ como o HCOO^{+3} . É possível observar também o surgimento de dois pequenos picos, o que significa uma pequena produção do íon que perdeu uma hidroxila, razão massa/carga

¹Do inglês *Photoionization Quantum Yield*

²Figura 5.a da referência [12]

³Como a identificação dos íons é feita pela razão massa/carga, experimentalmente não temos como determinar se o Hidrogênio perdido foi aquele ligado ao Carbono ou ao Oxigênio. O mesmo se aplica aos outros íons.

Tabela 6.1: Possíveis íons de serem obtidos na fotofragmentação do ácido fórmico e suas razões massa/carga.

Íon	m/q	Neutro	Peso Atômico
$HCOOHH^+$	47	COOH(HCOO)	45
$HCOOH^+$	46	COH(HCO)	29
$COOH^+ (HCOO^+)$	45	H ₂ O	18
CO_2^+	44	OH	17
$HCOH^+$	30	H ₂	2
$COH^+ (HCO^+)$	29	H	2
CO^+	28		
H_2O^+	18		
OH^+	17		
H^+	1		

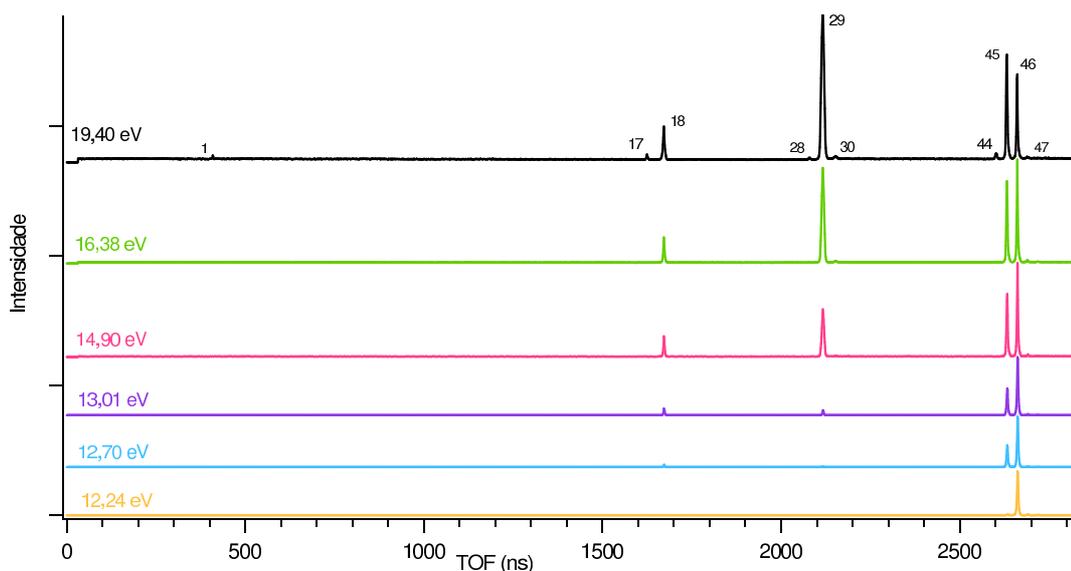


Figura 6.2: Espectros do Tempo de Vôo do ácido fórmico, para as energias de 12,24, 12,70, 13,01, 14,90, 16,38 e 19,40 eV.

29, e do íon de razão massa/carga 18, H_2O^+ . Inicialmente, especulamos que a formação do íon H_2O^+ se dava devido, principalmente, a uma contaminação da amostra ou da câmara experimental por água⁴. Por essa razão, focalizamos inicialmente a nossa análise nos íons referentes aos três picos mais intensos que têm as seguintes razões massa/carga: 46, 45 e 29.

Analisando os diferentes espectros da Figura 6.2, observamos que há um aumento relativo

⁴O tratamento do íon H_2O^+ será feito ainda neste capítulo, no momento oportuno.

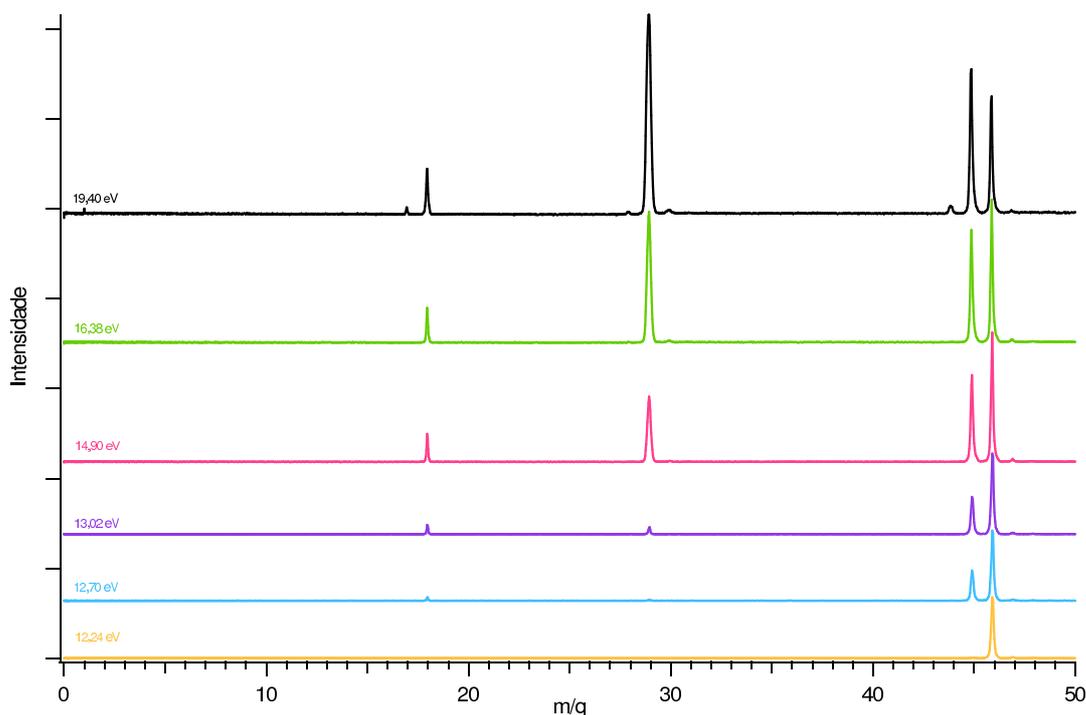


Figura 6.3: Espectros de Massa do ácido fórmico, para as energias de 12,24, 12,70, 13,01, 14,90, 16,38 e 19,40 eV.

da produção dos outros íons, em comparação com o íon pai, com o aumento da energia dos fótons. Esta comparação, entretanto, não é precisa, pois a abundância dos íons produzidos durante a fragmentação é dada pela área de cada pico e não pela sua altura. Uma melhor comparação pode ser feita a partir dos espectros da produção parcial de íons, como veremos a seguir.

6.1.3 Produção Parcial de Íons

Em cada turno de medidas do LNLS, o feixe fica disponível para usuários durante aproximadamente 12 horas ininterruptas. Após este período, é necessário injetar um novo feixe de elétrons. A cada nova injeção, antes de iniciarmos a coleta de dados propriamente dita, uma calibração na linha tem que ser feita, para focalizar a radiação emergente do anel. O que significa que o tempo disponível para a coleta dos dados é menor do que 12 horas. Os dados possíveis de serem coletados, neste tempo, são suficientes para a produção de um único espectro de produção parcial de íons. Após a calibração, é preciso fazer um balanço do tempo restante disponível para a coleta de dados, da região de energia que se quer abranger e da precisão do espectro, com o intuito de definir o passo em energia e o tempo de aquisição

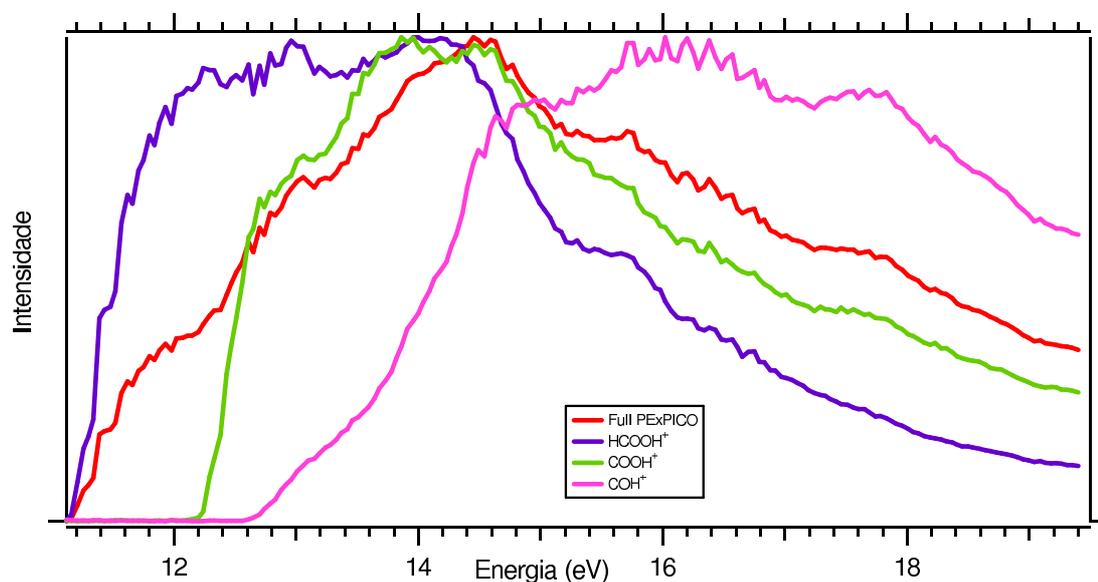


Figura 6.4: Espectro da Produção Parcial de Íons do ácido fórmico, para a região de energia de 11,12 até 19,40 eV. A escala de cada um dos PIY é arbitrária e diferente dos outros PIY.

de íons em cada passo.

O primeiro espectro da produção parcial de íons, apresentado na Figura 6.4, foi obtido inicialmente para o intervalo de energia dos fótons de 11,12 a 19,40 eV, com um passo de 0,05 eV. O tempo de aquisição de cada passo foi de 220 s. Este espectro, abrangendo uma região de energia relativamente grande mesmo com uma resolução razoável, é importante para observar o comportamento geral da fragmentação do ácido fórmico. Para obtermos espectros de produção parcial com uma resolução melhor, diminuimos o passo de energia para 0,015 eV. Para que eles abranjam uma faixa de energia razoável, em um intervalo de tempo de coleta menor do que 12 horas, diminuimos o tempo de aquisição para 100 s. No entanto, um menor tempo de aquisição prejudica a qualidade dos espectros, pois a quantidade de íons coletados diminui. Para compensar o menor tempo de aquisição, a abertura da fenda, de onde a radiação síncrotron emerge, foi aumentada. Com isso, aumentamos a quantidade de fótons que chega na câmara experimental, aumentando, conseqüentemente, a contagem dos íons. Nas Figuras 6.5 e 6.6, dispomos os espectros PIY obtidos com o passo de energia de 0,015 eV. O espectro 6.5 abrange a região de 11,12 a 14,65 eV, enquanto o espectro 6.6 abrange a região de 15,00 a 19,57 eV.

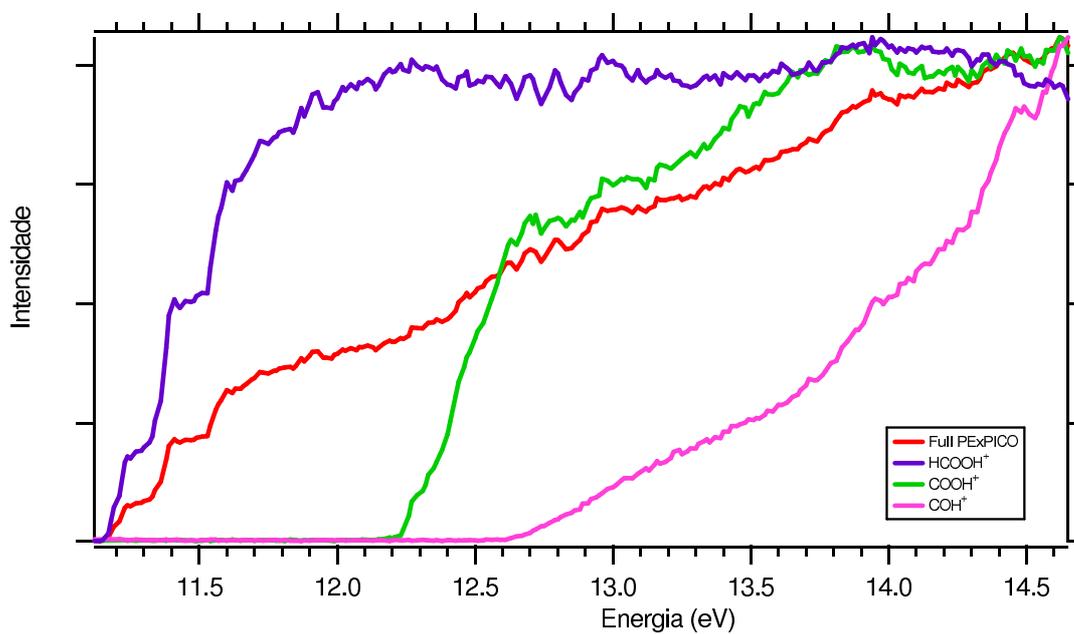


Figura 6.5: Espectro da Produção Parcial de Íons do ácido fórmico, para fótons na região de energia de 11,12 a 14,65 eV.

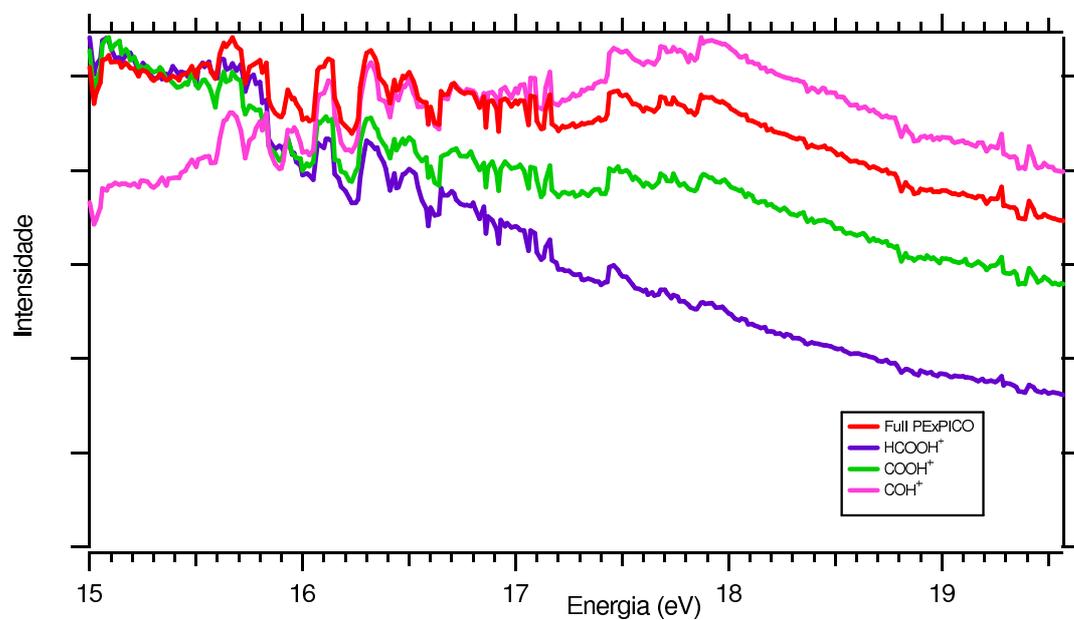


Figura 6.6: Espectro da Produção Parcial de Íons do ácido fórmico, para fótons na região de energia de 15,00 a 19,57 eV.

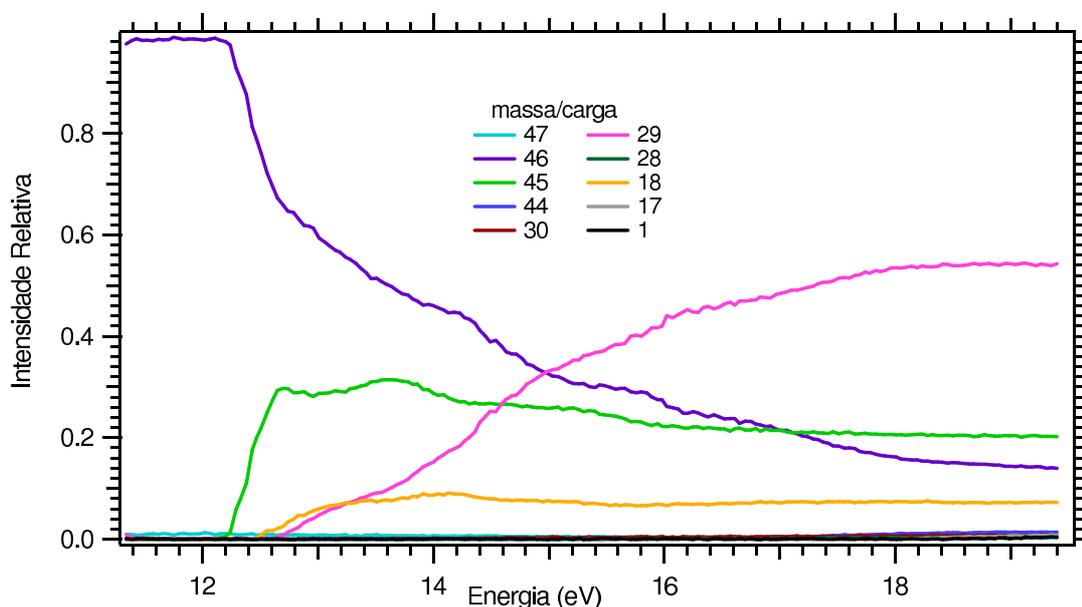


Figura 6.7: Espectro da Intensidade Relativa da Produção Parcial de Íons do ácido fórmico, para fótons na região de energia de 11,34 a 19,40 eV.

Neste tipo de espectro, é possível observar a abertura dos canais de fragmentação do ácido fórmico. Observamos na Figura 6.5 que, inicialmente, as curvas referentes aos íons de razão massa/carga 45 e 29 permanecem constante com intensidade nula, até que, em uma determinada energia, a intensidade começa a crescer, ou seja, o íon começa a ser produzido. Nesta figura, foi possível observar explicitamente a abertura de dois canais: o do íon com relação massa/carga 45, aberto na energia de 12,24eV, e do íon de razão massa/carga 29, aberto em 12,62eV. A curva em azul representa a produção do íon pai HCOOH^+ . Neste caso, observamos a ausência do patamar, ou seja, quando a amostra foi bombardeada com fótons de energia 11,12eV, na mais baixa energia possível de ser obtida na linha de luz TGM, o íon pai já estava começando a ser produzido. Assim, não temos como determinar com este experimento a energia de ionização da molécula do ácido fórmico, apenas podemos afirmar que a primeira energia de ionização desta molécula é inferior, mas próxima a 11,12eV. A curva em vermelho, denominada "*FullPEXPICO*", é a soma das intensidades de todos os íons mapeados.

Uma outra forma possível de observar a produção parcial de íons obtida a partir dos espectro de tempo de voo é o espectro da Intensidade de Produção Parcial Relativa de Íons (ou Produção Relativa de Íons). Com o espectro das intensidades relativas, visualizamos

facilmente a porcentagem de formação dos canais para cada energia. Na Figura 6.7, apresentamos o espectro de produção relativa de todos os íons listados na Tabela 6.1. Para comparar melhor estas intensidades, dispomos, na Tabela 6.2, as porcentagens relativas das intensidades destes íons para diferentes energias dos fótons incidentes. Podemos observar que a produção dos íons com relação massa/carga 46, 45, 29 e 18 corresponde a pelo menos 97% do total de íons produzidos, inclusive para os fótons mais energéticos. O íon com relação massa/carga de 18 fica em torno de 7-8%. Mas como há a desconfiança de uma contaminação por água da amostra e/ou da câmara experimental, limitamos inicialmente nossa análise aos íons com razão massa/carga 46, 45 e 29.

Tabela 6.2: Porcentagem relativa dos íons produzidos para alguns valores de energia.

m/q	Energia (eV)										
	12,02	12,38	12,74	13,24	13,91	14,59	14,81	14,99	15,98	17,10	18,73
47	1,1	1,0	0,9	0,7	0,6	0,6	0,5	0,5	0,4	0,3	0,2
46	98,5	86,0	65,1	55,9	46,6	38,1	34,9	32,6	26,8	21,1	14,8
45	0,2	12,8	29,3	29,4	30,0	26,6	26,1	25,9	22,5	21,1	20,4
44	<0,1	<0,1	<0,1	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,1	0,1	0,3	1,3
30	<0,1	<0,1	<0,1	0,1	0,1	0,3	0,3	0,4	0,4	0,6	0,7
29	0,1	0,1	1,3	6,9	14,0	26,4	30,4	33,0	42,9	48,9	54,3
28	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,1	0,2	0,4
18	<0,1	<0,1	3,3	7,0	8,5	7,9	7,7	7,4	6,8	7,4	7,3
17	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,1	<0,1
1	<0,1	<0,1	0,1	0,1	0,1	<0,1	<0,1	0,1	0,1	<0,1	<0,1
46+45 +29+18	98,8	98,9	99,0	99,1	99,2	98,9	99,0	98,9	98,9	98,5	96,8

É importante destacar que é observada a abertura dos canais de fragmentação para os íons com razão massa/carga 44, 30 e 28. Entretanto deixamos para um trabalho posterior a análise desses fragmentos, pois eles representam uma porcentagem pequena do total de íons produzidos. Outro aspecto a salientar é a existência do íon com razão massa/carga 47, mesmo para baixas energias. Como expressamos anteriormente, esse efeito pode ser decorrente de uma pequena formação de dímeros de ácido fórmico na câmara experimental ou da presença de moléculas de ácido fórmico formadas pelo isótopo ^{13}C .

6.2 Resultados Teóricos

No estudo teórico do processo de fotofragmentação do ácido fórmico, o tratamento da molécula neutra e iônica e seus fragmentos no estado fundamental foi feito utilizando a metodologia DFT. Já os cálculos envolvendo os estados eletrônicos excitados foram feitos

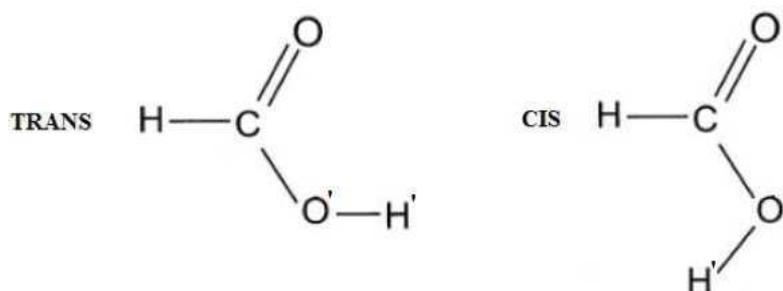


Figura 6.8: Formas estruturais dos isômeros TRANS e CIS do HCOOH.

utilizando o método TDDFT. O funcional empregado foi o B3LYP com a parametrização existente no pacote GAMESS-US [15, 16]. O método Hartree-Fock, necessário para calcular parte da energia de troca do funcional B3LYP, foi o Hartree-Fock não restrito (UHF)⁵, que usa duas configurações de orbitais moleculares, uma para cada tipo de spin [31]. O conjunto de funções de base atômicas empregado foi 6-311++G(3df, 3pd).

Estes cálculos foram realizados em um computador com processador Intel Xeon Quad Core 2,40 GHz e 8,0 G de memória RAM. Em geral, para o DFT, o tipo de cálculo que consumiu mais tempo foi o da matriz Hessiana, necessário para obter os modos normais de vibração e a energia do ponto zero. O tempo de cálculo da matriz hessiana para a molécula do ácido fórmico neutra (possui o maior número de átomos e elétrons) foi de 135 minutos.

6.2.1 Parâmetros Estruturais e Modos Normais de Vibração

Tabela 6.3: Parâmetros geométricos do isômero TRANS do ácido fórmico neutro no estado fundamental. O comprimento das ligações é dado em Å.

Parâmetros	UHF/DFT	ROHF/MP2 [10]	MP2 [48]	Exp. [49]
Geométricos	Presente Trabalho		6-311++G(2d,2p)	
r(C=O)	1,197	1,205	1,204	1,204
r(C-O')	1,344	1,346	1,348	1,342
r(C-H)	1,096	1,101	1,090	1,097
r(O'-H')	0,971	0,970	0,966	0,972
HCO	122,1°	125,1°	125,2°	123,6°
H'O'C	107,8°	106,3°	106,8°	106,3°
HCO'	112,7°	109,6°	109,7°	112,0°
OCO'	125,2°	125,3°	125,2°	124,8°

⁵Do inglês *Unrestricted Hartree – Fock*

Inicialmente, determinamos a geometria de equilíbrio dos estados fundamentais da molécula neutra ($1^1A'$) e do íon pai ($1^2A'$). Estes parâmetros geométricos foram obtidos para os isômeros TRANS e CIS, considerando suas estruturas moleculares planares. A fórmula estrutural dos isômeros está disposta na Figura 6.8. Os comprimentos das ligações e os ângulos entre os átomos obtidos com a otimização de geometria da molécula neutra são listados nas Tabelas 6.3 e 6.4 para os isômeros TRANS e CIS, respectivamente. Na Tabela 6.5, listamos os parâmetros dos isômeros TRANS e CIS da molécula simplesmente ionizada. Nas Tabelas 6.3 e 6.4, comparamos nossos resultados teóricos com resultados experimentais e com outros teóricos que usam o método MP2⁶. Na Tabela 6.5, comparamos nossos resultados obtidos para o isômero TRANS no estado $1^2A'$, com outros resultados teóricos, obtidos pelos métodos ROHF/MP2⁷ e UHF/6-31G**. Listamos também os parâmetros geométricos do íon na

Tabela 6.4: Parâmetros geométricos dos isômeros CIS do ácido fórmico neutro no estado fundamental. O comprimento das ligações é dado em Å.

Parâmetros Geométricos	UHF/DFT Presente Trabalho	MP2 [48] 6-311++G(2d,2p)	Exp. [51]
r(C=O)	1,190	1,197	1,195
r(C-O')	1,351	1,355	1,352
r(C-H)	1,103	1,105	1,105
r(O'-H')	0,965	0,962	0,956
HCO	124,0°	124,0°	123,3°
H'O'C	110,1°	109,9°	109,7°
HCO'	113,5°	113,5°	114,6°
OCO'	122,5°	122,5°	122,1°

forma CIS, mas não encontramos resultados na literatura para comparação. Nossos resultados mostram um bom acordo com os resultados obtidos por outros autores, seja teórico ou experimental, o que nos deu uma maior confiabilidade para continuar trabalhando com a Teoria do Funcional da Densidade e o particular funcional escolhido.

Na Tabela 6.6, para uma melhor visualização, dispomos apenas os parâmetros referentes à molécula neutra e simplesmente ionizada, obtidos no presente trabalho, para a configuração

⁶O MP2 é um método computacional *ab initio*, baseado na teoria da perturbação. A sigla MP significa Moller-Plesset e o índice 2 indica que é feito cálculo perturbativo de segunda ordem.

⁷Os resultados obtidos por Leach *et al.* [10], dispostos na terceira coluna da tabela 6.5, também foram obtidos usando o método MCSCF/MP2. O MCSCF (Método do Campo Autoconsistente Multiconfiguracional) é um método computacional que recupera a qualidade do método CI (Interação de Configuração) quando este utiliza uma expansão truncada, otimizando os orbitais moleculares da expansão CI [50].

Tabela 6.5: Parâmetros geométricos dos isômeros CIS e TRANS do ácido fórmico simplesmente ionizado no estado fundamental. Os comprimentos das ligações são dados em Å.

Parâmetro Geométricos	TRANS			CIS
	UHF/DFT Presente Trabalho	ROHF/MP2 [10] MCSCF/MP2	UHF [52]	UHF/DFT Presente Trabalho
r(C=O)	1,250	1,260	1,257	1,246
r(C-O')	1,270	1,266	1,243	1,267
r(C-H)	1,104	1,099	1,091	1,110
r(O'-H')	0,982	0,980	0,964	0,978
HCO	115,8°	115,4°	116,6°	112,4°
H'O'C	116,1°	114,8°	117,2°	114,6°
HCO'	118,5°	118,8°	119,5°	124,4°
OCO'	125,7°	125,8°	123,9°	125,7°

TRANS. Em geral, observamos que os comprimentos das ligações e os ângulos formados entre os átomos aumentam quando a molécula neutra ioniza. Comprimentos de ligações maiores significa que as ligações entre os átomos estão mais fracas, ou seja, ao ionizar, a molécula está mais propícia a sofrer dissociação. Observamos também que, quando a molécula passa do estado $1^1A'$ para o estado $1^2A'$, a diferença entre o comprimento da ligação CO simples e dupla passa de 0,147 Å, para 0,020 Å; estas ligações passam a ter comprimentos próximos. Ou seja, há uma perda do caráter de ligação simples e dupla entre o carbono e os dois oxigênios quando a molécula neutra perde um elétron [10].

Tabela 6.6: Comparação entre as geometrias de equilíbrio dos estados fundamentais neutros e ionizados do ácido fórmico na configuração TRANS. Os comprimentos das ligações são dados em Å.

Parâmetros Geométricos	$1^1A'$	$1^2A'$
r(C=O)	1,197	1,250
r(C-O')	1,344	1,270
r(C-H)	1,096	1,104
r(O'-H')	0,971	0,982
HCO	122,1°	115,8°
H'O'C	107,8°	116,1°
HCO'	112,7°	118,5°
OCO'	125,2°	125,7°

Por outro lado, encontramos uma diferença de energia eletrônica de 174 meV entre os isômeros CIS e TRANS da molécula neutra, sendo que a forma que possui maior energia é CIS. Nosso cálculo DFT fornece uma diferença de energia mais próxima da correspondente diferença experimental, 169 meV [51, 53], do que resultados obtidos usando o método MP2, 152 meV [10]. Esta diferença de energia entre os isômeros diminui bastante quando consideramos a molécula simplesmente ionizada no estado fundamental, neste caso, encontramos uma diferença de 45 meV , no entanto, não encontramos dados disponíveis para comparação. Todos os cálculos seguintes foram desenvolvidos para a molécula na forma TRANS, escolhida por ser a forma mais estável e predominante na fase gasosa [48].

Tabela 6.7: Modos normais de vibração da molécula HCOOH no estado fundamental. Os modos normais de vibração são dados em cm^{-1} .

$1^1A'$				
Número	Tipo	UHF/DFT	ROHF/MP2 [10]	Exp. [54, 55]
9	$\nu(OH)$	3692 (123)	3790 (221)	3569
8	$\nu(CH)$	3054 (113)	3135 (193)	2942
7	$\nu(C=O)$	1814 (38)	1809 (32)	1777
6	$\delta(HCO)$	1401 (20)	1425 (44)	1381
5	$\delta(H'O'C')$	1299 (77)	1310 (87)	1223
4	$\nu(C-O)$	1123 (19)	1149 (45)	1104
3	$\delta(OCO')$	1048 (15)	1063 (30)	1033
2	$\delta(CH)$	673 (32)	671 (29)	642
1	$\delta(OH)$	631 (6)	634 (9)	625
Energia do Ponto Zero			$0,91 \text{ eV}$	

O passo seguinte foi a determinação dos modos normais de vibração do ácido fórmico neutro e ionizado, necessários para a obtenção da energia do ponto zero, cuja definição será apresentada no Apêndice A. Na Tabela 6.7 [6.8], apresentamos as frequências desses modos normais de vibração com resultados teóricos e experimentais disponíveis na literatura para a molécula neutra [ionizada], além da energia do ponto zero. Na segunda coluna destas tabelas, dispomos o tipo de vibração predominante em cada modo conforme denominação feita por Leach *et al.* [10]. Observamos um bom acordo entre nossos resultados e os resultados teóricos dispostos na quarta coluna. Nos parênteses indicamos a diferença entre cada valor teórico e os valores experimentais. No caso da molécula neutra, nossos resultados se aproximam mais dos resultados experimentais do que os valores teóricos obtidos por Leach *et al.* [10] utilizando o método MP2. A exceção ocorre para os modos 2 e 7, que são associados à oscilação

fora do plano do CH e à vibração C=O. Não observamos frequências imaginárias, o que indica que a geometria espacial encontrada, ao ser realizada a sua otimização, representa um mínimo de energia desses sistemas. Realizamos também cálculos de otimização de geometria e dos modos normais de vibração para todos os fragmentos moleculares, neutros e iônicos, no estado fundamental, produzidos nos canais estudados. Os valores encontrados nestes cálculos estão tabelados no Apêndice B.

Tabela 6.8: Modos normais de vibração do íon HCOOH^+ no estado fundamental. Os modos normais de vibração são dados em cm^{-1} .

$1^2A'$				
Número	Tipo	UHF/DFT	ROHF/MP2 [10]	Exp. [10]
9	$\nu(\text{OH})$	3554	3658	-
8	$\nu(\text{CH})$	2984(42)	3133(107)	3026
7	$\nu(\text{C=O})$	1531(36)	1640(145)	1495
6	$\delta(\text{HCO})$	1374	1372	-
5	$\delta(\text{H}'\text{O}'\text{C}')$	1205(9)	1223(27)	1196
4	$\nu(\text{C-O})$	1177(19)	1190(6)	1196
3	$\delta(\text{OCO}')$	1002	1046	-
2	$\delta(\text{CH})$	706	721	-
1	$\delta(\text{OH})$	472(38)	525(15)	510
Energia do Ponto Zero			0,87 eV	

6.3 Análise Teórica-Experimental

6.3.1 Energias de Ionização do HCOOH^+

Iniciamos nossa análise comparando os vários tipos de primeira energia de ionização obtidas neste trabalho com outros resultados experimentais encontrados na literatura. Em particular, apresentamos, na Tabela 6.9, as diferentes primeiras energias de ionização teóricas (adiabática, adiabática com correção da energia do ponto zero (ZPE), e vertical) e experimentais.⁸ Como salientado anteriormente, sabemos apenas que a nossa energia de ionização experimental é menor que 11,12 eV. Encontramos, teoricamente, que a energia adiabática é 11,141 eV, e, quando consideramos a energia do ponto zero, dentro da aproximação harmônica, esta energia torna-se 11,095 eV. Esses resultados estão de acordo com o nosso

⁸Maiores informações sobre os tipos de energia de ionização são encontradas no Apêndice A.

experimento, ou seja, menor do que 11,12 eV. Já a energia de ionização vertical teórica, 11,376 eV, está próxima à energia de ionização experimental obtida por Leach *et al.* [10], 11,325 eV, usando a técnica de espectroscopia de fotoelétrons.

Tabela 6.9: Primeira energia de ionização do ácido fórmico.

Tipo	E_i (eV)
Adiabática	11,141
Adiabática + ZPE	11,095
Vertical	11,376
Experimental	$\lesssim 11,12$
Exp. Impacto de elétrons [11]	$11,0 \pm 0,1$
Exp. Fotoelétrons [10]	11,325

Com o auxílio da Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo, calculamos as energias dos estados eletrônicos excitados da molécula ionizada. Estas energias estão dispostas na Tabela 6.10, onde são comparadas com energias experimentais adiabáticas e verticais obtidas por Leach *et al.* [10], e por Brundle [56] através da espectroscopia de fotoelétrons.

As energias verticais teóricas dos estados $1^2A'$, $1^2A''$ e $3^2A'$ deste trabalho são próximas das correspondentes energias experimentais adiabáticas. Já as energias dos estados $2^2A'$ e $2^2A''$ divergem das energias experimentais adiabáticas. No entanto, as energias experimentais destes dois estados são aproximadas devido à largura da banda de transição que aparece no espectro de fotoelétrons [10]. Observamos, ainda, que a energia destes dois estados estão próximas das energias experimentais verticais, determinadas pelo espectro de fotoelétrons.

Salientamos que tanto a energia de ionização vertical do estado fundamental quanto as energias de excitações verticais do HCOOH^+ , obtidas neste trabalho, são comparáveis às energias experimentais obtidas usando a espectroscopia de fotoelétrons [10]. Uma justificativa preliminar para este fato é que, nas energias experimentais obtidas pelo espectro de fotoelétrons, o tempo gasto para os elétrons serem liberados e coletados é muito pequeno, sendo que os espectros podem ter sido obtidos antes de haver um relaxamento da molécula. Isso faz com que os valores das energias obtidas experimentalmente sejam compatíveis com os valores teóricos verticais, pois, neste tipo de cálculo, não levamos em consideração o relaxamento da geometria do íon.

Tabela 6.10: Energia de ionização. Valores dados em eV

Estado	Adiab.+ ZPE	Vertical	PE [10]	PE [56]
$1^2A'$	11,095	11,376	11,3246	11,33
$1^2A''$	–	12,547	12,3783	12,37
$2^2A'$	–	14,614	14,81	$\approx 14,2$
$2^2A''$	–	15,858	15,75	$\approx 15,4$
$3^2A'$	–	17,03	16,9738	16,97
$4^2A'$	–	17,625	16,9084	–

6.3.2 Canais de Dissociação

A partir dos dados apresentados nas tabelas do Apêndice B, podemos estimar teoricamente os valores das energias de abertura dos canais de dissociação. Esses resultados podem ser comparados com os valores experimentais de aparecimento de um íon com uma particular razão massa/carga no espectro PIY. Nos cálculos teóricos, utilizamos o potencial de ionização adiabático, levando em consideração a energia do ponto zero. Foram estudados, inicialmente, quatro canais de dissociação teóricos. Para o canal experimental referente ao íon de razão massa/carga 45, calculamos dois canais teóricos, um em que o hidrogênio perdido foi aquele ligado ao carbono, e o outro em que o hidrogênio perdido foi aquele ligado ao oxigênio. O mesmo foi feito para o íon de razão massa/carga 29; primeiro, consideramos um canal teórico em que o íon é formado pela perda da hidroxila, ligada ao carbono; e depois, consideramos o canal em que é perdido o hidrogênio e o oxigênio que estavam ligados ao carbono. Os canais teóricos e experimentais obtidos no presente trabalho estão dispostos na Tabela 6.11, onde comparamos com os canais experimentais obtidos por outros autores. Assim, podemos indicar qual fragmentação está ocorrendo a partir de uma dada energia dos fótons incidentes.

Os nossos valores das energias teóricas em que ocorrem as aberturas dos canais de dissociação produzindo os íons COOH^+ e HCO^+ estão de acordo com as energias obtidas nas aberturas dos canais experimentais. A diferença entre as energias, em módulo, destes canais teóricos e experimentais é de $0,02 eV$. Dispomos, na Tabela 6.11, outros valores de energias experimentais dos canais de dissociação encontrados na literatura. Não encontramos na literatura o canal referente ao íon HCOO^+ . De acordo com nossos dados experimentais, a primeira fragmentação observada da molécula de ácido fórmico ocorre em torno da energia de $12,24 eV$ produzindo o íon COOH^+ . A segunda fragmentação observada ocorre em torno

Tabela 6.11: Energias dos canais de dissociação da molécula do ácido fórmico.

Canais	Energia (eV)			
	Teórica	Experimental		
	Pres. Trab.	Pres. Trab.	Diversos	Impacto de Elétrons [11]
$\text{COOH}^+ + \text{H} + e^-$	12,26	12,24	12,36 [57]	$12,1 \pm 0,1$
$\text{HCOO}^+ + \text{H} + e^-$	16,35	–	–	–
$\text{HCO}^+ + \text{OH} + e^-$	12,60	12,62	12,79 [58]	$12,8 \pm 0,2$
$\text{COH}^+ + \text{OH} + e^-$	14,42	–	14,21 [59]	–

da energia de 12,62 eV produzindo o íon HCO^+ . No entanto, de acordo com nossos resultados teóricos, a partir de 16,35 eV existe uma competição entre os canais que produzem os íons COOH^+ e HCCO^+ . Uma outra competição entre os canais que formam os íons HCO^+ e COH^+ ocorre a partir de 14,42 eV.

Na Figura 6.1, da produção total de íons, observamos, na região 15,61 - 16,81 eV, uma série de oscilações. Estas oscilações também são observadas no espectro de absorção e de Rendimento Quântico de Fotoionização, na região de 15,7 - 16,8 eV, obtidos por Schwell et al. [12]. Segundo o autor, esta banda de energia corresponde ao aparecimento das transições de Rydberg do orbital molecular $8a'$ do HCOOH para o estado iônico $3^2A'$ [8], indicando que a autoionização deste estado provoca as seguintes dissociações $\text{COH}^+ + \text{OH}$ e $\text{COOH}^+ + \text{OH}$. No espectro PIY, observamos que esta estrutura vibracional está presente nas curvas dos íons COH^+ , COOH^+ e HCOOH^+ . Nesta faixa de energia, o fragmento iônico que está mais presente é o COH^+ , mas os fragmentos COOH^+ e HCOOH^+ também aparecem com uma razoável intensidade. Isso indica que a transição de Rydberg resulta principalmente no seguinte canal, $\text{HCOOH} + h\nu \rightarrow \text{COH}^+ + \text{OH} + e^-$, mas que os outros dois canais são também importantes. Além disso, Schwell *et al.* [12], analisando o espectro de produção parcial de íons obtido por Nishimura e Meisels [13], sugerem que o estado fundamental iônico $1^2A'$ é estável, porque não são observados outros fragmentos carregados nas energias abaixo de 12 eV, o que está de acordo com nossos resultados experimentais, como podemos ver na Figura 6.5. Embasados no mesmo espectro, eles sugerem ainda que o primeiro estado excitado do íon HCOOH , $1^2A''$, não é estável porque o íon HCOOH^+ não é observado para energias acima de 12,21 eV, e, nesta energia, o fragmento iônico principal é o COOH^+ . Nossos resultados experimentais, Figura 6.7, indicam que, até 12,20 eV, apenas o íon HCOOH^+ é produzido. A partir desta energia, a produção do HCCO^+ começa a diminuir, mas ele

continua a ser o íon principal até a energia de aproximadamente 15,00 eV, quando o íon COH⁺ passa a ser o principal e permanece assim até o final da região de energia dos fótons estudada. A produção do íon COOH⁺ só é superior à produção do HCOOH⁺ em 17,24 eV, no entanto, para nenhum valor de energia trabalhado, o íon COOH⁺ aparece como fragmento iônico principal. Ou seja, seguindo a análise de de Schwell *et al.* [12], nossos resultados indicam que o estado $1^2A''$ do íon HCOOH⁺ é também estável. Uma análise mais pormenorizada das Figuras 6.4 e 6.7 mostra que, para energias de fótons em torno das diferentes energias de ionização (Tabela 6.10), existe sempre o surgimento de um novo patamar (ou máximo), indicando também a estabilidade desses estados eletrônicos excitados.

Uma questão que ficou em aberto é o aparecimento do íon H₂O⁺ mesmo para energias dos fótons relativamente baixas. Nossa primeira explicação era que esse fragmento surgia devido a uma contaminação da nossa amostra. Entretanto, consideramos ser importante analisar com mais cuidado esse fenômeno. Desta forma, reanalisando os espectros de massa do ácido fórmico e posteriormente o espectro da produção relativa dos íons, observamos que a quantidade do íon de água neles contido é relativamente grande. Por exemplo, a intensidade relativa da produção do íon H₂O⁺ atinge cerca de 8,5 % (ver Tabela 6.2). Assim, supomos que a água poderia não ser apenas produto da contaminação da amostra, mas poderia ser formada pela recombinação dos fragmentos do ácido fórmico. Para confirmar a possibilidade desta hipótese, calculamos teoricamente tanto a energia de ionização da molécula da água como a de abertura do canal de dissociação do ácido fórmico formando o íon H₂O⁺. Os resultados encontrados estão dispostos na Tabela 6.12.

Tabela 6.12: Formação do íon H₂O⁺.

Canais	Energia (eV)
HCOOH + $h\nu$ → H ₂ O ⁺ + CO + e ⁻	12,91
H ₂ O + $h\nu$ → H ₂ O ⁺ + e ⁻	12,57
Experimental	12,46
Exp. Impacto de Elétrons [11]	13,1±0,1

Como os dois valores teóricos encontrados estão dentro da faixa de energia estudada, obtemos o espectro da intensidade relativa dos íons com a curva referente ao íon H₂O⁺. Este espectro é apresentado na Figura 6.9. A partir dele, determinamos que a abertura do canal de dissociação que leva a formação do íon H₂O⁺ é 12,46 eV. Como a produção do íon H₂O⁺ se inicia em uma energia menor do que a energia referente à formação por recombinação

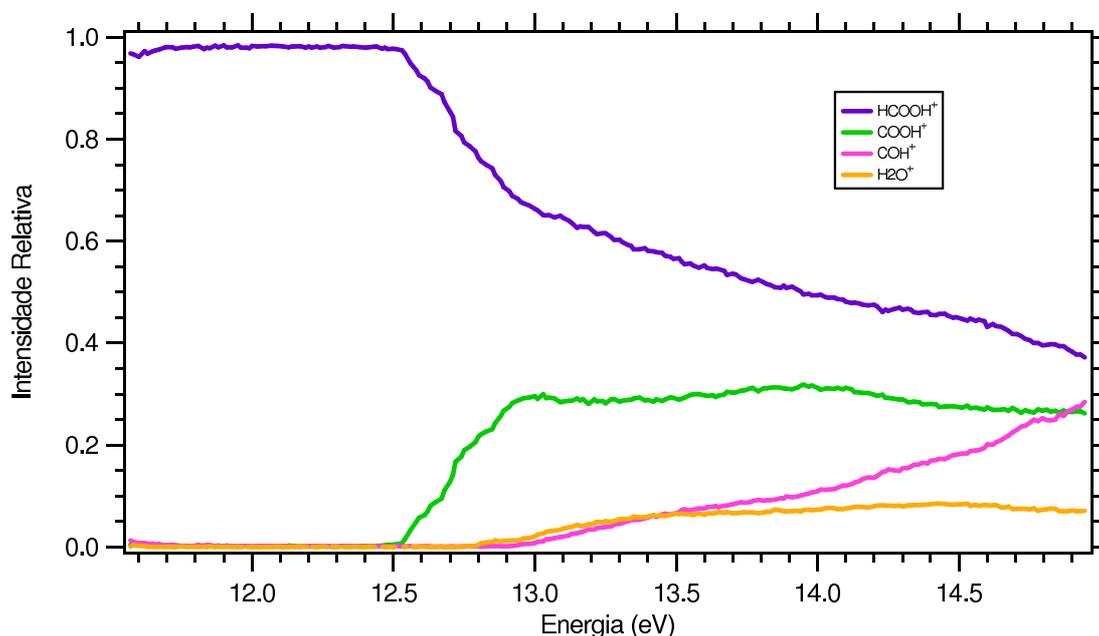


Figura 6.9: Espectro da Intensidade Relativa da Produção Parcial de Íons do Ácido Fórmico.

e próxima à energia de ionização da água obtida teoricamente, é muito provável que uma parte deste íon seja realmente devido a contaminação da amostra. No entanto, os resultados encontrados não excluem a possibilidade da formação do íon H_2O^+ ser também devido à recombinação. Para uma melhor análise do processo de formação deste íon, seria necessário obter o espectro da produção parcial de íons a partir da fotoionização da molécula de água, para que a formação do íon H_2O^+ , fornecido pela fragmentação da molécula de água, fosse comparado com o espectro fornecido pela fragmentação do ácido fórmico. Não fizemos tal comparação, pois não encontramos este espectro na literatura e, até a conclusão deste trabalho, não dispomos de novo tempo de luz no LNLS para que essas medidas pudessem ser realizadas.

Finalizamos a presente análise do estudo da fotofragmentação do ácido fórmico determinando os principais caminhos de fotofragmentação e os respectivos percentuais de produção para toda a região de energia considerada. Estes resultados, dispostos na Tabela 6.13, foram obtidos a partir do cálculo das áreas sob as curvas do Espectro da Intensidade Relativa da Produção Parcial de Íons, Figura 6.7. Uma grande parte da radiação solar que está fora da faixa da luz visível é emitida como radiação ultravioleta de vácuo. Com os dados dis-

Tabela 6.13: Principais caminhos de fotofragmentação do ácido fórmico induzidos por fótons com energias entre 11,12 e 19,57 eV.

Caminho de Fotofragmentação	Produção (%)
$\text{HCOOH}^+ + e^-$	38,7
$\text{COH}^+ + \text{OH} + e^-$	30,4
$\text{COOH}^+ + \text{H} + e^-$	23,1
$\text{H}_2\text{O}^+ + \text{CO} + e^-$	6,6

postos nesta tabela, simulamos o percentual de produção dos quatro principais canais de fotofragmentação do ácido fórmico abertos quando fótons com diferentes energias atingem as moléculas simultaneamente, assim como acontece quando a radiação solar interage com esta moléculas. Para toda a região de energia estudada, a produção do íons pai (HCOOH^+) representa 38,7 % do total de íons produzidos. Por outro lado, os principais caminhos de fragmentação são o da perda da hidroxila, com 30,4 %, e o da perda do hidrogênio, com 23,1%. Já o percentual de produção dos canais que não foram estudados neste trabalho, como explicado anteriormente, juntos correspondem a 1,2 % dos caminhos de fotofragmentação.

Capítulo 7

Conclusões e Perspectivas

O estudo da fotofragmentação de biomoléculas ou de suas percussoras, tal como o ácido fórmico, é de fundamental importância para melhor entender o processo de formação destas biomoléculas e, conseqüentemente, a origem da vida. Desta maneira, no presente trabalho, realizamos um estudo teórico e experimental da fotofragmentação do ácido fórmico a partir da ionização de elétrons de valência, na região de 11,12 a 19,57 eV. O interesse em utilizar a radiação na faixa dos raios ultravioleta de vácuo deve-se à sua presença no espaço, proveniente da radiação solar.

Os dados experimentais foram obtidos com o auxílio de um espectrômetro de massa por tempo voo, montado no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron e utilizando uma técnica de coincidência entre elétrons e íons. Obtemos os espectros experimentais de produção total e parcial de íons, que foram apresentados no capítulo anterior. Na análise teórica da fotofragmentação do ácido fórmico, utilizamos a Teoria do Funcional da Densidade e a Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo para calcular, entre outros, as energias dos canais de dissociação, as energias de fragmentação, os modos normais de vibração e os estados eletrônicos excitados do HCOOH^+ .

Nesta dissertação, apresentamos alguns conceitos físicos importantes que estão relacionados com o processo de fragmentação molecular causado pela interação com a radiação. Iniciamos com a definição do problema molecular, apresentando a separação adiabática do movimento dos elétrons e dos núcleos. Estabelecemos também a aproximação central da Física Molecular conhecida como aproximação de Born-Oppenheimer, importante para o estudo teórico envolvendo átomos e moléculas. Tratamos da interação da radiação com a matéria de maneira semi-clássica. Descrevemos o campo eletromagnético clássico em termos

do potencial vetor, obtemos o Hamiltoniano de interação entre o campo eletromagnético e o sistema molecular, bem como as probabilidades de transições moleculares e as seções de choque de absorção. Descrevemos, brevemente, algumas propriedades da radiação síncrotron; apresentamos, em particular, algumas características da radiação produzida no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron; apresentamos a linha de luz e a estação experimental utilizadas; descrevemos a técnica espectroscópica de coincidências entre elétrons e íons; obtemos as equações do tempo de voo; e, para finalizar a descrição experimental, apresentamos os tipos de espectros obtidos. Apresentamos os fundamentos básicos da Teoria do Funcional da Densidade e da Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo. Fizemos também uma breve descrição do funcional e do conjunto de base atômica utilizados neste trabalho.

Outros estudos teóricos e experimentais envolvendo o ácido fórmico na fase gasosa em sua região de valência já foram realizados. No entanto, nossos espectros experimentais possuem uma resolução melhor do que os espectros obtidos por outros autores utilizando técnica espectroscópica semelhante [13]. A análise de nosso espectro de produção parcial contribuiu, por exemplo, para melhor entender a estabilidade de alguns estados da molécula do ácido fórmico simplesmente ionizada, inicialmente analisada por Schwell *et al.* [12], utilizando o espectro de produção parcial de íons do ácido fórmico obtido por Nishimura e Meisels [13], que tem uma resolução inferior à do nosso espectro.

Verificamos, com uma boa precisão, a abertura dos canais de dissociação e o início da fragmentação do íon HCOOH^+ . Obtivemos um bom acordo entre os valores de energia dos canais de dissociação teórico e experimental de forma a elucidar os principais caminhos de fragmentação. Observamos que nossos resultados teórico e experimental para a primeira energia de ionização são próximos, mas eles são menores do que os valores experimentais determinados pela espectroscopia de fotoelétrons.

Nossos cálculos teóricos indicaram a existência de um possível canal de dissociação, que, inicialmente, não havíamos considerados na análise experimental, resultando na formação do íon H_2O^+ . Posteriormente, obtivemos o canal de dissociação experimental e realizamos os cálculos teóricos da energia de ionização da molécula de água. De acordo com as energias teóricas e experimentais obtidas, não pudemos inferir o quanto do íon H_2O^+ coletado durante o processo de fotofragmentação foi proveniente da fotofragmentação do ácido fórmico ou de uma possível contaminação da amostra por água.

Para a região de energia estudada (11,12 a 19,57 eV), a absorção de fótons pelo ácido fórmico origina principalmente a sua ionização. A molécula simplesmente ionizada representa

38,7% do total de íons produzidos. Por outro lado, o principal caminho de fotofragmentação do ácido fórmico é o $\text{COH}^+ + \text{OH} + e^-$, representando cerca de 30,4%, seguido da produção dos íons COOH^+ e H_2O^+ , que representam, respectivamente, 23,2% e 6,6% do total de íons produzidos. Os outros canais de dissociação que não foram estudados, como, por exemplo, CO_2^+ e OH^+ , fornecem apenas 1,2% do total de íons produzidos nesta região de energia.

A continuidade imediata deste trabalho consiste: no aprofundamento da análise do canal de dissociação envolvendo o íon H_2O^+ , na verificação da importância dos estados eletrônicos do HCOOH^+ no espectro da produção parcial de íons e no estudo dos outros canais de dissociação que formam os íons listados na Tabela 6.1. O estudo destes canais são importantes pois mesmo produzindo os íons que se apresentam em menor quantidade, quando comparados com os íons principais que foram estudados, verificamos que eles estão presentes na região de energia considerada. Para a análise do canal de dissociação envolvendo o íon H_2O^+ obteremos os espectros de produção total e parcial de íons da água na região do ultravioleta de vácuo. Para a verificação da importância dos estados eletrônicos do íon HCOOH^+ , calcularemos a seção de choque de fotoionização destes estados eletrônicos.

Esta dissertação é parte de um estudo mais amplo que pretende contribuir para uma melhor compreensão do processo de fotofragmentação e formação de biomoléculas complexas. Neste sentido, ela está inserida em um projeto em execução no Instituto de Física da UFBA, em colaboração com o Instituto de Física da UnB, que tem como objetivo principal estudar os aminoácidos. Após a implementação do estudo do ácido fórmico, desenvolveremos, dentro da mesma linha, o estudo da fotofragmentação do ácido acético. Em seguida, serão desenvolvidos estudos envolvendo o grupo das aminas e, por fim, os envolvendo os aminoácidos.

Outra linha importante a ser desenvolvida é o estudo da interação de biomoléculas em fase condensada com a radiação na região do ultravioleta de vácuo. Este estudo é importante, pois moléculas de interesse biológico, em fase condensada, já foram detectadas no espaço. O ácido fórmico, por exemplo, já foi detectado em gelo protoestelar [29]. Um caminho para o estudo da interação da radiação com biomoléculas em fase condensada é a utilização de filmes finos destes compostos. Para que esta etapa da pesquisa possa ser desenvolvida, está sendo implementado no IF-UFBA um laboratório de preparação e caracterização dos filmes finos, denominado Laboratório de Espectroscopia Molecular e Filmes Finos, que utilizará a espectroscopia infravermelho para sua caracterização.

Apêndice A

Conceitos Básicos

Neste Apêndice apresentamos alguns conceitos básicos utilizados principalmente na análise dos resultados teóricos e experimentais obtidos na presente dissertação.

A energia de ionização é definida como a quantidade mínima de energia que deve ser absorvida por um átomo ou molécula em seus estados eletrônico e vibracional fundamentais para formar um íon que também está no seu estado fundamental pela ejeção de um elétron [30].

Como vimos no Capítulo 2, a energia associada aos movimentos vibracionais é aproximadamente duas ordens de grandeza menores do que a energia associada ao movimento dos elétrons. Assim, de acordo com a separação adiabática, o movimento eletrônico e o movimento nuclear podem ser separados. Isto significa que as posições dos átomos e os comprimentos das ligações (movimento dos núcleos) não devem mudar quando ocorre a ionização (movimento dos elétrons). Este fenômeno é chamado de transição vertical. Teoricamente as energias de ionização verticais são calculadas considerando que o íon está na geometria de equilíbrio da molécula neutra, ou seja, considerando que, após a perda do elétron, o íon ainda não relaxou.

Outro tipo de ionização é a chamada ionização adiabática. É um processo onde a ionização de um átomo ou molécula em sua geometria de equilíbrio produz um íon na nova geometria de equilíbrio do sistema ionizado. Teoricamente as energias adiabáticas são obtidas considerando as moléculas neutra e ionizada em suas respectivas geometrias de equilíbrio, ou seja, consideramos que após a perda do elétron o íon relaxa, obtendo uma nova geometria de equilíbrio.

Por outro lado, as moléculas em fase gasosa possuem graus de liberdade externos e

internos. Como eles podem se mover ao longo das três dimensões do espaço possuem três graus de liberdade translacionais. As moléculas lineares podem rotacionar em torno de dois eixos diferentes, enquanto as moléculas não lineares podem girar em torno de três eixos diferentes. Assim, moléculas lineares e não lineares possuem dois e três graus de liberdade rotacionais, respectivamente. Os graus de liberdade translacionais e rotacionais formam os graus de liberdade externos que independem do número de átomos, M , que constituem as moléculas. Já o número de graus de liberdade internos aumenta com o número de átomos na molécula. Estes graus de liberdade internos representam o número de modos normais de vibração que uma molécula pode ter. Cada átomo que forma a molécula pode mover-se ao longo de três coordenadas no espaço, produzindo $3M$ graus de liberdade no total. Como dito anteriormente, três deles devem ser subtraídos para o movimento da molécula como um todo e mais dois (molécula linear) ou três (molécula não linear) têm que ser subtraídos para movimento de rotação do sistema como um todo. Assim o número de modos de vibração é dado por $3M - 5$, no caso de moléculas lineares, e $3M - 6$, no caso de moléculas não lineares.

Quando a molécula neutra é atingida por um fóton, parte da energia transferida é convertida em graus de liberdade externo, ou seja, no movimento translacional e no movimento rotacional como um todo. Outra parte da energia é usada para excitar e/ou ionizar a molécula, de forma geral, os íons gerados podem ou não está em seu estado eletrônico e vibracional fundamental. Se a energia interna do íon formado for maior que a energia de dissociação, então poderá ocorrer a fragmentação da molécula produzindo fragmentos neutros e iônicos.

Nos nossos cálculos teóricos envolvendo os canais de dissociação, utilizamos as energias adiabáticas da molécula neutra e dos seus fragmentos neutros e iônicos. Como consideramos os fragmentos moleculares em suas geometrias de equilíbrio, podemos calcular os modos normais de vibração e a energia do ponto zero de cada fragmento, que representa o estado vibracional fundamental da molécula. O processo de determinação dos modos normais de vibração pode ser feito dentro de uma aproximação harmônica; detalhes podem ser encontrados na Ref. [60].

Como o ácido fórmico é formado por 5 átomos e não é uma molécula linear, ele possui 9 modos normais de vibração, ou seja, a energia desta molécula, dentro da aproximação

harmônica, é dada por

$$E_{\{n_1, \dots, n_9\}} = E_{eletronica} + \sum_{i=1}^9 \hbar \omega_i \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{A.1})$$

Se a molécula estiver no estado fundamental vibracional, teremos os $n_i = 0$, e a energia da molécula será

$$E_{ad} = E_{\{n_1, \dots, n_9\}} = E_{eletronica} + \sum_{i=1}^9 \frac{1}{2} \hbar \omega_i \quad (\text{A.2})$$

O termo que envolve o somatório na equação acima é a energia do ponto zero. Assim a energia de cada canal foi calculado como

$$E_{canal} = E_{ad}(ion) + E_{ad}(neutro) - E_{ad}(HCOOH) \quad (\text{A.3})$$

onde $E_{ad}(ion)$ e $E_{ad}(neutro)$ representam a energia adiabática (A.2) calculada respectivamente, para o fragmento iônico e neutro do canal de fragmentação específico.

Apêndice B

Tabelas

Neste Apêndice apresentamos algumas tabelas contendo resultados teóricos, tais como, energias eletrônicas, modos normais de vibração, energias do ponto zero e geometrias de equilíbrio. Estes dados foram utilizados principalmente durante a análise dos resultados teóricos e experimentais obtidos na presente dissertação.

Tabela B.1: Energia eletrônica do estado fundamental do ácido fórmico e de seus fragmentos neutros e iônicos. Valores em Hartree.

Molécula	Energia Total
HCOOH	-189,7563439128
HCOOH ⁺	-189,3446946919
HCOO ⁺	-188,6403883286
COOH ⁺	-188,7946607370
HCO ⁺	-113,8462486232
COH ⁺	-113,7797814765
H ₂ O ⁺	-75,9667338478
H ₂ O	-76,4292083860
CO	-113,3074338007
OH	-75,7349015050
H	-0,4988703801

Tabela B.2: Modos normais de vibração e a energia de ponto zero dos fragmentos neutros e ionizados do ácido fórmico. Valores dos modos normais em cm^{-1} e da energia do ponto zero em Hartree.

Molécula	Modos Normais de Vibração						ZPE
HCOO ⁺	291,41	856,62	1061,45	1165,89	1499,68	2710,27	0,017281
COOH ⁺	549,57	597,37	1014,63	1271,18	2470,64	3487,59	0,021394
HCO ⁺	858,93	869,03	2268,95	3206,46			0,016410
COH ⁺	161,64	169,13	1965,65	3403,18			0,012985
H ₂ O ⁺	1446,97	3315,14	3367,37				0,018520
H ₂ O	1631,48	3797,27	3901,19				0,021255
CO	2215,92						0,005048
OH	3734,16						0,008507

Tabela B.3: Geometrias de equilíbrio dos fragmentos neutros e iônicos do ácido fórmico.
Distâncias em Angstroms e ângulos em graus.

HCOO ⁺					
P. Geom.	r(C=O)	r(C-O')	r(C-H)	HCO	HCO'
	1,247	1,247	1,132	113,4°	113,4°
COOH ⁺					
P. Geom.	r(C=O)	r(C-O')	r(O'-H')	OCO'	CO'H'
	1,122	1,219	0,988	174,4°	120,5°
HCO ⁺					
P. Geom.	r(C=O)	r(C-H)	HCO		
	1,171	1,124	124,5°		
COH ⁺					
P. Geom.	r(C=O')	r(O'-H')	CO'H'		
	1,268	0,988	115,0°		
H ₂ O ⁺					
P. Geom.	r(O-H)	r(O-H')	HOH'		
	1,006	1,006	109,6°		
H ₂ O					
P. Geom.	r(O-H)	r(O-H')	HOH'		
	0,962	0,962	105,0°		
CO					
P. Geom.	r(C-O)				
	1,224				
OH					
P. Geom.	r(O-H)				
	0,975				

Tabela B.4: Energias dos estados eletrônicos fundamental e excitados do íon HCOOH^+ calculados na geometria fundamental do íon.

Estado	Energia Hartree	Excitação eV
0	-189,3382850129	0,000
1	-189,2952671384	1,171
2	-189,2192735471	3,238
3	-189,1735706658	4,482
4	-189,1304971286	5,654
5	-189,1086287843	6,249
6	-189,1038485314	6,379
7	-189,0458319971	7,958
8	-189,0381789449	8,166
9	-189,0130572368	8,850
10	-189,0107958999	8,911

Bibliografia

- [1] J. Oró, in: *Lifes's Origin: The Beginnings of Biological Evolution*, ed. J. W. Schopf (University of California Press, 2002) .
- [2] C. Chyba and C. Sagan, *Nature* 355 (1992) 125.
- [3] J. E. Elsila, D. P. Glavin and J. P. Dworkin, *Meteoritics & Palanetary Science* 44 (2009) 1323.
- [4] A. P. Paiva, *Bol. Soc. Port. Qui.* 103 (2006) 56.
- [5] B. Zuckerman, J. A. Ball and C. A. Gottlieb, *The Astrophysical Journal* 163 (1971) 216.
- [6] H.-Y. He and W.-H. Fang, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 16139.
- [7] P. Ehrenfreund, L. d'Hendecourt, S. B. Charnley and R. Ruiterkamp, *J. Geophys. Res.* 106 (2001) 33291.
- [8] S. Leach, M. Schwell, F. Dulieu, J.-L. Chotin, H. Jochims and H. Baumgärtel, *Chem. Phys.* 4 (2002) 5025.
- [9] R. Weinkauff, J.-P. Schermann, M. S. de Vries and K. Kleinermanns, *Eur. Phys. J. D* 20 (2002) 309.
- [10] S. Leach, M. Schwell, D. Talbi, G. Berthier, K. Hottmann, H.-W. Jochims and H. Baumgärtel, *Chem. Phys.* 286 (2003) 15.
- [11] T. Mariner and W. Bleakney, *Phys. Rev.* 72 (1947) 792.
- [12] M. Schwell, F. Dulieu, H. Jochims, J. Fillion, J. Lemaire, H. Baumgärtel and S. Leach, *J. Phys. Chem. A* 106 (2002) 10908.
- [13] T. Nishimura and G. G. Meisels, *J. Chem. Phys.* 91 (1989) 4009.
- [14] R. L. Cavasso Filho, M. G. P. Homen, P. T. Fonseca and A. N. de Brito, *Rev. Sci. Instr.* 78 (2007) 1.
- [15] M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su, T. L. Windus, M. Dupuis and J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.* 14 (1993) 1347.

- [16] M. S. Gordon and M. W. Schmidt, in: *Theory and Applications of Computational Chemistry: the first forty years*, eds. C. E. Dykstra, G. Frenking, K. S. Kim and G. E. Scuseria (Elsevier, 2005) p. 1167.
- [17] A. Messiah, *Quantum Mechanics* (Dover, 1999).
- [18] F. V. Prudente, *Superfícies de Energia Potencial e Dinâmica Molecular*, Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, (1999).
- [19] F. V. Prudente, *Estudo do Processo de Fotodissociação de Moléculas*, Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, (1996).
- [20] J. R. Mohallem and F. V. Prudente, in: *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*, eds. N. H. Morgon and K. Coutinho (Livraria da Física, 2007) .
- [21] A. C. P. Bitencourt, *Estudo de Processos Envolvendo a Interação da Radiação com Sistemas Moleculares: Transições Radiativas e Fotodissociação com Acoplamento Não Adiabático*, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Bahia, (2004).
- [22] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics* (John Wiley & Sons, INC., 1998).
- [23] J. I. Steinfeld, *Molecules and Radiation, An Introduction to Modern molecular Spectroscopy* (Dover Publications, INC, 2005).
- [24] R. Schinke, *Photodissociation Dynamics*, Cambridge Monographs on Atomic, Molecular and Chemical Physics 1 (Cambridge University Press, 1993).
- [25] F. R. Elder, A. M. Gurewitsch, R. V. Langmuir and H. C. Pollock, *Phys. Rev.* 71 (1947) 829.
- [26] P. J. Duke, *Synchrotron Radiation Production Properties* (Oxford University Press, 2000).
- [27] M. S. P. Mundim, *Espectroscopia de Multicoincidência Aplicada ao Estudo da Fotofragmentação de Moléculas*, Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, (2007).
- [28] W. C. Wiley and I. H. McLaren, *Rev. Sci. Instr.* 26 (1955) 1150.
- [29] S. Pilling, *Fotoionização e Fotodissociação de Ácidos e Álcoois em Regiões de Formação Estelar*, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, (2006).
- [30] J. H. Gross, *Mass Spectrometry* (Springer, 2004).
- [31] A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry, Introduction to Advanced Electronic Structure Theory* (Dover, 1996).
- [32] R. G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, Inc., 1989).
- [33] K. W. Kapelle, in: *Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica*, eds. H. Santos, P. Coura, S. Dantas and P. Barone (Livraria da Física, 2002) .

- [34] J. D. M. Vianna, A. Fazzio and S. Canuto, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos* (Livraria da Física, 2004).
- [35] M. A. L. Marques and E. K. U. Gross, in: *A Primer in Density Functional Theory*, eds. C. Fiolhais, F. Nogueira and M. Marques (Springer-Verlag, 2003) .
- [36] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 (1964) 864.
- [37] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965) 1133.
- [38] A. D. Beck, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 1372.
- [39] E. Runge and E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* 52 (1984) 997.
- [40] E. Orestes, *O Uso do Método da Coordenada Geradora na Teoria do Funcional da Densidade*, Tese de Doutorado, Instituto de Química de São Carlos, (2007).
- [41] K. Burke and E. K. U. Gross, in: *Density Functional: Theory and Applications*, ed. D. Joubert (Lectures Notes in Physics, 1998) .
- [42] N. L. Doltsinis, in: *Computational Nanoscience: Do It Yourself!*, eds. J. Grotendorst, s. Blügel and D. Marx (NIC Series, 2006), vol. 31 p. 357.
- [43] P. Elliot, K. Burke and F. Forehi, *Rev. Comp. Chem.* 26 (2008) 91.
- [44] A. Dreuw and M. H.-Gordon, *Chem. Rev.* 105 (2005) 4009.
- [45] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry* (John Wiley & Sons, 1999).
- [46] K. I. Ramachandran, G. Deepa and K. Namboori, *Computational Chemistry and Molecular Modeling* (Springer, 2008).
- [47] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 650.
- [48] E. M. S. Maçôas, J. Lundell, M. Pettersson, L. Khriachtchev, R. Fausto and M. Räsänen, *J. Mol. Spectr.* 219 (2003) 70.
- [49] R. W. Davis, A. G. Robiette, M. C. L. Gerry, E. Bjarnov and G. Winnewisser, *J. Mol. Spectr.* 81 (1980) 93.
- [50] M. M. de Almeida, *Um Estudo Teórico da Molécula NaLi Usando Metodologias *Ab Initio**, Dissertação de Mestrado, Universidade federal da Bahia, (2007).
- [51] E. Bjarnov and W. M. Hocking, *Z. Naturforsch. A* 33 (1978) 610.
- [52] K. Takeshita, *Chem. Phys.* 195 (1995) 117.
- [53] W. H. Hocking, *Z. Naturforsch* 31A (1976) 1113.
- [54] R. C. Millikan and K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.* 27 (1957) 1076.
- [55] J. E. Bertie and K. H. Michelian, *J. Chem. Phys.* 76 (1982) 886.

- [56] C. R. Brundle, D. W. Turner, M. B. Robin and H. Basch, *Chem. Phys. Lett.* 3 (1969) 292.
- [57] M. E. Akopyan and Y. Y. Villem, *High. Energy Chem.* 10 (1976) 24.
- [58] P. Werneck, *Z. Naturforsch. A* 29 (1974) 350.
- [59] S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebmann, J. L. Holmes, R. D. Levin and W. G. Mallard, *J. Phys. Chem. Ref. Suppl.* 1 (1998) 17.
- [60] G. M. Barrow, *Introduction to Molecular Spectroscopy* (McGraw-Hill Book Company, 1962).