



Universidade Federal da Bahia
Instituto de Física
Programa de Pós-Graduação

Tese de Doutorado

**Estudo Teórico-Experimental da Seção de
Choque de Fotoionização e Fotoabsorção de
Moléculas Orgânicas Heterocíclicas na
Região do Ultravioleta de Vácuo**

Josenilton do Nascimento Sousa

Salvador, Julho de 2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

**Estudo Teórico-Experimental da Seção de
Choque de Fotoionização e Fotoabsorção de
Moléculas Orgânicas Heterocíclicas na
Região do Ultravioleta de Vácuo**

Josenilton do Nascimento Sousa

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

Orientador: Prof. Dr. Frederico Vasconcellos Prudente

Salvador, Julho de 2019

Aos meus pais:

Izabel, José, Simplicia (*in memoriam*).

Agradecimentos

É com muita satisfação que venho aqui destacar as pessoas que colaboraram, de forma direta e indireta, na elaboração deste trabalho. Sendo assim, venho manifestar os meus sinceros agradecimentos.

Primeiramente, agradeço a Deus por permitir a minha existência, por colocar pessoas maravilhosas em minha vida, e por proporcionar momentos de intensa luta, perseverança e alegria. Agradeço à minha família, minha Mãe dona Izabel, meu pai José, minha “Vó” tão querida (in memoriam), meus irmãos Paulo e Cosme, pessoas que estiveram sempre ao meu lado e me dando todo apoio que lhes foi possível.

Agradeço ao Prof^o. Frederico Vasconcellos Prudente pela excelente orientação, paciência e confiança nesses momentos de convívio. Agradeço também ao Prof^o. Milton Massumi Fujimoto pela parceria, contribuições e discussões para este trabalho. Aos dois, meus sinceros agradecimentos. A minhas amigas Prof^a. Manuela Souza Arruda, pelas sugestões e contribuições na elaboração desta tese, e Mariana pela amizade e companheirismo. Agradeço aos professores Ricardo Marinho, pelas discussões envolvendo o presente trabalho, Luiz e Aline.

Agradeço também à minha namorada Elione pelo apoio e companheirismo. Aos meus amigos e colegas, Tércio, Alex, Robenilson, Tanaka, Tiago, Wanderson, Elenilson, João Cláudio, Beliato, Andréia, Leonardo, Lucas e Rafael. Sem eles minha caminhada no Instituto de Física seria mais difícil. Agradeço aos funcionários Marcos, Conceição, Marlí, Lúcia, Tia Dal e seu Nelson.

Agradeço ao Instituto de Física por me acolher em minha jornada acadêmica. Ao La-

boratório de pesquisa LNLS, por proporcionar momentos de intensa pesquisa para elaboração desta tese. As agências de fomento CAPES e CNPQ, pelo apoio financeiro. Agradeço também ao meu grupo de pesquisa (LEMFF) que tem me dado oportunidades que jamais irei esquecer.

Desde já, peço desculpas àqueles cujos nomes não estão aqui, mas guardo na memória cada momento desta caminhada em que todos foram a minha força motriz. A vocês, meus companheiros, o meu muito obrigado.

“A alegria está na luta, na tentativa, no sofrimento envolvido e não na vitória propriamente dita.”

(**Mahatma Gandhi**)

Resumo

Entender o processo de evolução do universo, desde a formação de moléculas simples até moléculas mais complexas, tem sido um tema amplamente discutido na comunidade científica. Em astrobiologia acredita-se que compostos orgânicos cíclicos podem ter desempenhado um importante papel na evolução da vida na terra, tendo importantes funções pré-bióticas. Uma forma de quantificar processos fotoquímicos é por meio da determinação da seção de choque de fotoabsorção. Particularmente, o conhecimento da seção de choque de absorção absoluta para espécies poliatômicas complexas perpassa, em geral, por uma determinação experimental. Nesse contexto, nós realizamos uma investigação experimental dos processos de fotoabsorção e fotoionização por meio da interação de radiação síncrotron, na região de ultravioleta de vácuo, em moléculas orgânicas heterocíclicas na fase gasosa. Especificamente, estamos interessados em estudar as moléculas fundamentais mais simples de 6 e 5 membros, a saber, a Piridina, Pirrol, Furano e Tiofeno, pela importância delas na compreensão da síntese de espécies cíclicas mais complexas do meio interestelar. As medidas experimentais foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, em Campinas-SP, utilizando a técnica da Câmara de Dupla Ionização. Com essa técnica foi possível medir as seções de choque de fotoabsorção, a partir do primeiro limiar de ionização até 21,5 eV, e a eficiência quântica de fotoionização. As seções de choque de fotoionização e decaimento neutro em escala absoluta foram então derivadas desses dados. Além disso, foi realizado um estudo teórico usando o Método Variacional Iterativo de Schwinger (SVIM) e o pacote computacional ePolyScat para calcular a seção de choque de fotoionização do Pirrol. Adicionalmente, foi determinado a seção de choque de fotoionização parcial absoluta (PICS) para cada fragmento da Piridina, a partir do produto da seção de choque de fotoionização (σ_i) com as respectivas produções relativas dos diferentes íons. A regra de soma também foi utilizada para calcular o valor da polarizabilidade estática de dipolo elétrico para estas moléculas. Comparações são feitas com dados experimentais e teóricos disponíveis na literatura.

Palavras Chaves: Fotoabsorção; Fotoionização; Moléculas Heterocíclicas.

Abstract

Understanding the evolution process of the universe, from the formation of simple molecules to more complex molecules, has been a subject widely discussed in the scientific community. In astrobiology it is believed that cyclic organic compounds may have played an important role in the evolution of life on earth, having important prebiotic functions. One way of quantifying photochemical processes is by determining the photoabsorption cross section. Particularly, knowledge of the absolute absorption cross section for complex polyatomic species generally passes through an experimental determination. In this context, we perform an experimental investigation of the processes of photoabsorption and photoionization by means of the interaction of synchrotron radiation in the ultraviolet region of vacuum in heterocyclic organic molecules in the gas phase. Specifically, we are interested in studying the simpler 6 and 5-membered fundamental molecules, namely, Pyridine, Pyrrole, Furan and Thiophene, for their importance in understanding the synthesis of more complex cyclic species in the interstellar medium. The experimental measurements were realized at the National Laboratory of Synchrotron Light, in Campinas-SP, using the technique of the Dual Ionization Chamber. With this technique it was possible to measure the photoabsorption cross sections, from the first ionization threshold up to 21.5 eV, and the quantum efficiency of photoionization. The absolute-scale photoionization and neutral decay sections were then derived from these data. In addition, a theoretical study was carried out using the Schwinger Iterative Variational Method (SVIM) and the ePolyScat computational package to calculate the photoionization cross section. Additionally, the absolute partial photoionization cross section for each fragment of pyridine was determined from the product of the photoionization cross section with the respective relative productions of the different ions. The sum rule was also used to calculate the value of the static polarization of electric dipole for these molecules. Comparisons are made with experimental and theoretical data available in the literature.

Keywords: Photoabsorption; Photoionization; Heterocyclic Molecules

Sumário

Agradecimentos	v
Lista de Figuras	xviii
Lista de Tabelas	xix
1 Introdução	1
2 Interação da Radiação com a Matéria	7
2.1 Teoria Eletromagnética	7
2.2 Tratamento Semiclássico	10
2.3 Transição Entre Dois Níveis Energéticos	11
2.4 Aproximação de Bohr-Oppenheimer	17
3 Estudo Geral do Espalhamento	21
3.1 Processos de Espalhamento	21
3.2 Seção de Choque	23
3.3 Amplitude de espalhamento de uma partícula sob a influência de um potencial	24
3.4 Equação de Lippmann Schwinger	27
4 Metodologia Experimental no Estudo da Seção de Choque	33

4.1	Luz Síncrotron	34
4.2	LNLS e Estação Experimental	35
4.2.1	Linha de Luz D05A:TGM	38
4.3	Técnica da Câmara Dupla de Ionização	40
4.4	Detalhes da Estação Experimental	46
4.5	Validação e Procedimento Experimental	49
4.5.1	Regra de Soma	53
5	Moléculas Heterocíclicas Nitrogenadas: Piridina e Pirrol	57
5.1	Molécula da Piridina	58
5.1.1	Aspectros Gerais	58
5.1.2	Resultados para as Seções de Choque e Rendimento Quântico	60
5.1.3	Comparação com os Espectros de Fotoelétrons	65
5.1.4	Seções de Choque Parciais de Fotoionização	67
5.2	Molécula da Pirrol	69
5.2.1	Aspectros Gerais	69
5.2.2	Resultados para as Seções de Choque e Rendimento Quântico	70
5.2.3	Comparação com os Espectros de Fotoelétrons	77
5.3	Estudo Comparativo das Moléculas da Piridina e Pirrol	78
6	Moléculas Heterocíclicas Com Anel de Cinco Membros: Furano e Tiofeno	81
6.1	Molécula do Furano	81
6.1.1	Aspectros Gerais	81
6.1.2	Resultados para as Seções de Choque e Rendimento Quântico	83
6.1.3	Comparação com os Espectros de Fotoelétrons	88

6.2	Molécula do Tiofeno	90
6.2.1	Aspectros Gerais	90
6.2.2	Resultados para as Seções de Choque e Rendimento Quântico	92
6.2.3	Comparação com os Espectros de Fotoelétrons	96
6.3	Estudo Comparativo das Moléculas do Furano e Tiofeno	98
7	Conclusão e Perspectivas	101
A	Métodos Teóricos	105
A.1	Método de Hartree-Fock	105
A.1.1	Método de Hartree-Fock Restrito	108
A.1.2	Funções de Base	110
A.2	Descrição do Problema de Espalhamento	110
A.3	Método Variacional Iterativo de Schwinger	117
B	Análise do Erro	125
C	Tabelas	127
D	Artigo	139

Lista de Figuras

3.1	Representação de uma colisão entre o feixe incidente (partículas X), colimado, com um alvo (partícula Y). O detector na figura registra o número de partículas espalhadas através dos ângulo sólido $d\Omega$ em relação à direção original do feixe incidente.	22
3.2	Representação do potencial de alcance finito.	30
4.1	Espectro Eletromagnético [7].	34
4.2	Emissão de radiação síncrotron por um feixe de elétron relativístico, curvado pelo campo magnético de um eletroímã [37].	35
4.3	Instalações do LNLS [7].	36
4.4	Ilustração da localização do LINAC, BOOSTER, STORAGE RING, bem como das linhas de luz [7].	37
4.5	Esquema da Linha de Luz TGM [7].	39
4.6	Ocorrência dos possíveis fenômenos da interação da radiação com um volume de gás.	41
4.7	Câmara Dupla de Ionização. Imagem retira da referência [43]	42
4.8	Arranjo Experimental	47
4.9	Baratrom-MKS de modelo 624B01T.	48
4.10	Fonte de Tensão	48

4.11	Picoamperímetros Keithley1 e Keithley2, modelos 6514.	49
5.1	Estrutura Geométrica da Molécula do Piridina	59
5.2	Gráfico das seções de choque de fotoabsorção (σ_a) da Piridina na faixa de energia VUV. (Em azul), resultados do atual trabalho; (em cinza) dados de alta resolução de Tixier <i>et al.</i> [61]; (em preto) dados de baixa resolução de Tixier <i>et al.</i> [61]; (em vermelho) dados teóricos de Tenório <i>et al.</i> [70].	61
5.3	Combinação do espectro de fotoabsorção de alta resolução de Tixier <i>et al.</i> [61] (em roxo), as seções de choque de fotoabsorção do presente estudo (em azul) e a extrapolação para altas energias (em vermelho), para a molécula de Piridina.	63
5.4	Comparação dos nossos resultados da eficiência quântica de ionização (em roxo) com os dados de Tixier <i>et al.</i> [61] (em preto), para a molécula da Piridina.	64
5.5	Espectros das seções de choque de fotoabsorção (em azul), fotoionização (em laranja), decaimento neutro (em vermelho) e espectro da eficiência quântica de ionização (em roxo) do atual estudo, para a molécula da Piridina.	65
5.6	Comparação da seção de choque de fotoabsorção (em azul) e eficiência quântica de ionização (em roxo) com os espectros de fotoeletrônicos (PES) de Moghaddam <i>et al.</i> [74] (em vermelha) e de Smialek <i>et al.</i> [53] (em preta), para a molécula de Piridina.	66
5.7	Seção de choque de fotoionização parcial da Piridina.	68
5.8	Estrutura Geométrica da Molécula do Pirrol	69
5.9	Gráfico das seções de choque de fotoabsorção (σ_a) do Pirrol na faixa de energia VUV. (Em azul), resultados do atual trabalho; (em preto) os dados de Palmer <i>et al.</i> [87]; (em cinzas) dados de Rennie <i>et al.</i> [88]; (em vermelho) os dados de Tenório <i>et al.</i> [70]	71
5.10	Combinação do espectro de fotoabsorção de Palmer <i>et al.</i> [87] (em roxo), da seção de choque de fotoabsorção do atual trabalho (em azul) e a extrapolação para altas energias (em vermelha), para a molécula do Pirrol.	73

5.11	Espectros das seções de choque de fotoabsorção (em azul), fotoionização (em laranja), decaimento neutro (em vermelho) e espectro da eficiência quântica de ionização (em roxo) do atual estudo, para a molécula do Pirrol.	74
5.12	Seções de choque de fotoionização associados ao comprimento L (σ_i^L) do atual trabalho, do orbital mais externo da molécula do Pirrol, usando cálculo teórico. (Em vermelho) resultado usando o método teórico do SVIM; (em preto) resultado utilizando o pacote computacional ePolyScat sem polarizações; (em roxo) resultado usando o ePolyScat com polarização	75
5.13	Seções de choque de fotoionização associados ao comprimento L teóricos (σ_i^L) e experimental do atual trabalho, para a molécula do Pirrol, na faixa de energia VUV. (Em laranja), resultado experimental; (em preto) resultado teórico usando o ePolyScat sem polarização; (em roxo) resultado teórico usando o ePolyScat com polarização.	76
5.14	Comparação da seção de choque de fotoabsorção (em azul) e eficiência de ionização quântica (em roxo) com os espectros de fotoelétrons de Kuppermann <i>et al.</i> [102] (em vermelho) e de Derrick <i>et al.</i> [97] (em preto), para a molécula do Pirrol.	78
6.1	Estrutura Geométrica da Molécula do Furano	82
6.2	Gráfico das seções de choque de fotoabsorção (σ_a) da Piridina na faixa de energia VUV. (Em azul), resultados do atual trabalho; (em cinza) dados de Rennie <i>et al.</i> [116]; (em verde) dados de Palmer <i>et al.</i> [119]; (círculos preto) dados de Holland <i>et al.</i> [103]; (em vermelho) dados teóricos de Tenório <i>et al.</i> [70].	84
6.3	Combinação do espectro de fotoabsorção de Holland <i>et al.</i> [103] (em roxo), da seção de choque de fotoabsorção do atual trabalho (em azul) e a extrapolação para altas energias (em vermelho), para a molécula do Furano.	86
6.4	Espectros das seções de choque de fotoabsorção (em azul), fotoionização (em laranja), decaimento neutro (em vermelho) e espectro da eficiência quântica de ionização (em roxo) do atual estudo, para a molécula do Furano.	87

6.5	Comparação da seção de choque de fotoabsorção (em azul) e eficiência quântica de ionização (em roxo) com os espectros de fotoelétrons de Kuppermann <i>et al.</i> [102] (em vermelho) e de Derrick <i>et al.</i> [124] (em preto), para a molécula do Furano.	89
6.6	Estrutura Geométrica da Molécula do Tiofeno	90
6.7	Gráfico das seções de choque de fotoabsorção (σ_a) do Tiofeno faixa de energia VUV. (Em azul), resultados do atual trabalho; (em cinza) dados de Rennie <i>et al.</i> [129]; (em violeta) dados de Jones <i>et al.</i> [138]; (em preto) dados de Holland <i>et al.</i> [122]; (em verde) dados de Palmer <i>et al.</i> [130]; (em vermelho) resultados teóricos de Tenório <i>et al.</i> [70].	92
6.8	Combinação do espectro de fotoabsorção de Holland <i>et al.</i> [122] (em roxo), da seção de choque de fotoabsorção do atual trabalho (em azul) e a extrapolação para altas energias (em vermelha), para a molécula do Tiofeno	94
6.9	Espectros das seções de choque de fotoabsorção (em azul), fotoionização (em laranja), decaimento neutro (em vermelho) e espectro da eficiência quântica de ionização (em roxo) do atual estudo, para a molécula do Tiofeno.	95
6.10	Comparação da seção de choque de fotoabsorção (em azul) e eficiência de ionização quântica (em roxo) com os espectros de fotoelétrons de Kuppermann <i>et al.</i> [102] (em vermelho) e de Derrick <i>et al.</i> [97] (em preto), para a molécula do Tiofeno.	97

Lista de Tabelas

C.1	Seção de Choque de Fotoionização (σ_a), Eficiência Quântica de Ionização (η), Seção de Choque de Fotoionização σ_i) e Seção de Choque de Decaimento Neutro (σ_n) da Molécula da Piridina.	127
C.2	Seção de Choque de Fotoionização (σ_a), Eficiência Quântica de Ionização (η), Seção de Choque de Fotoionização σ_i) e Seção de Choque de Decaimento Neutro (σ_n) da Molécula do Pirrol.	130
C.3	Seção de Choque de Fotoionização (σ_a), Eficiência Quântica de Ionização (η), Seção de Choque de Fotoionização σ_i) e Seção de Choque de Decaimento Neutro (σ_n) da Molécula do Furano.	132
C.4	Seção de Choque de Fotoionização (σ_a), Eficiência Quântica de Ionização (η), Seção de Choque de Fotoionização σ_i) e Seção de Choque de Decaimento Neutro (σ_n) da Molécula do Tiofeno.	135

Capítulo 1

Introdução

A busca em entender o conteúdo que constitui a matéria, desde sua origem até as mudanças para a formação dos planetas e da vida, é uma tarefa que tem ganhado grande repercussão no âmbito da ciência, intrigando a humanidade e pesquisadores de diversas áreas, apresentando, assim, um caráter interdisciplinar. Perguntas relacionadas a origem, a evolução, a distribuição e o futuro da vida, na terra ou fora dela, são questões que precisam ser estudadas do ponto de vista científico. Contudo, obter respostas desse processo evolutivo do universo, perpassa por técnicas e análises com extremo rigor da ciência moderna [1, 2]. O campo da astrobiologia tem sido uma área fortemente dedicada em estudar e entender fenômenos dessa natureza que, em decorrência dos avanços tecnológicos, tem sido possível realizar estudos cada vez mais detalhados.

É abordado na literatura que, nos primórdios, o Universo se encontrava em um estado muito denso e quente e, há cerca de 13,7 bilhões de anos, iniciou-se um processo de expansão subita, a qual denominamos de Big Bang. Evidências baseadas em pesquisas e observações apontam que a medida que o universo se expandia [1], provocando um aumento de volume e uma queda na temperatura, moléculas e elementos químicos formavam-se no meio interestelar, sobre tudo no espaço compreendido entre as estrelas.

Essas moléculas servem como matéria-prima para a origem de estrelas, sistemas planetários e, também, como 'depósito' para partículas remanescentes de sistemas estela-

res extintos, além de serem fonte de moléculas complexas, principalmente orgânicas, isto é, moléculas-base para a vida (proteínas, lipídeos, ácidos nucleicos, entre outros), possibilitando o surgimento da vida no nosso planeta. Por exemplo, no ano corrente (2019) foram encontradas evidências de cerca de 200 moléculas no meio interestelar [3]. Nos primeiros modelos apresentados por Van de Hulst em 1943, os átomos mais abundantes nos meios interestelares (O, C, N), após o hidrogênio, se fixariam na superfície de grãos interestelares, cuja temperatura está na ordem 10K, e se combinariam com átomos de hidrogênio ali presentes, formando moléculas de água (H_2O), amônia (NH_3) e metano (CH_4) [1, 4].

Nesse contexto, o estudo de moléculas pré-bióticas simples é de fundamental importância para entender a formação de moléculas orgânicas complexas como, por exemplo, os aminoácidos, as proteínas e as nucleobases presentes no DNA e no RNA [5, 6, 2]. Em astrobiologia acredita-se que compostos orgânicos cíclicos podem ter desempenhado um importante papel na evolução da vida na terra, tendo importantes funções pré-bióticas.

Estudos teóricos e experimentais envolvendo seção de choque de fotoabsorção e fotoionização de espécies moleculares têm sido realizados, extensivamente, para quantificar processos fotoquímicos em ambientes como a atmosfera terrestre superior e o meio interestelar, onde densidades significativas de fótons de ultravioleta e ultravioleta de vácuo estão presentes. Experimentalmente, o estudo pode ser realizado por meio da simulação de um ambiente no qual estes processos teriam acontecido, enquanto a abordagem teórica envolve cálculos de estrutura eletrônica, dinâmica dos núcleos e processos de espalhamento. Particularmente, o conhecimento das seções de choque de fotoionização e fotoabsorção absolutas para espécies poliatômicas complexas perpassa, em geral, por uma determinação experimental.

A fotoabsorção é um dos processos decorrente da interação de um campo eletromagnético com a matéria (que pode ser uma molécula, átomos ou grupo de átomos, no estado gasoso, líquido ou sólido) em um estado eletrônico, vibracional e rotacional. A partir dessa interação, pode acontecer uma transição eletrônica na qual os elétrons são excitados para uma região do contínuo, deixando a matéria ionizada. O fenômeno de fotoionização pode ocorrer em faixas de energia mais baixa (em torno do primeiro potencial de ionização) onde acontecem excitações de valência, energia intermediária em que elétrons são ejetados da

molécula deixando-a ionizada diretamente (abertura de canais) e alta energia a qual ocorre a excitação de camada interna.

Especificamente, a proposta deste trabalho está inserido dentro de um contexto, o qual só é possível por meio de uma análise teórico-experimental da fotoestabilidade de moléculas orgânicas heterocíclicas fundamentais mais simples, de 5 e 6 membros, pela importância destas na compreensão da síntese de espécies cíclicas mais complexas do meio interestelar. Do ponto de vista experimental, o Laboratório Nacional de Luz Síctron (LNLS) [7], que constitui uma fonte de radiação ionizante, tem sido essencial tanto nos estudos desses grupos de moléculas como, também, nos grupos amina e amida, dentro outros. Essa radiação é gerada pela aceleração de elétrons em alta velocidade (próxima da velocidade da luz). No estudo teórico, existe uma grande dificuldade, visto que uma molécula heterocíclica é composta por um grande número elétrons e núcleos interagindo entre si e o custo computacional é alto. Tendo em vista essa dificuldade, métodos aproximativos tem sido desenvolvidos de tal forma que fosse possível a resolução desses sistemas. Dentre os métodos, podemos citar o Método Variacional Iterativo de Schwinger (SVIM) [8, 9, 10], o Método de Frações Contínuas (MCF) [10, 5, 11]. Além desses métodos, existe um pacote computacional denominado ePolyScat [12, 13].

Nesse âmbito, foi realizado um estudo experimental de quatro moléculas heterocíclicas, a saber: Piridina (C_5H_5N), Pirrol (C_4H_5N), Furano (C_4H_4O) e Tiofeno (C_4H_4S). Esse estudo consiste na determinação da seção de choque de fotoabsorção, eficiência quântica de ionização e, a partir daí, na obtenção das seções de choque de fotoionização e decaimento neutro. Neste trabalho, utilizamos a faixa de energia que compreende a região do ultravioleta de vácuo (entre o primeiro potencial de ionização de cada molécula e 21,56 eV), intervalo de energia da radiação ultravioleta proveniente do Sol. Com esse intervalo de energia foram feitas as medidas da seções de choque utilizando uma Câmara Dupla de Ionização [14]. Além dessa análise experimental, também foram realizados cálculos teóricos para determinar a seção de choque de fotoionização do Pirrol, usando o Método Variacional Iterativo de Schwinger (SVIM) e o pacote computacional ePolyScat. É importante salientar que estudos de processos de fotoionização de moléculas complexas, além de levar um maior conhecimento

da fotoestabilidade destes compostos, também contribui com pesquisas de radioastronomia, ciência dos cometas e para estudos de exobiologia, quando expostos a radiação com comprimentos de onda na região do ultravioleta de vácuo e raios-x moles.

Nesse contexto, a presente Tese apresenta a seguinte estrutura: no Capítulo 2 discutimos a teoria semiclássica do processo de interação da radiação eletromagnética com a matéria, por meio da teoria eletromagnética, e definimos o Hamiltoniano de interação. Ainda neste capítulo chegamos a uma expressão para a seção de choque diferencial. Além disto é feita uma discussão da aproximação de Bohr-Oppenheimer no estudo do espalhamento. No Capítulo 3 é feita uma abordagem sobre a teoria geral do espalhamento, bem como uma descrição dos processos de espalhamentos. Ainda neste Capítulo, mostramos que a seção de choque está relacionada com a amplitude de espalhamento de uma partícula sob a influência de um potencial e finalizamos obtendo a equação de espalhamento de Lippmann-Schwinger.

No Capítulo 4 descrevemos a fundamentação experimental, assim como o desenvolvimento da técnica utilizada para a realização das medidas da seção de choque de fotoabsorção e fotoionização das moléculas cíclicas. Também explicamos detalhes sobre a luz síncrotron, gerada no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), e da aparelhagem utilizada, ou seja, a Câmera Dupla de Ionização [14]. Os resultados experimentais, das moléculas Piridina e Pirrol, e teóricos, do Pirrol, estão descritos no Capítulo 5, assim como as comparações destes resultados experimentais com outros retirados da literatura e entre os dados teóricos. No Capítulo 6 apresentamos nossos resultados experimentais das moléculas Furano e Tiofeno comparado com dados extraídos da literatura. A conclusão e as perspectivas deste trabalho estão no capítulo 6.

No apêndice A trata, especificamente, dos método teórico no estudo do espalhamento, isto é, o Método de Hartree-Fock Restrito, utilizado para obter os orbitais moleculares, combinados com as funções de base do tipo gaussianas. Em seguida, definimos o problema de espalhamento (íon + alvo) e mostramos que o problema de fotoionização é equivalente ao problema de espalhamento de uma única partícula, por um potencial. Além disso, é feita uma discussão do Método Variacional Iterativo Schwinger (SVIM) para obter as matrizes de transição e a seção de choque. No apêndice B é feita uma discussão a

respeito do erro experimental global associado as nossas medidas. As tabelas com os valores dos resultados das seções de choque de fotoabsorção, fotoionização, decaimento neutro e da eficiência quântica de ionização das moléculas estudadas, obtidos experimentalmente, são apresentadas no apêndice C. Por fim, no apêndice D é apresentado um artigo com os resultados experimentais da Piridina, publicado no The Journal of Physical Chemistry A.

Capítulo 2

Interação da Radiação com a Matéria

A determinação da seção de choque de fotoabsorção e fotoionização, por meio da caracterização do processo de espalhamento, é possível a partir de uma descrição dos fenômenos envolvendo a interação da radiação com a matéria, do ponto de vista semi-clássico, isto é, quando a matéria é tratada quanticamente e o fóton é um campo de radiação clássico. Esses fenômenos incluem excitação eletrônica, vibracional e nuclear, ionização, dissociação, fluorescência, dentre outros. Em particular, na excitação os elétrons são levados para níveis com energia mais alta e na ionizada ocorre a remoção completa de um ou mais elétrons [15, 16, 17]. Nesse contexto, visando estudar a seção de choque de fotoionização, é de suma importância discutir o evento da interação da radiação com moléculas, estando ou não, no estado gasoso.

2.1 Teoria Eletromagnética

A teoria clássica do eletromagnetismo é estabelecida em termos das equações de Maxwell [18, 19], as quais são sintetizadas por meio dos campos elétrico e magnético. Adotando o sistema internacional de unidades (SI), estas equações podem ser escrita, na forma diferencial, como:

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \tag{2.1}$$

$$\nabla \times \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0 \quad (2.2)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} - \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = \mu_0 \mathbf{J} \quad (2.3)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (2.4)$$

em que $\rho(\mathbf{r}, t)$ (densidade de carga) e $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$ (densidade de corrente) são as fontes do campo eletromagnético, μ_0 a permeabilidade magnética no vácuo e ϵ_0 a permissividade elétrica no vácuo [17, 18].

Estas equações são fundamentais no estudo do processo em que partículas carregadas são submetidas a um campo eletromagnético. O campo eletromagnético é descrito em termos de $\mathbf{E}$ e $\mathbf{B}$. No entanto, a descrição deste campo envolvem um conjunto de equações o que tornam mais trabalhoso. Uma forma mais simples é escrever os campos elétrico e magnético em termos de dois potenciais, escalar $\varphi(\mathbf{r}, t)$ e vetorial $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ [18], isto é,

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

$$\mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} - \nabla \varphi \quad (2.6)$$

É possível mostra que estas equações satisfazem as equações homogêneas (2.1) e (2.2). Por outro lado, substituindo a equação (2.6) em (2.4) e combinando as expressões (2.6) e (2.5) com a (2.3), as equações não homogêneas de Maxwell resultam em

$$\nabla^2 \varphi + \frac{\partial}{\partial t}(\nabla \cdot \mathbf{A}) = -\frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (2.7)$$

$$\nabla^2 \mathbf{A} - \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} - \nabla(\nabla \cdot \mathbf{A} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \varphi}{\partial t}) = -\mu_0 \mathbf{J} \quad (2.8)$$

Entretanto, as equações (2.7) e (2.8) não definem univocamente os potenciais. Com isto, podemos impor mudanças extras a $\varphi(\mathbf{r}, t)$ e $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$, de tal forma que $\mathbf{E}$ e $\mathbf{B}$ sejam invariantes [19]. Essas mudanças são denominadas transformação de calibre, dadas por [18, 19]:

$$\mathbf{A}' = \mathbf{A} + \nabla \lambda(\mathbf{r}, t) \quad (2.9)$$

$$\varphi' = \varphi - \frac{\partial \lambda}{\partial t} \quad (2.10)$$

onde λ é uma função arbitrária denominada de função de calibre.

Utilizando o calibre de Coulomb, também chamado de calibre de radiação,

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

para os potenciais e assumindo a inexistência de fontes, ou seja, $\rho(\mathbf{r}, t) = 0$ e $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = 0$, as equações (2.7) e (2.8) ficam

$$\nabla^2 \varphi(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (2.12)$$

$$\nabla^2 \mathbf{A} - (\mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2}) = 0 \quad (2.13)$$

A expressão (2.12) é conhecida como equação de Laplace e tem como solução

$$\varphi(\mathbf{r}, t) = \text{constante} \quad (2.14)$$

Já a expressão (2.13) é uma equação de onda para o potencial vetor e tem como solução uma onda plana monocromática se propagando no espaço, escrita na forma

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = 2\mathbf{A}_0 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \hat{\boldsymbol{\epsilon}} \quad (2.15)$$

onde $\omega^2 = k^2 c^2$, $\mathbf{k}$ é o vetor na direção de propagação da onda eletromagnética, A_0 é a amplitude da onda e $\hat{\boldsymbol{\epsilon}}$ é um versor na direção do potencial vetor $\mathbf{A}$. Impondo o calibre de Coulomb [equação (2.11)], o potencial vetor apresenta características de ondas transversais.

Com este resultado, os campos elétrico e magnético assumem as formas:

$$\mathbf{E} = -2\omega A_0 \hat{\mathbf{e}} \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \quad (2.16)$$

$$\mathbf{B} = -2A_0(\mathbf{k} \times \hat{\mathbf{e}}) \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t). \quad (2.17)$$

Ainda assim, precisamos determinar A_0 . Esta amplitude é obtida por meio de uma relação entre a densidade de energia do campo de radiação, calculada de forma semiclássica, e a densidade de energia, associada ao número de fótons no campo de radiação. Com isto, é possível mostrar que a amplitude é dada por:

$$A_0(\omega) = \left(\frac{\hbar N}{2\epsilon_0 \omega V} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.18)$$

2.2 Tratamento Semiclássico

O tratamento semiclássico consiste em assumir o campo de radiação classicamente e o sistema molecular quanticamente. Assim, o Hamiltoniano associado a interação de uma partícula de carga e e massa m , com o campo eletromagnético externo, é escrito da seguinte forma:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} (-i\hbar\nabla - e\mathbf{A})^2 \quad (2.19)$$

Nesta equação, $\mathbf{A}$ é o potencial vetor associado ao campo eletromagnético e o termo $-i\hbar\nabla$ é o operador momento linear do elétron, obtido a partir do princípio da correspondência [20, 21, 18]:

$$\mathbf{P} \rightarrow -i\hbar\nabla \quad (2.20)$$

Expandindo o termo quadrático da equação (2.19), temos

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} [-\hbar^2 \nabla^2 + i\hbar e(\hbar \nabla \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot (\nabla) + \mathbf{e}^2 \mathbf{A} \cdot \mathbf{A})] \quad (2.21)$$

Usando o calibre de Coulomb ($\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$) e assumindo a aproximação de campo de radiação fraco [22], na qual podemos desprezar o termo $\mathbf{A} \cdot \mathbf{A}$, o Hamiltoniano molecular não relativístico assume a forma:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{i\hbar e}{m} \mathbf{A} \cdot \nabla \quad (2.22)$$

Utilizando as equações (2.15) e (2.18), esta equação pode ser reescrita como:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - 2\frac{e}{m} \left(\frac{\hbar N}{2\epsilon_0 \omega V} \right)^{\frac{1}{2}} \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \hat{\epsilon} \cdot \mathbf{P} \quad (2.23)$$

em que o primeiro termo $\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2\right)$ representa a energia cinética do elétron e o segundo termo, onde usamos $\mathbf{P} \rightarrow -i\hbar \nabla$, representa a energia de interação da radiação com a matéria [16, 23].

2.3 Transição Entre Dois Níveis Energéticos

O processo de transição entre dois estados energéticos (estado i para o estado f) [15, 24], devido a interação da radiação, pode ser quantificado por meio da seção de choque a qual é definida como a razão entre o fluxo de energia absorvida para acontecer a transição entre estes dois estados e o fluxo da energia incidente. Este processo, que envolve absorção e emissão de fótons por uma molécula, pode ser estudado com auxílio da Teoria de Perturbação Dependente do Tempo, visto que, o Hamiltoniano associado ao sistema molecular apresenta um termo dependente do tempo.

Supondo um caso mais simples, em que um único elétron participe do processo de transição no qual o sistema estando num estado inicial e , ao absorver um fóton de energia, passa para um outro estado (final). Neste caso, vamos assumir que o campo externo seja fraco e, com isto, a perturbação passa a ser pequena. Dessa forma, considerando um conjunto

de autofunções do sistema não perturbado (ψ_n^0), ortonormais, e sua evolução temporal dada pelo fator exponencial $e^{\frac{-iE_n t}{\hbar}}$, é possível expandir a função de onda total em termos desse conjunto,

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = \sum_n a_n(t) \psi_n^0(\mathbf{R}, \mathbf{r}) e^{\frac{-iE_n t}{\hbar}} \quad (2.24)$$

onde $a_n(t)$ são os coeficientes dessa expansão e depende explicitamente do tempo.

Usando esta expressão na a equação de Schrödinger associado ao hamiltoniana dado pela equação (2.23) e multiplicando à esquerda por (ψ_f^0), podemos chegar na seguinte equação

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} a_f(t) = \sum_n V_{fn}(t) a_n(t) e^{i\omega_{fn} t} \quad (2.25)$$

onde $\omega_{fn} = \frac{(E_f - E_n)}{\hbar}$ é a frequência de transição de Bohr entre os estados inicial e final e o termo $V_{fn}(t)$ é o potencial de interação dado por:

$$V_{fn} = \int \psi_f^{0*}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) V(t) \psi_n^0(\mathbf{R}, \mathbf{r}) d\mathbf{R} d\mathbf{r} \quad (2.26)$$

com

$$V(t) = -2 \frac{e}{m} \left(\frac{\hbar N}{2\epsilon_0 \omega V} \right)^{\frac{1}{2}} \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{P} \quad (2.27)$$

A expressão (2.25) é um conjunto de equações acopladas pelo potencial externo $V(t)$ e, também, é equivalente à equação de Schrödinger que descreve a evolução temporal do sistema molecular [23, 17].

Considerando que as autofunções ψ_i^0 represente o estado inicial do sistema não perturbado, no instante $t = 0$ podemos ter a seguinte condição: $a_{n=i}(0) = 1$ e $a_{n \neq i}(0) = 0$. Assim, considerando uma perturbação fraca, isto é, com V_{fn} pequenos, podemos utilizar a Teoria de Perturbação em primeira aproximação. Nesse caso, inserindo os valores dos coeficientes $a_n(t)$ do lado direito da equação (2.25), para o instante inicial $t = 0$ [23], podemos concluir que para $f \neq i$, com $n = i$, a evolução temporal do sistema é regida por

$$a_f(t) = i\hbar \int_{t_0}^t dt' V_{fi}(t') e^{i\omega_{fi} t'} \quad (2.28)$$

que representa a amplitude de probabilidade de achar o sistema em um determinado estado final $\psi_f^0(\mathbf{R}, \mathbf{r})$.

A probabilidade de uma molécula, estando no estado inicial ψ_i^0 em $t = 0$, ser encontrada no estado ψ_f^0 , num instante de tempo t , é

$$P_{fi} = |a_f(t)|^2 \quad (2.29)$$

e a taxa de transição é obtida da seguinte maneira:

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{d}{dt} P_{fi} \quad (2.30)$$

Usando a seguinte expressão:

$$\cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) = \frac{(e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} e^{-i\omega t} + e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} e^{i\omega t})}{2} \quad (2.31)$$

podemos escrever o potencial de interação dependente do tempo, em termos de exponenciais, ou seja,

$$V(t) = -\frac{e}{m} A_0 (e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} e^{-i\omega t} + e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} e^{i\omega t}) \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} \quad (2.32)$$

Assumindo a aproximação de dipolo, na qual o comprimento de onda é muito maior do que qualquer das dimensões do átomo ($\lambda \gg R_0$), a equação (2.32) fica:

$$V(t) = -\frac{e}{m} A_0 \cos(\omega t) \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} \quad (2.33)$$

onde usamos as seguintes aproximações: $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \simeq 1$ e $e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \simeq 1$.

Como este termo é uma pequena perturbação, o valor esperado do termo perturbado assume a seguinte forma:

$$V_{fi} = -\frac{e}{m} A_0 \hat{\mathbf{e}} \cdot \langle \psi_f^0 | \mathbf{p} | \psi_i^0 \rangle \cos(\omega t) \quad (2.34)$$

Esta expressão representa o elemento de matriz de transição dependente do tempo, entre os dois estados: inicial e final.

Usando a relação de comutação associado ao momento da partícula:

$$\mathbf{p} = \frac{ime}{\hbar} [\mathbf{H}_{mol}, \mathbf{r}] \quad (2.35)$$

e substituindo esta relação na equação (2.34), o elemento de matriz do operador de perturbação é escrito pela expressão:

$$V_{fi} = D\omega_{fi}\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{d}_{fi} \cos(\omega t) \quad (2.36)$$

em que $D = -iA_0$ e $\mathbf{d}_{fi}$ é o momento de dipolo elétrico, dado por:

$$\mathbf{d}_{fi} = \langle \psi_f^0 | \mathbf{r} | \psi_i^0 \rangle \quad (2.37)$$

Substituindo a expressão (2.36) na equação (2.25) e integrando, encontramos a amplitude de probabilidade de transição entre os dois estados,

$$a_f(t) = \frac{D}{2\hbar} \omega_{fi} \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{d}_{fi} \left\{ \frac{1 - e^{[i(\omega_{fi} + \omega)t]}}{\omega_{fi} + \omega} + \frac{1 - e^{[i(\omega_{fi} - \omega)t]}}{\omega_{fi} - \omega} \right\} \quad (2.38)$$

Esta equação nos permite fazer duas análises referente aos seguintes processos: emissão e de absorção de fótons pelo sistema. Como aqui neste trabalho, estamos interessados nos processos de absorção, vamos considerar o caso em que a frequência ω se aproxima da frequência ω_{fi} , isto é, $\omega \simeq \omega_{fi}$ e o primeiro termo desta equação torna-se muito pequeno comparado com o segundo. Com isto, a equação (2.38) assume a forma

$$a_f(t) = \frac{D}{2\hbar} \omega_{fi} \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{d}_{fi} \left\{ \frac{1 - e^{[i(\omega_{fi} - \omega)t]}}{\omega_{fi} - \omega} \right\} \quad (2.39)$$

Usando a relação

$$(1 - e^{[i(\omega_{fi} - \omega)t]})^2 = 4 \sin^2[(\omega_{fi} - \omega) \frac{t}{2}] \quad (2.40)$$

e a representação da função delta de Dirac

$$\delta(\omega_{fi} - \omega) = \frac{2}{\pi} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sin^2[(\omega_{fi} - \omega)\frac{t}{2}]}{(\omega_{fi} - \omega)^2 t} \quad (2.41)$$

na equação (2.39) e depois substituindo o resultado na expressão (2.29), a probabilidade de ocorrer uma transição entre o estado inicial e final passa a ser escrito na forma:

$$P_{fi} = 2\pi \left| \frac{D}{2\hbar} \omega_{fi} \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{d}_{fi} \right|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega) t \quad (2.42)$$

Com este resultado, a taxa de transição é dada por:

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{4\pi^2 N \omega_{fi}^2}{\hbar V} |\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{d}_{fi}|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega) \quad (2.43)$$

Por fim, a seção de choque, definida como a razão entre a radiação absorvida pela molécula para realizar a transição e a intensidade da radiação incidente [15, 24], é dada por:

$$\sigma(\omega) = \frac{4\pi^2 N \omega_{fi}^2}{\hbar V \omega} |\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{d}_{fi}|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega) \quad (2.44)$$

Integrando a equação acima (2.44) na frequência de radiação (ω), obtemos a seção de choque de transição entre os estados inicial e final

$$\sigma(\omega) = \frac{4\pi^2 N \omega_{fi}}{c \hbar} |\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{d}_{fi}|^2 \quad (2.45)$$

No âmbito desta aproximação semi-clássica, levando em consideração a faixa de energia de ultravioleta de vácuo, a seção de choque de fotoionização duplamente diferencial para a transição de um estado inicial ligado para um estado final de espalhamento, induzida por uma luz linearmente polarizada (na aproximação de dipolo) é definida por [10]:

$$\frac{d^2 \sigma^{L,V}}{d\Omega_{\hat{\mathbf{k}}} d\Omega_{\hat{\eta}}} = \frac{4\pi^2 E}{c} |I_{\mathbf{k}, \hat{\eta}}^{L,V}|^2 \quad (2.46)$$

onde $\mathbf{k}$ é o momento do fotoelétron, $\hat{\eta}$ o versor na direção de polarização da luz, E é a energia do fotoelétron, $I_{\mathbf{k}, \hat{\eta}}^{L,V}$ representa os elementos de matriz de dipolo, associados ao comprimento

L , quando usado o operador $\mathbf{r}$, e a velocidade V , quando usado o operador ∇ . Nesta equação, $I_{\hat{k},\hat{\eta}}^{L,V}$ são denominados coeficientes dinâmicos de fotoionização e são escritos como:

$$I_{\mathbf{k},\hat{\eta}}^L = \sqrt{k} \langle \Psi_i | \mathbf{r} \cdot \hat{\eta} | \Psi_{f,k} \rangle \quad (2.47)$$

e

$$I_{\mathbf{k},\hat{\eta}}^V = \frac{\sqrt{k}}{E} \langle \Psi_i | \nabla \cdot \hat{\eta} | \Psi_{f,k} \rangle \quad (2.48)$$

Em geral, quando tratamos de problemas envolvendo potenciais centrais, que é o nosso caso, a função de onda inicial do estado ligado (Ψ_i) e final do contínuo ($\Psi_{f,k}$) são expandida em ondas parciais, isto é,

$$\Psi_i(\vec{r}) = \frac{1}{r} \sum_{lm} \Psi_i(\vec{r})_{lm} Y_{lm}(\hat{r}) \quad (2.49)$$

e

$$\Psi_{f,k}(\mathbf{r}) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{kr} \sum_{lm'l'm'} i^l [\Psi_{f,k}(\mathbf{r})]_{lm'l'm'} Y_{lm}^*(\hat{r}) \quad (2.50)$$

onde $Y_{lm}^*(\hat{k})$ são os harmônicos esféricos. Com isto, as equações (2.47) e (2.48) assumem as formas:

$$I_{lm\mu}^L = \sqrt{k} \langle \Psi_{i,lm} | r_\mu | \Psi_{f,k,lm} \rangle \quad (2.51)$$

e

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

em que r_μ e ∇_μ são as componentes das coordenadas esféricas dos operadores $\mathbf{r}$ e ∇ .

Integrando a equação (2.46) sobre todas as orientações da molécula com referência a uma direção fixa, é possível obter a seção de choque de fotoionização para uma molécula em fase gasosa, medida no referencial do laboratório. A equação (2.45) pode ser reescrita na forma [10]:

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

onde (β, γ) são os ângulos de Euler que relacionam os dois sistemas de referência. Integrando esta equação (2.53) obtemos a a seção de choque diferencial no referencial do laboratório,

isto é,

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

onde $\beta^{L,V}$ é o parâmetro de assimetria que fornece a distribuição angular dos fotoelétrons, $P_2(\cos \theta)$ é o polinômio de Legendre de ordem 2, θ é o ângulo entre a direção de polarização da luz e o momento do fotoelétron e $\sigma^{L,V}$ é a seção de choque total medida sobre todas as polarizações e direções do fotoelétron, dada por [10]:

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

2.4 Aproximação de Bohr-Oppenheimer

Em cálculos de estrutura eletrônica, assim como em problemas envolvendo processos de espalhamentos, o ponto de partida consiste na descrição do alvo. Neste caso, o sistema molecular a ser tratado é constituído por um conjunto de N elétrons e M núcleos, que interagem mutualmente entre si e com o meio externo [17]. Sendo assim, o problema geral na mecânica quântica resume-se em resolver a equação de Schrödinger não relativística e independente do tempo para esse conjunto de partículas:

$$\left[-\sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i,A} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i,i>j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A,A>B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \right] \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \mathbf{E} \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.56)$$

em que M_A é a massa do A -ésimo núcleo, r_{iA} a distância entre o i -ésimo elétron e A -ésimo núcleo, r_{ij} a distância entre os i -ésimo e j -ésimo elétrons, R_{AB} a distância entre os A -ésimo e B -ésimo núcleos.

Nesta equação, os termos $-\frac{1}{2} \nabla_i^2$ representa a energia cinética dos elétrons, $-\frac{1}{2M_A} \nabla_A^2$ a energia cinética dos núcleos, $-\frac{Z_A}{r_{iA}}$ o potencial de interação elétron-núcleo, $+\frac{1}{r_{ij}}$ o potencial de interação elétron-elétron e $+\frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$ o potencial de interação núcleo-núcleo.

A resolução da equação de Schrödinger independente do tempo para sistemas atômicos e moleculares [equação (2.56)], na qual possui termos que misturam as variáveis nucleares

e eletrônicas, bem como o acoplamento destas variáveis pelo potencial, é impossível analiticamente e inviável numericamente de ser resolvida. Com isto, faz-se necessário introduzir aproximações das quais começamos por destacar a aproximação de Born-Oppenheimer [25, 26, 27], em que nos permitirá desacoplar o movimento entre os núcleos e os elétrons.

A aproximação Born-Oppenheimer consiste em assumir que, devido a grande diferença de massas entre elétrons e núcleos, onde suas velocidades relativas são tão discrepantes, podemos considerar que os núcleos estão fixos ou, com velocidades muito menores, enquanto os elétrons (leves e rápidos) se movem em sua volta com grandes velocidades, formando uma nuvem eletrônica bastante organizada, gerando um campo de potencial [23].

Na prática, esta aproximação se resume na seguinte situação física: os elétrons se movem num campo de núcleos fixos enquanto que os núcleos se movem numa Superfície de Energia Potencial (SEP) [25]. Baseado nesta justificativa teórica, é possível separar a dinâmica eletrônica da nuclear. Este argumento valida as observações experimentais relacionadas a divisão do espectro molecular em três regiões: micro-ondas (espectro rotacional), infravermelho (espectro vibracional) e do visível ao ultravioleta (espectro eletrônico)[17].

Desta forma, pode-se inferir que o termo associado a energia cinética nuclear possui uma ordem de grandeza menor que o termo associado a energia eletrônica e, assim sendo, podemos desconsiderá-la. Outro termo que também podemos desconsiderar a energia potencial de repulsão dos núcleos, visto que, passa a se comportar como uma constante que, quando adicionado ao operador, não altera suas autofunções, mas sim seus autovalores que são acrescidos dessa constante e dependem parametricamente das coordenadas nucleares.

No âmbito desta aproximação, o Hamiltoniano total da equação (2.56) resulta num Hamiltoniano eletrônico escrito na forma:

$$\hat{H}^{ele}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_i \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.57)$$

Note que, o operador Hamiltoniano deixa de depender exclusivamente das coordenadas nucleares e, com isto, os autovalores ($\chi_n^{ele}(\mathbf{r}; \mathbf{R})$) do Hamiltoniano eletrônico ($\hat{H}^{ele}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$) são determinados para particulares configurações nucleares ($\mathbf{R}$). Tendo em vista esta dis-

cussão, a equação de autovalor que descreve a dinâmica eletrônica é dada por:

$$\hat{H}^{ele} \chi_n^{ele}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \varepsilon_n^{ele}(\mathbf{R}) \chi_n^{ele}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.58)$$

Observe que a função de onda eletrônica, bem como a energia, são obtidas para particulares valores da configuração nuclear e, por este motivo, para cada posição dos núcleos temos um conjunto de funções de estado e as respectivas energias. É importante destacar que a Superfície de Energia Potencial, para um particular estado eletrônico, é obtida pela expressão:

$$V_n(\mathbf{R}) = \varepsilon_n^{ele}(\mathbf{R}) + \sum_{A, A>B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.59)$$

onde $\varepsilon_n^{ele}(\mathbf{R})$ é a energia eletrônica e $\frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$ é o potencial de interação entre os núcleos.

Capítulo 3

Estudo Geral do Espalhamento

Um dos processos resultante da interação da radiação com a matéria é o de fotoionização no qual um sistema molecular, ao absorver um ou mais fótons, pode ser induzido a uma transição eletrônica e elétrons excitados vão para a região do contínuo, deixando a molécula ionizada [10]. Neste caso, a determinação do estado final (molécula ionizada mais elétron ejetado) pode ser considerado como um problema de espalhamento de um elétron por um centro espalhador. Nesse contexto, no atual capítulo discutimos aspectos da teoria geral do espalhamento, sobretudo a respeito dos principais processos de espalhamento. Também foi feita uma discussão, de forma geral, a respeito da seção de choque e o significado físico da amplitude de espalhamento. Na sequência apresentamos a equação de Lippmann-Schwinger, que é importante na descrição de problemas envolvendo o espalhamento de uma única partícula por um centro espalhador.

3.1 Processos de Espalhamento

O fenômeno de espalhamento pode ser entendido da seguinte forma: suponha um feixe incidente formado por partículas idênticas X (ou elétrons), com momento $\vec{k}_i$, e um alvo constituído por partículas Y (centros espalhadores). Estamos interessados em obter a probabilidade do feixe de elétrons X chegar na região de colisão com momento $\vec{k}_i$, interagir com os centros espalhadores (que pode ser um potencial, átomos ou moléculas) e ser espalhado

e coletado no detector, com momento final $\vec{k}_f$, localizado na direção (θ, ϕ) mediante ao ângulo sólido $d\Omega$ [28, 29]. Esta situação pode ser visualizada na Figura 3.1.

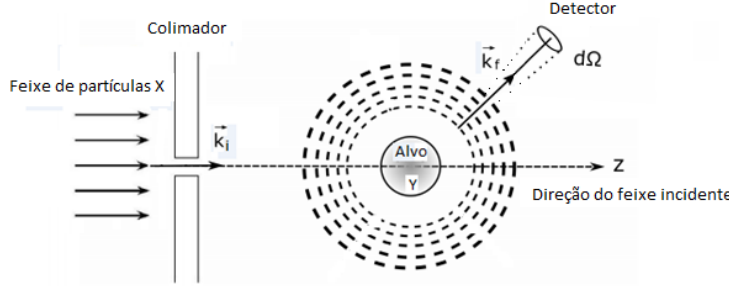


Figura 3.1: Representação de uma colisão entre o feixe incidente (partículas X), colimado, com um alvo (partícula Y). O detector na figura registra o número de partículas espalhadas através do ângulo sólido $d\Omega$ em relação à direção original do feixe incidente.

Observe que o detector está localizado numa região fora do caminho do feixe incidente, o que garante o registro do número de partículas espalhadas, em função dos ângulos de espalhamento $(\theta$ e $\phi)$, após a colisão.

Na colisão, pode ocorrer três processos: espalhamento elástico, espalhamento inelástico e as reações. No espalhamento elástico, a energia cinética do feixe incidente e a energia potencial do alvo se conservam. Esse processo, antes e depois da colisão, pode ser representado pela seguinte configuração:

$$X + Y \Rightarrow X + Y$$

No espalhamento inelástico, parte da energia cinética das partículas X é transferida para o alvo. Supondo o alvo sendo uma molécula, podendo provocar excitação eletrônica, vibracional ou rotacional. A situação pode ser representada na forma:

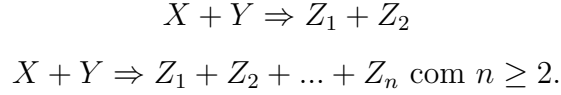
$$X + Y \Rightarrow X' + Y''$$

$$X + Y \Rightarrow X'' + Y'$$

$$X + Y \Rightarrow X' + Y'$$

onde X' , Y' , X'' e Y'' representam estados excitados de X e Y .

Por fim, nas reações ocorrem a alteração na estrutura da molécula, isto é, ionização ou dissociação molecular:



onde Z_1 e Z_n são fragmentos da molécula. Lembrando que cada desdobramento destes corresponde a um canal de espalhamento [30, 31, 32].

3.2 Seção de Choque

A seção de choque, devido a colisão de partículas com um alvo, é uma grandeza que fornece informações fundamentais a respeito dos possíveis canais de espalhamento, abertos ou fechados, para uma dada energia do elétron incidente. Em geral, num experimento de espalhamento um feixe de elétrons bem colimado N_e , por unidade de tempo, incide perpendicularmente sobre a área S do alvo, formado por N_a átomos ou moléculas. Assim, o fluxo incidente sobre o alvo é dado por [33, 34]:

$$\Phi_i = \frac{N_e}{S} \quad (3.1)$$

Neste caso, o número total de elétrons espalhados (Φ_{es}) por unidade de tempo, em um elemento de ângulo sólido $d\Omega$, será diretamente proporcional ao fluxo relativo incidente e ao número de centros espalhadores N' , delimitado pela área S , isto é,

$$d\Phi_{es} = \left(\frac{d\sigma_a}{d\Omega} \right) \Phi_i N' d\Omega \quad (3.2)$$

onde a constante de proporcionalidade $\left(\frac{d\sigma_a}{d\Omega} \right)$ é a seção de choque diferencial [33, 34]. Isolando o termo entre parênteses, nesta equação, a seção de choque diferencial é dada pela seguinte expressão:

$$\frac{d\sigma_a}{d\Omega} = \frac{d\Phi_{es}}{\Phi_i N' d\Omega} \quad (3.3)$$

Esta equação nos diz que a seção de choque diferencial é a razão entre o fluxo de partículas espalhadas em uma superfície esférica ($r^2 d\Omega$) e o fluxo de partículas incidente. A integração desta equação (3.3) sobre o elemento de ângulo sólido $d\Omega$ nas orientações θ e ϕ em relação ao eixo de incidência, resulta na seção de choque integral, ou seja,

$$\sigma_a = \int \left(\frac{d\Phi_{es}}{\Phi_i N' d\Omega} \right) d\Omega \quad (3.4)$$

A seção de choque total é obtida levando em consideração todas as contribuições, isto é, a soma das seções de choque integrais de todos os processos.

3.3 Amplitude de espalhamento de uma partícula sob a influência de um potencial

Na maior parte dos casos, em problemas de espalhamento, estamos interessados em determinar a amplitude de espalhamento $f(\theta, \phi)$, a qual estabelece a probabilidade de uma partícula ser espalhada em uma determinada direção (θ, ϕ) e, também, está relacionada com a seção de choque diferencial [28, 29]. Nesse contexto, precisamos encontrar a solução da equação de Schrödinger independente do tempo não-relativística, em termos dos estados finais do sistema total (elétrons + alvo). Por simplicidade, vamos considerar um problema de colisão mais simples, onde apenas um elétron é espalhado ao interagir com o potencial. Uma outra consideração é assumir que este potencial seja de curto alcance ($V \rightarrow 0$ quando $r \rightarrow \infty$). Em outras palavras, que o elétron seja capturado pelo detector localizado numa região onde não ocorre mais interação entre a partícula espalhada e o alvo.

Sendo assim, a equação de Schrödinger é escrita, em unidades atômicas, como:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}) \quad (3.5)$$

onde o termo $-\frac{1}{2}\nabla^2$ é o operador energia cinética do elétron, $\Psi(\vec{r})$ a função de onda de espalhamento, E a energia total do sistema e $V(\vec{r})$ o potencial de interação.

Na ausência do potencial de interação ($V = 0$), a solução da equação (3.5) é uma onda plana. Assim, podemos imaginar que uma onda plana incidente, movendo-se na direção z , encontra um alvo espalhador produzindo uma onda esférica de saída [29]. Com isto, a função de onda para o elétron espalhado, que satisfaz a equação (3.5) na região assintótica, é dada por [28, 29]:

$$\Psi_k^\pm(\vec{r}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} A \left[e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} + f_k(\theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} \right] \quad (3.6)$$

Observe que esta função é a combinação de dois termos: o primeiro é a solução da partícula livre para o elétron incidente, isto é, uma onda plana $(e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}})$ e o segundo termo representa uma onda esférica $(\frac{e^{ikr}}{r})$ modulada pela amplitude de espalhamento $f_k(\theta, \phi)$. Este último termo carrega informações da interação entre o elétron do contínuo e o alvo.

A amplitude de espalhamento está relacionada com a seção de choque diferencial. Isto pode ser verificado por meio do desenvolvimento da equação da continuidade, associada a equação de Schrödinger, dada por [28, 29]:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j} = 0 \quad (3.7)$$

onde ρ é a densidade de probabilidade e $\vec{j}$ é a densidade de corrente de probabilidade. Ambas são definidas como:

$$\rho = |\Psi(\vec{r})|^2 \quad (3.8)$$

$$\vec{j} = \frac{1}{2i} [\Psi^*(\vec{r}) \vec{\nabla} \Psi(\vec{r})] \quad (3.9)$$

No caso em questão, onde o regime é estacionário, temos que

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad (3.10)$$

logo

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{j} = 0 \quad (3.11)$$

Esta última expressão pode ser escrita como uma integral de superfície. Assim, o fluxo pode ser calculado da seguinte forma:

$$\Phi = \oint d\vec{s} \cdot \vec{j} \quad (3.12)$$

Substituindo a expressão (3.6) em (3.9), usando o operador gradiente em coordenadas esféricas e calculando na direção $\hat{r}$, pode-se obter a seguinte expressão:

$$\vec{j} \cdot \hat{r} = \frac{1}{2i} \left\{ A^* [e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} + f_k^*(\theta, \phi) \frac{e^{-ikr}}{r}] \frac{\partial}{\partial r} A [e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} + f_k^*(\theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r}] \right\} \quad (3.13)$$

Desenvolvendo esta equação, podemos encontrar três termos: o incidente (j_{inc}) associado a onda plana incidente, o espalhador (j_{esp}) associado a onda esférica modulada pela amplitude de espalhamento e o de interferência (j_{int}), o qual envolve os termos cruzados entre as ondas plana e esférica. Sendo assim, a equação (3.13) fica:

$$\vec{j} \cdot \hat{r} = (j_{inc} + j_{esp} + j_{int}) \quad (3.14)$$

sendo que cada um destes são escritos como:

$$j_{inc} = \frac{1}{2i} A^* A (e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}}) \frac{\partial}{\partial r} (e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}) = \frac{A^* A}{2} K_i \quad (3.15)$$

$$j_{esp} = \frac{1}{2i} A^* A (f_k^*(\theta, \phi) \frac{e^{-ikr}}{r}) \frac{\partial}{\partial r} (f_k(\theta, \phi) \frac{e^{-ikr}}{r}) = \frac{A^* A}{2} \frac{K_f}{r^2} |f_k(\theta, \phi)|^2 \quad (3.16)$$

$$j_{int} = \frac{1}{2i} A^* AK \left[f_k(\theta, \phi) \frac{1}{r} e^{ikr(1-\cos(\theta))} + \cos(\theta) f'_k(\theta, \phi) \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} e^{-ikr(1-\cos(\theta))} \right] \quad (3.17)$$

em que os termos de ordem superiores a $\frac{1}{r}$ foram desprezados. Também é possível mostrar que os termos derivados dos cálculos de $\vec{j} \cdot \hat{\theta}$ e $\vec{j} \cdot \hat{\phi}$ são desprezados, pois na região $|\vec{r}| \rightarrow \infty$ eles tendem a zero.

Tomando a razão entre as equações (3.16) e (3.15) e levando em consideração a equação (3.12), onde o cálculo do fluxo espalhado é feito através da superfície esférica $r^2 d\Omega$, é possível escrever a seção de choque, dada pela equação (3.3), como

$$\frac{d\sigma_a}{d\Omega} = \frac{k_f}{k_i} |f_k(\theta, \phi)|^2 \quad (3.18)$$

No caso de colisões elásticas, temos

$$\frac{d\sigma_a}{d\Omega} = |f_k(\theta, \phi)|^2 \quad (3.19)$$

com $k_f = k_i$. Integrando a equação sobre todo ângulo sólido de espalhamento, obtemos a seção de choque integral

$$\sigma_a = \int \frac{d\sigma_a}{d\Omega} d\Omega = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi |f_k(\theta, \phi)|^2 \sin \theta d\theta d\phi \quad (3.20)$$

3.4 Equação de Lippmann Schwinger

Observe que para determinar a seção de choque precisamos obter uma expressão para a amplitude de espalhamento. Neste caso, o ponto de partida será o desenvolvimento

da equação de Schrödinger, utilizando a notação de Dirac, dada pela equação (3.5). Assim, temos

$$[H_0 + V(\vec{r})]|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (3.21)$$

onde $H_0 = -\frac{1}{2}\nabla^2$. Conforme mencionamos na seção 3.2, na ausência da interação ($V(\vec{r}) = 0$) a solução do problema é a função de onda da partícula livre, com momento $\vec{k}_i$, que satisfaz a equação homogênea com energia E , escrita como:

$$[H_0 - E]|\phi_{k_i}\rangle = 0 \quad (3.22)$$

Na presença de um agente espalhador, a solução da equação (3.21) apresenta um formato diferente. No entanto, ela é obtida considerando a mesma energia, visto que estamos estudando o processo de espalhamento elástico, no qual a energia se conserva. Desta forma, usando as equações (3.21) e (3.22) e realizando um cálculo algébrico, a solução do problema de espalhamento fica:

$$|\Psi\rangle = |\phi_{k_i}\rangle + \frac{1}{(H_0 - E)}V(\vec{r})|\Psi\rangle \quad (3.23)$$

A equação acima é conhecida como equação de Lippman Schwinger [28, 29] e satisfaz a condição de contorno, quando $[V(\vec{r}) = 0]$.

Note que a equação (3.23) apresenta uma singularidade, devido ao operador $\left(\frac{1}{H_0 - E}\right)$. Com isto, precisamos introduzir um termo imaginário, resultando em:

$$|\Psi^\pm\rangle = |\phi_{k_i}\rangle + \frac{1}{(H_0 - E \pm i\epsilon)}V(\vec{r})|\Psi^\pm\rangle \quad (3.24)$$

onde $\epsilon \ll 1$. Veja que temos duas funções de espalhamento: $|\Psi^+\rangle$ e $|\Psi^-\rangle$. A função $|\Psi^+\rangle$

representa a solução na qual uma onda plana incidente, com momento $\vec{k}_i$, encontra um potencial de espalhamento produzindo uma onda esférica se afastando do alvo. Já a função $|\Psi^-\rangle$ refere-se uma onda plana incidente, com momento $\vec{k}_f$, encontra um potencial de espalhamento produzindo uma onda esférica se aproximando do alvo.

Escrevendo a equação (3.24) na representação das coordenadas, tendo em vista que o formalismo de Dirac é válido em qualquer representação, e inserindo um conjunto completo de estados de base, temos

$$\langle \vec{r} | \Psi^\pm \rangle = \langle \vec{r} | \phi_{k_i} \rangle + \int d^3 r' G^\pm(\vec{r}, \vec{r}') \langle \vec{r}' | V | \Psi^\pm \rangle \quad (3.25)$$

onde

$$G^\pm(\vec{r}, \vec{r}') = \langle \vec{r} | \frac{1}{(H_0 - E \pm i\epsilon)} | \vec{r}' \rangle \quad (3.26)$$

é a função de Green [32, 28], na representação das coordenadas, que será desonvolvida visando obter a forma da amplitude de espalhamento. Usando a representação dos momenta, $\mathbb{1} = \int dk |k\rangle \langle k|$, encontraremos a função de Green da seguinte forma:

$$G^\pm(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{8\pi^3} \int d\vec{k}' \frac{e^{i\vec{k}' \cdot (\vec{r} - \vec{r}')}}{(k'^2 - k^2 \mp i\epsilon)} \quad (3.27)$$

na qual usamos $E = \frac{k^2}{2}$.

Integrando esta equação (3.27), por meio do teorema de resíduos, pode-se obter uma nova expressão para a função de Green:

$$G^\pm(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{\pm ik|\vec{r} - \vec{r}'|}}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (3.28)$$

Esta equação, para $\vec{r} \neq \vec{r}'$, é conhecida na física matemática como função de Green

da equação de Helmholtz e satisfaz a equação (3.21), na ausência do alvo espalhador:

$$[H_0 + E]G^\pm(\vec{r}, \vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (3.29)$$

Usando o resultado da equação (3.28), a equação de Lippmann-Schwinger assume a expressão:

$$\langle \vec{r} | \Psi^\pm \rangle = \langle \vec{r} | \phi_{k_i} \rangle - \frac{1}{4\pi} \int d^3 r' \frac{e^{\pm ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \langle \vec{r}' | V | \Psi^\pm \rangle \quad (3.30)$$

Lembrando que o nosso interesse é entender o comportamento de $|\Psi^\pm\rangle$, mediante a influência do potencial. Com isto, vamos considerar $V(\vec{r})$ como um potencial local [28], isto é,

$$\langle \vec{r}' | V | \vec{r}'' \rangle = V(\vec{r}) \delta(\vec{r}' - \vec{r}'') \quad (3.31)$$

Utilizando a relação de completicidade $\mathbb{1} = \int d\vec{r}'' |\vec{r}''\rangle \langle \vec{r}''|$, a equação (3.30) torna-se

$$\langle \vec{r} | \Psi^\pm \rangle = \langle \vec{r} | \phi_{k_i} \rangle - \frac{1}{4\pi} \int d^3 r' \frac{e^{\pm ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} V(\vec{r}') \langle \vec{r}' | \Psi^\pm \rangle \quad (3.32)$$

A física do problema se resume em avaliar o comportamento da função de espalhamento ($|\Psi^\pm\rangle$), sob o efeito do agente espalhador centrada numa região espacialmente limitada (potencial de alcance finito), num ponto distante, melhor dizendo, no limite de $|\vec{r}| \rightarrow \infty$, como ilustrado na Figura 3.2.

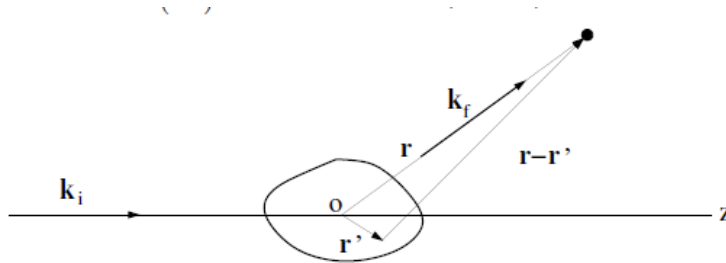


Figura 3.2: Representação do potencial de alcance finito.

Estando o detector num ponto distante, temos $|\vec{r}| \gg |\vec{r}'|$ e o termo $|\vec{r} - \vec{r}'|$ pode ser expandido como

$$|\vec{r} - \vec{r}'| \approx r - \hat{r} \cdot \vec{r}' \quad (3.33)$$

Com isto, a função de Green aproximada é:

$$G^\pm(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{\pm ikr} e^{\mp i\vec{k}' \cdot \vec{r}'}}{r} \quad (3.34)$$

sendo $\vec{k}' \equiv k\hat{r}$. Nesta equação, fizemos a seguinte aproximação no denominar [35, 28, 36]: $|\vec{r} - \vec{r}'| \approx r$.

Repare que o termo $\langle \vec{r} | \phi_{k_i} \rangle$ na equação (3.32) é a função de onda plana, que na representação das coordenadas é dado por:

$$\langle \vec{r} | \phi_{k_i} \rangle = \frac{e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}}}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \quad (3.35)$$

Lembrando que, como consequência da singularidade na equação (3.23), escrevemos a função de espalhamento com sinais (+) e (-). No entanto, fisicamente o problema em questão corresponde a situação em que a onda esférica se afasta do alvo (+). Assim, usando o resultado (3.34) e (3.35), a equação de Lippmann-Schwinger assume a seguinte forma:

$$\Psi^+(\vec{r}) = \frac{e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}}}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} - \frac{1}{4\pi} \left(\frac{e^{ikr}}{r} \right) \int d^3r' e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}'} V(\vec{r}') \Psi^+(\vec{r}') \quad (3.36)$$

Comparando esta equação com a equação (3.6), é possível inferir que a amplitude de espalhamento é dada por:

$$f_k(\vec{k}', \vec{k}) = -\frac{1}{4\pi} \int d^3r' e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}'} V(\vec{r}') \Psi^+(\vec{r}') \quad (3.37)$$

Esta equação pode ser escrita, após algumas manipulações algébricas, em termos de $|\phi_{k'}\rangle$ (onda plana com momento k'), do potencial de interação e da função de espalhamento. Assim, temos

$$f_k(\vec{k}', \vec{k}) = -(2\pi)^2 \langle \phi_{k'} | V | \Psi_k^+ \rangle \quad (3.38)$$

Observe que $f_k(\vec{k}', \vec{k})$ representa a probabilidade de um elétron chegar na região de interação com momento $\vec{k}$ e ser levado ao observador por uma onda plana $|\phi_{k'}\rangle$ com momento $\vec{k}'$.

Capítulo 4

Metodologia Experimental no Estudo da Seção de Choque

No presente Capítulo discutimos o procedimento experimental utilizado no estudo da fotoabsorção e fotoionização de moléculas heterocíclicas. Também discutimos detalhes da técnica proposta por Samson, que consiste na Câmera Dupla de Ionização, para obter a seção de choque de fotoionização a partir da seção de choque de fotoabsorção e da eficiência quântica das moléculas em estudo. Ainda neste Capítulo, apresentamos informações do local onde foram feitas as medidas, o Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) e detalhes das propriedades da radiação Síncrotron. Mostramos que a relação entre a intensidade da radiação, antes e depois de atravessar uma certa concentração de amostra é dada pela Lei de Lambert-Beer. O Capítulo é finalizado com uma breve discussão dos detalhes da estação experimental, a qual foi realizada as medidas, e do procedimento experimental onde consiste em testes para validação dos resultados. Além disso, é feita uma discussão da regra de soma para obter a polarizabilidade estática de dipolo elétrico, que é fundamental para validar nossos resultados.

4.1 Luz Síncrotron

Antes de iniciar uma discussão a respeito da Luz Síncrotron, é importante entendermos, de modo sucinto, o que é a luz. Em termos gerais, a luz visível pode ser definida como uma onda eletromagnética refletida pelos objetos, captada pelos nossos olhos e manuseada pelo cérebro, afim de nos proporcionar uma compreensão do mundo. Assim como a luz visível, existem outros tipos de ondas eletromagnéticas, produzidas de forma natural ou artificial [7]. Sua existência é indispensável, uma vez que sua utilização contribui, tanto para processos naturais como, por exemplo, a fotossíntese, como também no desenvolvimento de novas tecnologias no âmbito da saúde (terapias contra o câncer), telecomunicação (funcionamento de televisões), alimentos (esterilização de alimentos), dentre outros, dependendo da faixa de energia dentro do espectro eletromagnético, como podemos ver na Figura 4.1.

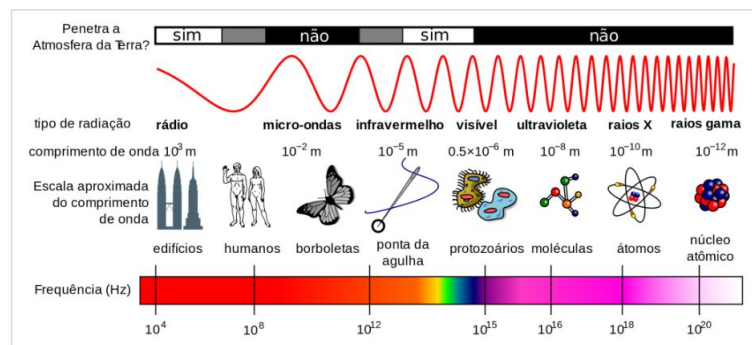


Figura 4.1: Espectro Eletromagnético [7].

No geral, a luz visível é utilizada para observar as propriedades macroscópicas da matéria (cor e forma). Por outro lado, podemos utilizar outros tipos de ondas eletromagnéticas para investigar a estrutura, a composição e as propriedades da matéria, a nível microscópica, bem como para entender a estrutura molecular e atômica [7].

Em particular, a radiação síncrotron é um tipo de energia eletromagnética de alto fluxo e alto brilho, que se estende por uma faixa ampla do espectro eletromagnético indo do infravermelho até os raios-X duros. Ela é produzida por uma fonte de luz síncrotron, quando partículas carregadas (elétrons) são aceleradas a velocidades próximas à da luz e têm suas trajetórias desviadas por campos magnéticos [6, 5, 7], como podemos ver na Figura 4.2.

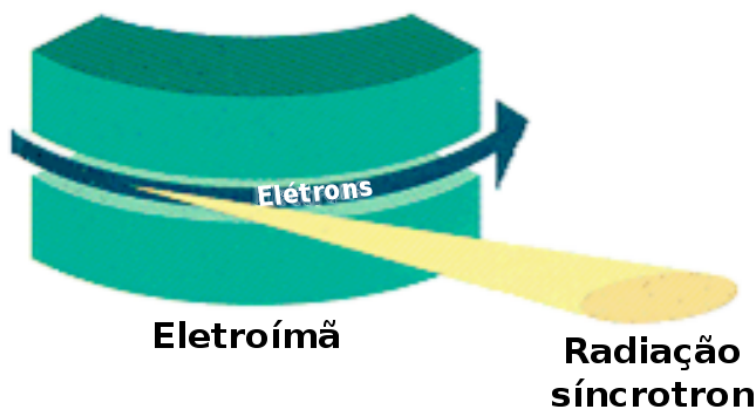


Figura 4.2: Emissão de radiação síncrotron por um feixe de elétron relativístico, curvado pelo campo magnético de um eletroímã [37].

Para ocorrer a emissão da radiação síncrotron, os elétrons são confinados em trajetórias circulares à velocidades relativísticas. A lei física que descreve esse processo de emissão pode ser obtida por meio das equações da eletrodinâmica clássica relativística. Nesse contexto, a potência instantânea total (P_e) radiada por um elétron de energia E ao longo de uma trajetória circular de raio R , por ação do campo magnético de um dipolo magnético, é dada pela fórmula de Schwinger [38]:

$$P_e = \frac{2}{3} \frac{q^2 c}{R^2} \left[\frac{E}{mc^2} \right]^4 \quad (4.1)$$

onde q é a carga do elétron, E a energia cinética, m a massa de repouso da partícula e c a velocidade da luz. É importante destacar que o número de fótons emitidos na direção tangente à sua trajetória e altamente colimada é proporcional a esta potência.

4.2 LNLS e Estação Experimental

Trabalhos envolvendo processos fotoquímicos, por meio de um estudo experimental da fotoestabilidade de moléculas heterocíclicas (ou outros grupos), só é possível em ambientes com forte campo de radiação, na faixa do ultravioleta de vácuo aos raios X moles. Existem vários laboratórios espalhados pelo mundo com fonte desta radiação capazes de simular estes

ambientes. Um destes é o Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS), inaugurado em 1997, situado na cidade de Campinas-SP.

As instalações do LNLS atende pesquisadores acadêmicos e industriais de diversos países e integra o Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), juntamente com outros três laboratórios nacionais: o Laboratório Nacional de Biociências (LNBio), o Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia de Bioetanol (CTBE) e o Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano). Em particular, este laboratório (LNLS) dispõe de uma fonte de Luz Sincrótron e oferece suporte suficiente na área da computação, instrumentação, laboratório de química, segurança, entre outros, proporcionando aos pesquisadores condições adequadas para realização de suas pesquisas [7, 6].



Figura 4.3: Instalações do LNLS [7].

Na Figura 4.3 é possível visualizar uma foto panorâmica do Hall Experimental do LNLS, a qual foi utilizado para o desenvolvimento experimental do presente trabalho. O Hall Experimental é composto pelos seguintes equipamentos: um canhão de elétrons; um acelerador linear (LINAC) com 18m de comprimento, ambos subterrâneos; um acelerador injetor (BOOSTER) com 34m de perímetro; um acelerador circular (ou anel) de armazenamento (STORAGE RING), ambos cobertos por placas de concreto; as linhas de luz, dentre outros [7]. Na figura 4.4 temos uma ilustração da localização do LINAC, BOOSTER, STORAGE RING, bem como das linhas de luz.

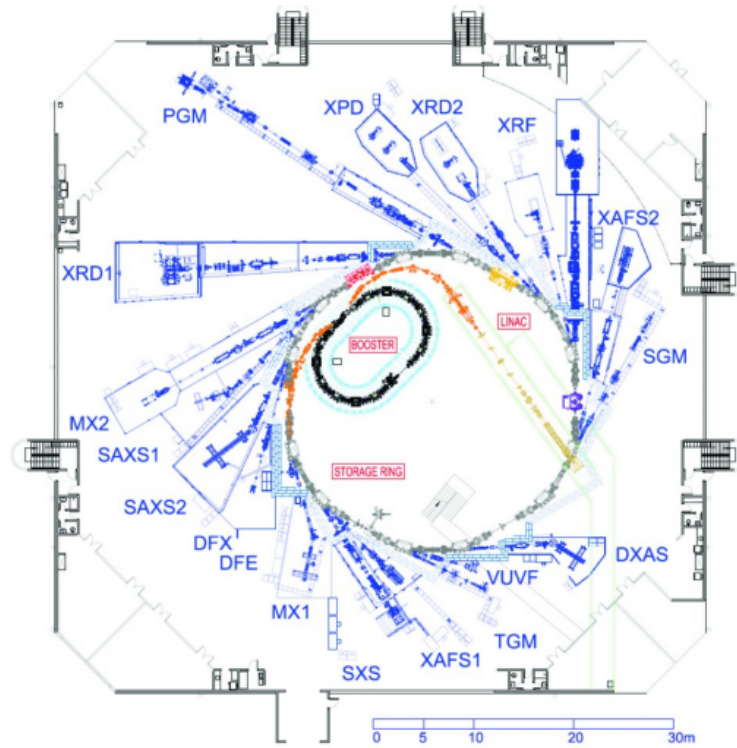


Figura 4.4: Ilustração da localização do LINAC, BOOSTER, STORAGE RING, bem como das linhas de luz [7].

Para a geração da luz síncrotron no LNLS, os elétrons precisam ser acelerados, com velocidades relativísticas, por meio destes três aceleradores de partículas. Inicialmente, um feixe de elétrons é emitido e acelerado pelo canhão de elétrons até adquirir energia de 80 keV. Em seguida, os elétrons são conduzidos para o LINAC, onde são acelerados novamente até atingir a energia de 120 MeV. Posteriormente, os elétrons são direcionados, por eletroímãs, ao BOOSTER. Nesse acelerador injetor, os elétrons são acelerados por cavidades de radiofrequência, atingindo uma energia final de 500 MeV. O processo é finalizado quando os elétrons são injetados para o anel de armazenamento e atingirem a energia final de 1,37 GeV. No BOOSTER e no STORAGE RING, os elétrons são mantidos em órbitas estáveis, isto é, defletidos e focalizados por um conjunto de ímãs. É importante mencionar que o anel de armazenamento tem três tipos de ímãs: dipolos (responsáveis pela deflexão da trajetória dos elétrons), quadrupolos (responsáveis pela focalização do feixe) e sextupolos (responsáveis pela correção das irregularidades resultante da ação dos quadrupolos) [7, 6].

Ao adquirir alta energia, estando em velocidade próxima a da luz, os elétrons pro-

duzem radiação síncrotron quando defletidos pelos dipolos, a qual é focalizada para as linhas de luz (ver Figura 4.4) localizadas em torno do anel de armazenamento. Atualmente, existem 17 linhas de luz onde cada uma delas é composta por sistemas como, por exemplo, a fonte de radiação, monocromadores, espelhos óticos e a estação experimental. Dentre as linhas de luz, temos PGM (Monocromador de Grades Planas), SGM (Monocromador de Grades Esféricas) e TGM (Monocromador de Grades Toroidais).

É importante destacar que estudos experimentais envolvendo moléculas que participam da formação de biomoléculas estão sendo desenvolvidos no Laboratório de Espectroscopia Molecular e Filmes Finos (LEMFF), utilizando como fonte de radiação uma lâmpada que emite na região de ultravioleta de vácuo. Suas instalações encontra-se, atualmente em operação, no Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia, em Salvador. Em particular, o grupo de pesquisa, do qual faço parte, tem realizado diversos estudos teóricos e experimentais envolvendo fotoabsorção, fotoionização e fotofragmentação de moléculas em fase gasosa e condensada.

4.2.1 Linha de Luz D05A:TGM

Os resultados experimentais apresentadas no presente trabalho foram obtidos na linha de luz D05A:TGM, cuja sigla D05A indica a localização dessa linha, no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, o qual fornece fótons com energia espectral de alta pureza (baixa contaminação harmônica). A linha TGM opera na região de Ultravioleta de Vácuo ao raios X moles [39, 40] do espectro eletromagnético, sendo projetado para fornecer fótons com energia variando de 7,3 a 310,0 eV [7]. Nesta faixa de energia, é possível realizar estudos de interesse atmosférico, astrofísico, astroquímico e astrobiológico, entre outros. Na Figura 4.5, pode-se visualizar o esquema desta linha de luz.

Nesta linha existe um conjunto de dispositivos óticos como, por exemplo, espelhos, fendas, grades de difração (monocromadores) e acessórios (válvulas, obturadores, etc.). Como o anel de armazenamento emite para as estações várias faixas de energia do espectro eletromagnético, estes dispositivos são responsáveis para direcionar a radiação até a câmara experimental e seleciona o comprimento de onda de interesse. A câmara experimental desta

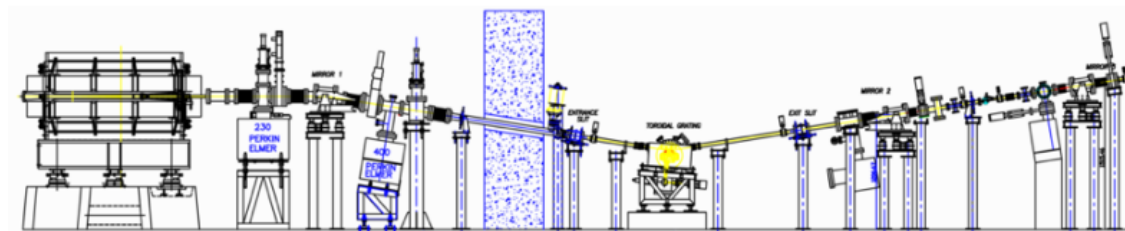


Figura 4.5: Esquema da Linha de Luz TGM [7].

linha de luz é composta por uma Câmara Dupla de Ionização, que será discutida na próxima seção.

Sendo mais específico, os espelhos tem a função de focalizar o feixe que sai do anel e as fendas definem o poder de resolução. O monocromador é constituído por três grades de difração em forma de toroide, com resolução de $E/\Delta E \approx 500$, que são responsáveis em saporar o feixe em três faixas. A primeira grade de difração opera na faixa de energia entre 7,3 e 35,0 eV, a segunda grade opera na faixa de energia entre 35,0 a 100,0 eV e a terceira na faixa entre 100,0 a 330,0 eV [7, 6]. Neste trabalho utilizamos a primeira grade de difração, visto que, a faixa de energia que estamos interessado para realizar o estudo da fotoestabilidade das moléculas heterocíclicas, compreende o intervalo de 8,0 a 22,0 eV.

A radiação defletida pelos dipolos é focalizada pelo espelho de entrada e, antes de chegar até o monocromador, é controlada pela fenda de entrada de $100 \mu m$. Ao entrar na câmara do monocromador, o feixe é decomposto em diferentes comprimentos de ondas. Posteriormente, a fenda de saída, também de $100 \mu m$, seleciona a faixa de energia de interesse que, por sua vez, é focalizada por dois espelhos toroidais para a câmara experimental. No entanto, além dos espelhos selecionarem comprimento de ondas específicos, os harmônicos de ordens superiores também são direcionados para a câmara. Visando eliminar essa contaminação, faz-se o uso de filtros gasosos utilizando gases nobres. Em particular, o LNLS usa, entre os dois espelhos localizados depois do monocromador, os filtros de gás kriptônio-neônio e neônio [41, 42] visando eliminar fótons com energias superiores a 14,00 e 21,56 eV, respectivamente. Esses filtros garantem que não haja contaminação de harmônicas de ordens superiores ao trabalhar com fótons de baixa energia. A escala de energia absoluta pode ser

calibrado observando o corte de energia na borda de absorção do Ne e a resolução de energia do feixe foi avaliada em 50 meV, nessa borda. É importante salientar que estes dispositivos ficam submetidos em condições de ultra alto-vácuo, exceto na região do filtro.

4.3 Técnica da Câmara Dupla de Ionização

No presente trabalho, estamos interessados em estudar o processo de interação em que um feixe de fótons, com energia $h\nu$, incide numa certa amostra gasosa. Na Figura 4.6 temos uma ilustração dos possíveis resultados desse fenômeno. Em (a) é possível ver que o feixe atravessa a amostra gasosa, sem que ocorra a interação, o que configura uma transmissão. Na situação (b) o feixe de fótons é espalhado desviando para uma direção diferente, em relação ao eixo de incidência, podendo (ou não) ter sua energia alterada. Já em (c) a amostra gasosa absorve toda energia do fóton, excitando a molécula do alvo. Quando este último processo acontece, e a energia do fóton é equivalente a energia do primeiro potencial de ionização (energia necessária para retirar um elétron da camada de valência, isto é, a mais externa), pode ocorrer o processo de fotoionização. A amostra estando excitada, existe grande possibilidade de desencadear os seguintes canais: Fragmentação, ionização e decaimento neutro, entre outros. A ionização ocorre quando o fóton tiver energia acima do primeiro potencial de ionização e, após a absorção, a amostra é induzida a uma transição eletrônica na qual elétrons são excitados para a região do contínuo, deixando a molécula ionizada. O decaimento neutro existe quando a amostra absorve toda energia e dissocia-se em fragmentos neutros, sem a formação de íons [4, 5, 14].

Tanto a fotoabsorção como a fotoionização e decaimento neutro, podem ser quantificados por meio da grandeza física denominada de seção de choque. Sendo assim, o que queremos determinar é a seção de choque de fotoabsorção (proporcional à probabilidade da amostra absorver toda energia do fóton em função de sua energia), a seção de choque de fotoionização (proporcional à probabilidade dos íons serem gerados após a absorção de fótons), e a seção de choque de decaimento neutro (proporcional à formação de fragmentos neutros da amostra, sem ionizar).

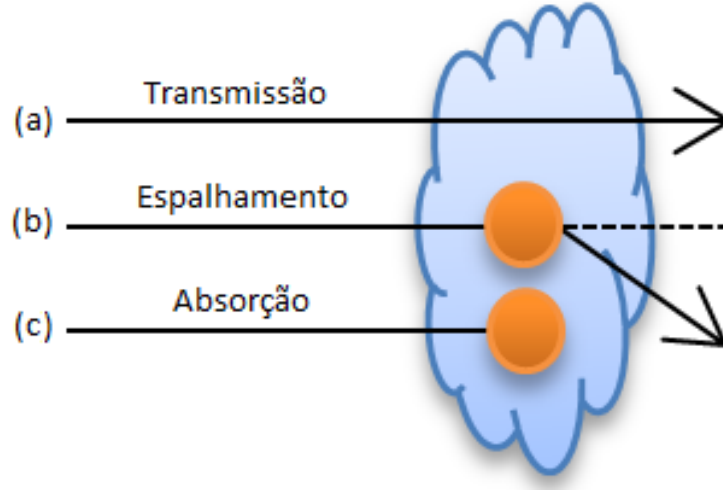


Figura 4.6: Ocorrência dos possíveis fenômenos da interação da radiação com um volume de gás.

Experimentalmente existem várias técnicas que possibilitam a determinação destas grandezas como, por exemplo, a câmara de ionização. Em termos gerais, esta câmara de ionização é um detector de partículas ionizadas e, como o próprio nome diz, tem a função de capturar os íons produzidos quando um feixe atravessa um determinado meio gasoso.

De modo geral, considere uma região (que pode ser uma câmara) de área A e espessura dx , com uma concentração de moléculas d (número de moléculas por unidade de volume). A medida que a luz atravessa esta câmara, é possível inferir que existe uma atenuação do feixe de fótons devido probabilidade dos fótons serem absorvidos. Neste contexto, a variação da intensidade dI_x ao longo do caminho ótico na amostra é proporcional ao número de moléculas absorventes e a própria intensidade I_x :

$$-\frac{dI_x}{I_x} = \frac{\sigma_a dA}{A} dx \quad (4.2)$$

onde σ_a é a constade de proporcionalidade, denominada de seção de choque.

Integrando ambos os lados é possível encontrar a epressão:

$$I = I_0 e^{-\sigma_a L d} \quad (4.3)$$

em que L é o comprimento da câmara. Esta equação é conhecida como Lei de Lambert-Beer. Ela nos diz que existe uma relação exponencial entre a intensidade luz antes e depois do feixe atravessar o volume de gás.

Observe que para encontrar a seção de choque (σ_a) é necessário conhecer o fluxo incidente (I_0) e o transmitido (I). No entanto, existe uma enorme dificuldade para determinar estes valores. Um maneira mais simples de obter (I_0) e (I) surgiu com a proposta de uma nova técnica denominada Técnica da Câmara Dupla de Ionização, proposta por Samson [14]. Na Figura 4.7 é possível visualizar o diagrama esquemático da Câmara Dupla de Ioniozação.

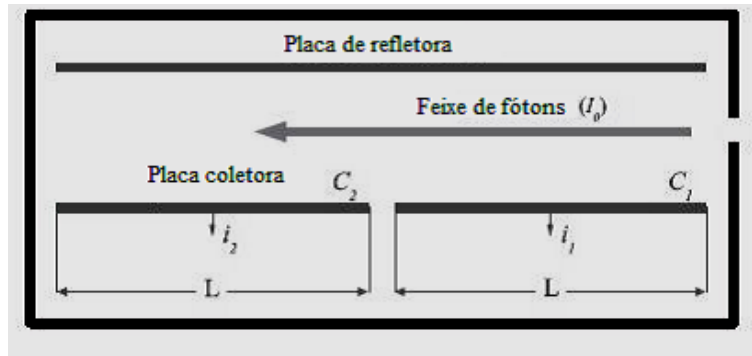


Figura 4.7: Câmara Dupla de Ioniozação. Imagem retira da referência [43]

Esse aparato experimental já foi usado em trabalhos anteriores [43, 44, 45] e possui, essencialmente, duas placas coletoras (C_1 e C_2) de íons positivos de mesmo comprimento, eletricamente isolada e separados por um intervalo de 0,5 mm, conectadas a dois picoamperímetro de alta sensibilidade e uma placa refletora (C), carregada positivamente, posicionada 8 mm acima dos coletores de íons. A primeira placa coletora é posicionado 5 mm após a fenda de entrada, da célula, de 1 mm de diâmetro. Nesta configuração, o gradiente de pressão ao longo do coletor de íons foi assumido como insignificante. Esta câmara é preenchida pelo gás a ser estudado, e quando o fluxo de fótons atravessa a célula na direção do eixo de incidência, interage com a amostra e íons são produzidos dentro da câmara. Entre as placas superior (C) e inferiores (C_1 e C_2) existe uma diferença de potencial, de tal forma que surja um campo elétrico uniforme, onde os efeitos de borda são desprezados. Com isso, os íons produzidos, devido a interação da luz com o gás, são repelidos pela placa C e cole-

tados pelas placas C_1 e C_2 . Como na célula são produzidos vários íons, as placas C_1 e C_2 passam a coletar as correntes iônicas i_1 e i_2 , respectivamente, que são medidas usando dois picoamperímetros independentes Keithley modelo 6514.

A Lei de Lambert-Beer revela que quando o feixe incidente (I_0) atravessa a câmara contendo gás ocorre uma diminuição da intensidade do feixe. Esta redução está relacionada com a formação de íons dentro da célula. Observando a Figura 4.7 percebe-se que o fluxo desloca entre as placas superior e inferiores. Quando o feixe insidente (I_0) atravessa a região acima da placa C_1 , ele chega atenuado na placa C_2 com intensidade I_1 que, de acordo com a equação (4.3), é dado por [46, 5]:

$$I_1 = I_0 e^{-\sigma_a L d} \quad (4.4)$$

Em tese, a intensidade do fluxo ao final da região acima da placa C_2 é:

$$I_2 = I_1 e^{-\sigma_a L d} \quad (4.5)$$

De modo geral, o surgimento da corrente iônica ocorre porque existe uma probabilidade da molécula absorver um fóton com uma certa energia e perder um elétron, se transformando num íon. Esta probabilidade está associada ao rendimento quântico (η) de fotoionização. Essa discussão pode ser sintetizada nas seguintes expressões:

$$i_1 = e\eta(I_0 - I_1) = e\eta I_0 \left(1 - \frac{I_1}{I_0}\right) \quad (4.6)$$

$$i_2 = e\eta(I_1 - I_2) = e\eta I_1 \left(1 - \frac{I_2}{I_1}\right) \quad (4.7)$$

onde η é o rendimento quântico e e a carga do elétron do contínuo. Usando as equações (4.4) e (4.5), é possível reescrever as expressões (4.6) e (4.7) da seguinte forma:

$$i_1 = e\eta I_0 (1 - e^{-\sigma_a L d}) \quad (4.8)$$

$$i_2 = e\eta e^{-\sigma_a Ld} (1 - e^{-\sigma_a Ld}) \quad (4.9)$$

Calculando a razão entre as corrente i_1 e i_2 , tem-se o resultado:

$$\frac{i_1}{i_2} = \frac{e\eta I_0 (1 - e^{-\sigma_a Ld})}{e\eta e^{-\sigma_a Ld} (1 - e^{-\sigma_a Ld})} = \frac{1}{e^{-\sigma_a Ld}} \quad (4.10)$$

o que nos permite escrever

$$\frac{i_1}{i_2} = e^{\sigma_a Ld} \quad (4.11)$$

A seção de choque de fotoabsorção, σ_a , para uma dada energia, é obtida tomando o logaritmo em ambos os lados desta equação. Fazendo isso, obtemos a seguinte expressão

$$\sigma_a(E) = \frac{1}{dL} \ln \left(\frac{i_1}{i_2} \right) \quad (4.12)$$

Note que d é a densidade molecular do gás que está interagindo com o feixe. Em condições de gás ideal, ela é obtida a partir da equação geral dos gases ideais:

$$PV = NRT, \quad (4.13)$$

em que P é a pressão do gás contida na câmara, V o volume, T a temperatura, R a constante universal dos gases e N representa a quantidade de mols do gás. Como a densidade molecular do gás é dada por:

$$d = \frac{NN_a}{V} = \frac{N_a P}{RT} \quad (4.14)$$

onde N_a é o número de avogrado, logo a equação (4.12) fica:

$$\sigma_a(E) = \left(\frac{RT}{N_a PL} \right) \ln \left(\frac{i_1}{i_2} \right) \quad (4.15)$$

Observe que o termo em parênteses da equação (4.15) é simples de obter, já que a temperatura é considerada a ambiente, o comprimento da placa é definida antes das medidas e a pressão é monitorada instantaneamente. Com isto, basta determinar as leituras das correntes iônicas e calcular a função logaritmo de $\left(\frac{i_1}{i_2}\right)$.

Uma das vantagens desta técnica é que, uma vez encontrada a seção de choque de fotoabsorção, pode-se determinar a seção de choque de fotoionização, mediante o conhecimento do rendimento quântico η . Na busca da expressão para η , vamos reescrever a equação (4.6) como

$$\eta = \frac{i_1}{eI_0 \left(1 - \frac{I_1}{I_0}\right)} \quad (4.16)$$

Fazendo a razão entre i_2 e i_1 , dadas pelas equações (4.6) e (4.7), e usando as equações (4.4) e (4.5), é possível obter o seguinte resultado para o rendimento quântico:

$$\eta = \frac{i_1^2}{eI_0(i_1 - i_2)} \quad (4.17)$$

No entanto, mesmo estando de posse das correntes iônicas, ainda é necessário determinar I_0 , o que não é tão fácil. Visando obter o fluxo incidente, o que se tem feito é a realização de medidas utilizando moléculas dos gases nobres como, por exemplo, Argônio e Xenônio.

Lembrando que η representa a probabilidade de um fóton ser absorvido pela amostra e esta ser ionizada, os valores que esta grandeza pode assumir estão entre 0 e 1. Se $\eta = 0$, significa que quando os fótons, com uma certa energia, forem absorvidos pela amostra não há surgimento de íons. Por outro lado, se $\eta = 1$, significa que todos os fótons com uma energia específica forem absorvidos pela molécula, ocorrerá o surgimento dos íons [4]. Assim, procura-se regiões de energia em que os gases nobres tem o rendimento quântico igual a 1,

isto é, têm-se um número máximo de íons sendo produzidos. Com isso, basta determinar as correntes i_2 e i_1 dos gases nobres nesta faixa de energia, considerando $\eta = 1$, que o valor do I_0 é obtido de forma imediato.

Repare que o fluxo incidente é o mesmo, independente da amostra que esta sendo estudada. Assim sendo, o cálculo de η para qualquer sistema físico é encontrado por meio da equação (4.17). A partir dos valores da seção de choque de fofoabsorção $\sigma_a(E)$ e do rendimento quântico, é possível calcular a seção de choque de fofoionização $\sigma_i(E)$ [44, 5]:

$$\sigma_i(E) = \eta\sigma_a(E) \quad (4.18)$$

E a seção de choque de decaimento neutro (σ_d) é obtida com a subtração entre $\sigma_i(E)$ e $\sigma_a(E)$, ou seja,

$$\sigma_d = \sigma_i(E) - \sigma_a(E) \quad (4.19)$$

No geral, a técnica de Dupla Câmara de Ionização mostra-se bastante eficiente e apresenta grandes vantagens. Com ela é possível determinar o valor absoluto da seção de choque de fofoabsorção, do rendimento quântico, da seção de choque de fotoionização e de decaimento neutro. Experimentalmente falando, as incertezas associadas as medidas de correntes iônicas são irrelevantes, uma vez que, seus valores são obtidos simultaneamente, o que significa que as flutuações da intensidade do feixe não afeta os valores de $\ln\left(\frac{i_1}{i_2}\right)$. No apêndice A é feita uma discussão a respeito dos erros experimentais associados a essas flutuações nas correntes i_1 e i_2 .

4.4 Detalhes da Estação Experimental

Antes de iniciar as medidas envolvendo as amostras de interesse, foi necessário entender o sistema de operação do arranjo experimental. Para isto, foi preciso realizar alguns

procedimentos experimentais, por meio de vários componentes. Aqui, vamos citar os principais, os quais encontra-se em destaque no arranjo experimental na Figura 4.8.

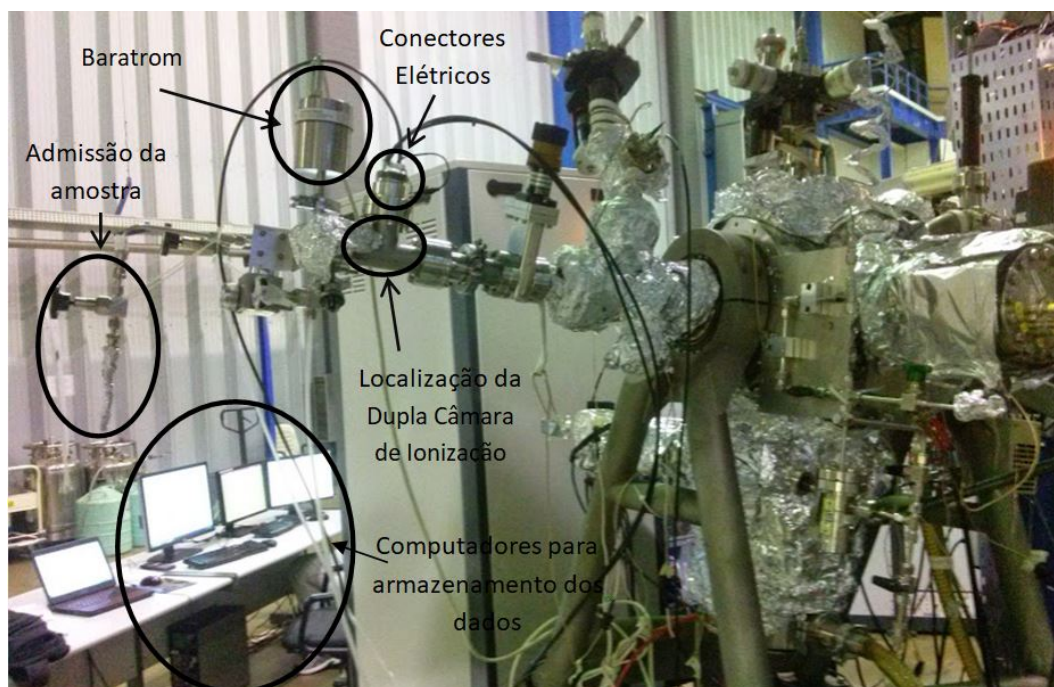


Figura 4.8: Arranjo Experimental

O experimento começa com a entrada e o controle de gás pelo sistema de admissão das amostras na câmara experimental. Esse sistema consiste num tubo de ensaio e uma válvula agulha de ajuste fino. Sua localização pode ser vista na Figura 4.8. A pressão do gás dentro da célula de absorção pode variar, mediante ao controle de entrada da amostra. O monitoramento da pressão é feita em tempo real através de um medidor de pressão do tipo Baratrom-MKS de modelo 624B01T (ver Figura 4.9), que fornece valores absolutos de pressão independentes as espécies gasosas, com uma precisão de 0,1%.

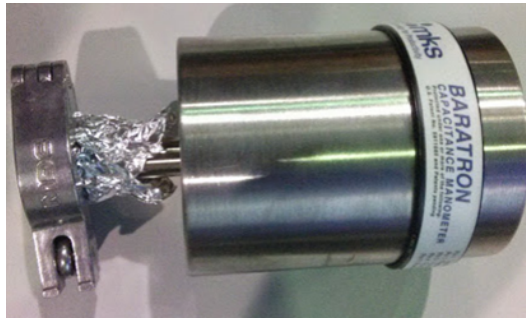


Figura 4.9: Baratrom-MKS de modelo 624B01T.

A Dupla Câmara de Ionização está localizada na região interna do capilar, indicado na Figura. Logo a cima, da localização da câmara, temos três conectores elétricos, adaptados para está numa localização de alto vácuo. Um destes, conecta a placa repulsora, na câmara, a uma fonte de tensão (ver Figura 4.10). Os outros dois, conectam as placas coletora aos dois picoamperímetros Keithley1 e Keithley2 de modelos 6514, os quais fornecem as leituras das correntes iônicas i_1 e i_2 . Esses picoamperímetros podem ser vistos na Figura 4.11. O alinhamento do feixe com a câmara de fotoabsorção é feito em dois estágios: um alinhamento “grosso” na câmara rotativa e um alinhamento mais fino, girando o capilar onde se encontra a câmara experimental. Na extremidade da estação, existe uma saída para um eventual bombeamante do gás, por meio de uma bomba mecânica de vácuo.



Figura 4.10: Fonte de Tensão

Com isto, os dados coletados pelo medidor de pressão e pelos picoamperímetros são

enviados e armazenados no computador em tempo real. É importante salientar que a câmara de fotoabsorção está conectado a um espectrometro de massa.



Figura 4.11: Picoamperímetros Keithley1 e Keithley2, modelos 6514.

4.5 Validação e Procedimento Experimental

De posse destes detalhes do experimento, ainda precisamos verificar se a câmara experimental está em boas condições para a realização das medidas envolvendo as amostras em estudo. Para isto, foram realizadas alguns testes utilizando o gás nobre Argônio. Uma forma de certificar se o experimento está funcionando é obter o espectro de absorção deste gás e comparar com os resultados que se encontra na literatura [47]. Entretanto, antes de fazer as medidas do Argônio, é preciso garantir as seguintes condições: que os fótons que entram na câmara experimental estejam numa faixa de energia do nosso interesse, se existe contaminação de outras amostras, se a tensão na placa repulsora é suficiente para repelir os íons produzidos até a placa coletora e, se a pressão está no regime de gás ideal.

Como a grade de difração do dipolo que estamos utilizando opera com energia variando de 7,5 a 35 eV e a câmara experimental está preenchida com um certo volume de gás Argônio cujo primeiro potencial de ionização é 15 eV, o que significa que fótons com energia acima desse limiar serão absorvidos pelo gás, a faixa de energia do nosso interesse, neste caso, varia de 15 a 22 eV, onde faz-se o uso do filtro de neônio antes da câmara experimental. O uso do filtro de neônio é justificado pelo fato do gás apresentar um potencial de ionização de 21,56 eV, o que impede a passagem de fótons com energia acima desse valor, impedindo assim, que haja contaminação de harmônicos superiores.

Com o uso do espectrômetro de massa conectado na câmara de fotoabsorção, é possível verificar se há existência de alguma amostra diferente da que está em análise. Esse

monitoramento é de extrema importância, uma vez que, qualquer tipo de contaminação pode comprometer os resultados obtidos.

Outro aspecto que deve levar em consideração é a variação da tensão na placa superior e observar para qual faixa ocorre a saturação de íons. Isso pode ser feito observando o sinal da corrente iônica coletada pelas placas. Se os sinais das correntes tiverem aumentando, a medida que varia a tensão, significa que além dos íons serem repelidos pela placa, os elétrons liberados pela molécula adquirem energia cinética de tal forma que, ao se deslocar entre as placas, acabam colidindo com outras moléculas e produzindo íons secundários, gerando erros nas medidas. O ideal é que a corrente iônica se estabilizem para uma determinada faixa de tensão, que geralmente é um pouco longa.

A pressão também é um fator que deve ser considerado. Geralmente, em medidas dessa natureza, a pressão do gás apresenta um valor da ordem de mTorr. Ela, por sua vez, é uma função da corrente iônica e, com pouca influência, da tensão. O ponto de saturação de íons também depende da pressão do gás na câmara experimental, já que, existe uma relação com a corrente de íons, definida como:

$$P \left(\frac{\sigma_a(E) N_a L}{RT} \right) = \ln \left(\frac{i_1}{i_2} \right) \quad (4.20)$$

Também existe uma relação entre a pressão e a tensão, isto é,

$$V = 0,5 \left[\lg_{10}^{100*P} \right] \quad (4.21)$$

A mesma análise pode ser feita usando outros gases nobres como, por exemplo, o Xeônio, cujo potencial de ionização é de 12,2 eV. No entanto, vale destacar que essas condições citadas anteriormente pode mudar, visto que se trata de um sistema gasoso diferente.

Deste modo, realizamos uma série de medidas e coletamos os valores das correntes iônicas i_1 e i_2 nas placas C_1 e C_2 , respectivamente, usando a técnica da Câmara de Dupla Ionização. Essas medidas foram feitas com energia variando de 15 à 22 eV, com passos de

0,1 eV e um tempo de aquisição de 1s. Ao mesmo tempo que as correntes eram coletadas, para uma dada energia, a pressão também estava sendo obtida. Esses valores são enviados para o computador, onde os gráficos são gerados.

Dentre essas curvas, selecionamos as que apresentavam um melhor perfil, poucos ruídos, e fizemos uma estatística. O gráfico da Pressão x $\ln\left(\frac{i_1}{i_2}\right)$, foi utilizado para garantir a faixa de pressão associado ao ponto de saturação. Esse gráfico está associado a equação (4.20), onde a constante de proporcionalidade inclui a seção de choque de fotoabsorção. Nas nossas medidas, usamos a temperatura de 300K, número de avogrado igual a $6,02 \times 10^{23}$ e a constante universal igual a 62,36 (Torr.L)/(mol.K), ambos no regime de gases ideais, e o comprimento das placas é de $L = 66.5 \pm 0.1$ mm, cada. Com estes valores é possível obter a seção de choque de fotoabsorção, por meio da inclinação da curva (m), isto é,

$$m = \frac{\ln[i_1(P)/i_2(P)]}{P} \quad (4.22)$$

$$\text{com } m = \left(\frac{\sigma_a(E) N_a L}{RT} \right).$$

Entretanto, ao analisarmos o gráfico da seção de choque de fotoabsorção, verificamos que a escala de energia não estava calibrada. Isso foi possível quando tomamos a primeira derivada da seção de choque em função da energia e percebemos que o corte do filtro de Neônio atuou para uma energia acima de 21,56 eV. Esse erro de calibração ocorreu pelo fato dos controles da grade de difração, os espelhos óticos e o fluxo de energia serem automatizados. A correção foi feita quando recuamos a escala de energia até um ponto onde a queda no espectro coincida com o potencial de ionização do Neônio. Assim sendo, foi comparada com o resultado da literatura [48], apresentando uma concordância melhor que 1%, e verificamos a confiabilidade da técnica, isto é, que o sistema estava funcionando corretamente. Nessas medidas, a faixa de pressão e tensão associado ao ponto de saturação foram de 0,705 à 0,127 mbar e 25 à 30 V, respectivamente.

Para a realização das medidas envolvendo a Piridina, Pirrol, Tiofeno e Furano, estabelecemos alguns critérios que são de fundamental importância na qualidade dos resultados. Esses critérios consistem em realizar seis medidas da amostra: três com energia variando a

partir do limiar de ionização até 13 eV e três com energia variando de 13 eV até 22 eV, ambos com passos de 0,01 eV e com tempo de aquisição de 1s. Em seguida, foram feitas três medidas da amostra, com energia variando de 13 eV até 22 eV, com passos de energia de 0,1 eV. O próximo passo foi trocar a amostra, isto é, inserimos o gás nobre Xenônio, sem alterar a faixa de energia, passos de energia e tempo de aquisição. Retiramos o Xenônio e inserimos o Argônio, na faixa de energia de 15 até 22 eV, com passos de energia e tempo de aquisição iguais ao anterior. Vale ressaltar que estas moléculas são líquidas à temperatura ambiente e as amostras foram comercialmente obtidas da Sigma-Aldrich com pureza melhor que 99,8% (Piridina), 98,0% (Pirrol), 99,0% (Furano) e 99,0% (Tiofeno). A amostra gasosa foi obtida a partir do vapor saturado, logo acima da amostra líquida num frasco ligado ao sistema de manuseamento de gás. Assim, antes de realizar as medidas, as amostras foram submetidas a vários ciclos de congelamento-bombeamento-descongelamento para eliminar as impurezas e não comprometer os resultados. Todas as medições foram efetuadas à temperatura ambiente. Outra característica relacionada a estas moléculas é o fato delas pertencerem ao grupo de simetria C_{2v} . Moléculas desse grupo pontual tem as seguintes representações irreduzíveis: A_1 , B_1 , A_2 e B_2 .

Esses critérios foram utilizados para todas as amostras é justificado pelo fato do feixe de luz do anel de armazenamento, que tem duração de 12h, ter sua intensidade reduzida com o tempo. Como a determinação da seção de choque de ionização depende do espectro de absorção e da eficiência quântica, a ordem das medidas precisa ser: medidas dos gases nobres, medidas da amostra e medidas dos gases nobres. Isso garante que a flutuação do feixe de fótons no anel tenha pouca influência, comparada com o intervalo de tempo entre essas medidas.

A justificativa dos gases Argônio e Xenônio serem referências para calcular o fluxo incidente e, a partir disto a eficiência quântica de ionização, se deve a dois fatos: a eficiência quântica desses gases apresentar o valor igual a 1 em uma região de energia de interesse e, com isto, podemos obter o fluxo incidente, por meio da equação (4.17). O outro fato se deve porque as amostras têm um potencial de ionização em torno de 9 eV. Assim, queríamos obter a eficiência quântica para uma energia próximo desse limiar de ionização. Assim sendo, a

seção de choque de fotoionização das amostras foram obtidas usando o gás Xenônio, na faixa de 13 à 15 eV, e o Argônio para a faixa de 15 à 21,56 eV.

Em nossas medidas o intervalo da pressão associada ao ponto de saturação era de 45 a 60 mTorr, a depender da molécula. Erros aleatórios, como flutuações de pressão das amostras durante as varreduras de energia, contribuem significativamente para o erro experimental global dos dados medidos. A incerteza devida as flutuações de pressão foram avaliadas como sendo inferiores a 3,5%. Além disso, flutuações das correntes iônicas medidas durante várias varreduras foram superiores a 1% e 2,5% para i_1 e i_2 , respectivamente. Estas contribuições, combinadas em quadratura, fornecem uma incerteza experimental global de 4% para os presentes resultados absolutos de σ_a . Mais detalhes da análise de erros são apresentados no Apêndice B. Ainda neste apêndice, é possível ver detalhes do valor da incerteza do fluxo $I_0(E)$, medido a partir da equação (4.17), estimado em 3,5% e da incerteza média dos valores de η avaliados em 10%, a partir das diversas medições do conjunto de dados. Este valor, adicionado com a incerteza de σ_a , resulta uma incerteza de 11% nos resultados absolutos de σ_i e σ_n . Em particular, nas medidas envolvendo as seções de choque de ionização parcial absoluta (PICSs), obtido pelo produto de σ_i com a respectiva taxa de ramificação iônica, a incerteza é avaliada em torno de 11%.

4.5.1 Regra de Soma

Uma vez sendo determinada a seção de choque de fotoabsorção, a partir das medidas diretas dos valores das correntes iônicas i_1 e i_2 , foi necessário realizar um estudo visando garantir a confiabilidade dos resultados envolvendo as amostras. Esse estudo consiste numa análise da regras de soma [49, 44]. É conhecido na literatura que muitas propriedades moleculares podem ser derivadas a partir da regras de soma, ao integrar a distribuição da força do oscilador diferencial de fotoabsorção ao longo de toda faixa de energia. Uma dessas propriedades corresponde a polarizabilidade estática do dipolo elétrico. A força do oscilador representa, classicamente, o número de osciladores relativos para uma dada frequência ressonante e, quanticamente, as probabilidades das transições eletrônicas, ambos em sistemas atômicos e moleculares.

Em geral, existem duas classes de regra de soma, a saber, a regra de soma do tipo $S(n)$ e sua forma logarítmica $L(n)$ [49, 44]. No presente trabalho estamos interessados regra de soma de Thomas-Reiche-Kuhn (TRK) do tipo $S(n)$ [49], em particular $S(-2)$, a qual tem pouca influência nos valores da seção de choque na região de energias superiores, dentro da camada de valência, e corresponde à polarizabilidade estática do dipolo elétrico. A expressão da regra de soma do tipo $S(-2)$ é dada por [49]:

$$s(-2) = \sum_n \frac{f_n}{E_n^2} + \int_{IP}^{\infty} \frac{1}{E^2} \frac{df}{dE} dE \quad (4.23)$$

onde f é a força de oscilador e está relacionada com a seção de choque de fotoabsorção na forma [4, 44]:

$$\frac{df}{dE} = 9,112 \times 10^{-3} \sigma_a eV^{-1} \quad (4.24)$$

quando σ_a é medido em Mb.

Em nossos dados experimentais, a seção de choque de fotoabsorção abrange a faixa de energia do primeiro limiar de ionização até 21,50 eV. Entretanto, a região correspondente a faixa de energia abaixo desse limiar, nossos dados foram combinados com os espectros encontrados na literatura, das respectivas moléculas. Além disso, usamos um procedimento de extrapolação no espectro para energias de fótons superiores a 21,50 eV. Essa extrapolação descreve o decaimento assintótico relacionado fotoabsorção da camada de valência, na região de alta energia e é dada pela a função polinomial:

$$\sigma_a \propto A \cdot E^{-2} + B \cdot E^{-3} + C \cdot E^{-4} \quad (4.25)$$

onde A, B e C são constantes de proporcionalidade a ser determinada.

Antes de calcular a integral numérica do espectro de fotoabsorção ao longo de toda faixa de energia, é feito uma mudança de unidade no eixo da energia, ou seja, de elétron volts (eV) para unidades atômicas (u.a.), onde $1 \text{ u.a.} = 27.211 \text{ eV}$. Fora isto, transportamos o eixo de σ_a para a força do oscilador, mediante a equação (4.24). Lembrando que o primeiro

termo da equação (4.23) corresponde a uma soma para valores discretos, antes do primeiro potencial de ionização.

Capítulo 5

Moléculas Heterocíclicas

Nitrogenadas: Piridina e Pirrol

Do ponto de vista dos blocos construtores de vida, compostos heterocíclicos, como a Piridina (C_5H_5N) e o Pirrol (C_4H_5N), que possuem o nitrogênio como heteroátomo, são importantes percussores de moléculas bióticas como as nucleobases do DNA e a hemoglobina. Embora estes compostos estejam entre as várias moléculas heterocíclicas de nitrogênio já detectadas em meteoritos de condritos carbonáceos, cuja composição química a granel remonta às origens do sistema solar [50, 51], sua presença no meio interestelar permanece indefinida até hoje [51]. Apesar dos esforços para entender a origem e a evolução química dessas espécies nos ambientes planetário e interestelar, aspectos fundamentais e importantes para esclarecer a física subjacente de tais processos (origens e evolução) permanecem pouco investigados. Por exemplo, dados precisos envolvendo a seção de choque para vários mecanismos de interação, incluindo fotoabsorção e fotoionização, necessários para a determinação das taxas de reação, ainda são escassos para esta e várias outras moléculas de interesse astrofísico, em uma ampla faixa de energia.

Neste capítulo, apresentamos os resultados experimentais das moléculas da Piridina e Pirrol, bem como comparações desses resultados com outros encontrados na literatura. Também mostramos os resultados teóricos do Pirrol comparado com os dados experimentais. Teoricamente, os resultados foram obtidos com o Método Variacional Iterativo de Schwinger

(SVIM), com o auxílio do o método Hartree-Fock Restrito (RHF) para o cálculo dos orbitais moleculares, e o pacote computacional ePolyScat¹ para a resolução da equação de Lippmann Schwinger. Esse pacote consiste num conjunto de programas em FORTRAN 90 que pode ser usado para estudar processos de espalhamento com correções Padé. Detalhes desse pacote computacional podem ser encontrados nas referências [12, 13]. Já os resultados experimentais foram obtidos com a utilização da Técnica da Câmara Dupla de Ionização.

5.1 Molécula da Piridina

5.1.1 Aspectos Gerais

A Piridina é uma molécula heterocíclica aromática, com um anel formado por cinco carbonos, pertencente ao grupo dos azobenzenos, apresentando características estruturalmente relacionadas ao benzeno. Em geral, a Piridina apresenta um peso molecular de 79.09 g/mol e sua fórmula molecular é C_5H_5N , cuja estrutura geométrica, obtida pelo programa gráfico MacMolPlt [52], pode ser visualizada na Figura 5.1. Além disso, esta molécula no estado fundamental apresenta quinze orbitais de valência escritos, em ordem crescente de energia, como [53]: $(11a_1^2)$, $(1a_2^2)$, $(2b_1^2)$, $(7b_2^2)$, $(1b_1^2)$, $(10a_1^2)$, $(6b_2^2)$, $(5b_2^2)$, $(9a_1^2)$, $(8a_1^2)$, $(7a_1^2)$, $(4b_2^2)$, $(6a_1^2)$, $(3b_2^2)$, $(5a_1^2)$

¹Os cálculos teóricos do ePolyScat foram realizados em parceria com o professor Milton Massumi Fujimoto, da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

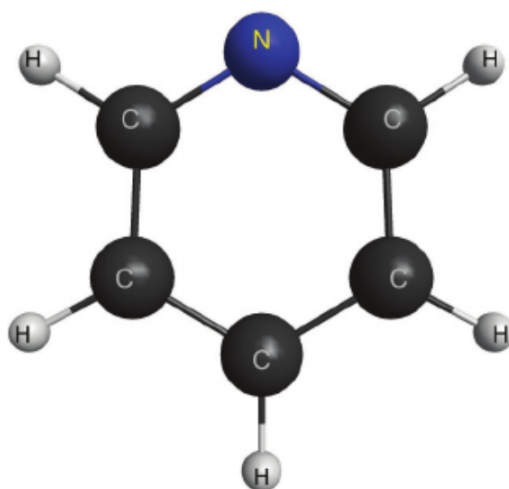


Figura 5.1: Estrutura Geométrica da Molécula do Piridina

A interação de Piridina com fótons, elétrons ou íons tem sido estudada recentemente usando várias técnicas experimentais e faixas de energia. A reatividade na fase gasosa com íons positivos foi estudada por Wasowicz e Pranszke [54] na faixa de 5 a 2000 eV, usando espectroscopia de luminescência induzida por colisão. A estabilidade da Piridina, também na fase gasosa, ao interagir com elétrons com energia entre 0 e 15 eV foi estudada por Ryszka *et al.*[55]. Dados experimentais da seção transversal de espalhamento de elétrons foi obtida para elétrons incidentes com energias entre 10 e 1000 eV por Dubuis *et al.* [56]. Ribeiro *et al.* [57] estudaram fragmentos de íons e aglomerados formados durante o impacto de alta energia (2 keV) na Piridina em fase gasosa e condensada. A interação intermolecular desta molécula na fase líquida e na solução aquosa foi estudada por Masanari *et al.* [58], usando espectroscopia de absorção de raios X nas bordas K.

Investigações relacionadas à fotoabsorção e fotoionização da Piridina têm sido, em sua maioria, desenvolvidas dentro de uma faixa energética mais baixa [59, 60]. Particularmente, na região do ultravioleta de vácuo (VUV), existem um número limitado de estudos das seções de choque de fotoabsorção na literatura. Espectros das seções de choque de fotoabsorção e fotoionização foram obtidas por Tixier *et al.* [61] usando espectroscopia de dipolo (e, e) em baixa resolução (≈ 1 eV FWHM), na faixa de 5 a 200 eV. Entretanto, a seção de choque absoluta de fotoabsorção, na região de valência, foi determinada usando a regra de soma de Thomas-Reiche-Kuhn (TRK) com um procedimento de normalização e a curva

de eficiência quântica de ionização é uma medida relativa, sendo normalizada na região de alta energia (acima de 20 eV). Além disso, a força do oscilador absoluta para a fotoionização molecular e dissociação foram determinadas combinando dados espectrais de massa do tempo de voo (TOF) com os resultados de fotoabsorção de baixa resolução. Mais recentemente, a espectrometria de massa com fotoionização foi utilizada para obter o padrão de fragmentação da Piridina, a partir de sua interação com fótons de 23,0, 15,7 e 13,8 eV por Vall-lloera *et al.* [62]. Os rendimentos parciais de íons para o íon pai e o íon com relação massa/carga 52 também foram observados para fótons com energia entre 8 e 30 eV. No entanto, os autores relatam que nenhum filtro foi usado para evitar a contaminação de harmônicos de segunda e maior ordem no monocromador.

Na presente Tese, foram medidos as seções de choque de fotoabsorção absoluta, fotoionização e decaimento neutro, e a eficiência quântica de ionização dentro da faixa de energia de 9,4 a 21,5 eV utilizando a técnica de dupla câmara de ionização [63] descrito anteriormente na Seção 4.3. Esse procedimento nos permitiu obter essas quantidades diretamente em escala absoluta. Além disso, o padrão de dissociação foi obtido com um espectrômetro de massa de tempo de voo (TOF-MS) usando a técnica de coincidência entre fotoelétron e fotoíon (PEPICO) [64] e seções de choque absolutas foram derivadas para cada fragmento iônico detectado no espectro de massa. Para este sistema molecular, o ponto de saturação foi atingido na faixa de pressão de 45 a 60 mTorr, na câmara experimental, e a tensão variando de 25 a 30 V, entre as placas coletoras e repulsoras.

5.1.2 Resultados para as Seções de Choque e Rendimento Quântico

Os resultados de σ_a , determinados no presente trabalho, são mostrados na Figura 5.2. O primeiro potencial de ionização (IP) de $9,26 \pm 0,05$ eV foi observado em nossas medições diretas das correntes i_1 e i_2 , em boa concordância com dados registrados anteriormente: $9,1215 \pm 0,0007$ [65], $9,1978 \pm 0,0008$ [66], 9,197 [67], 9,23 [68] and 9,25 eV [69]. Na Figura 5.2, nossos resultados são comparados com os dados experimentais de baixa (~ 1 eV FWHM) e alta (~ 50 meV FWHM) resolução, obtidos por Tixier *et al.* [61]. Esses últimos dados são relatados por Tixier *et al.* somente em uma forma gráfica mais compacta

e os valores numéricos exibidos aqui foram extraídos diretamente da Figura 2 de seu artigo. Os resultados teóricos de Tenório *et al.* [70] também são apresentados na Figura 5.2 para comparação.

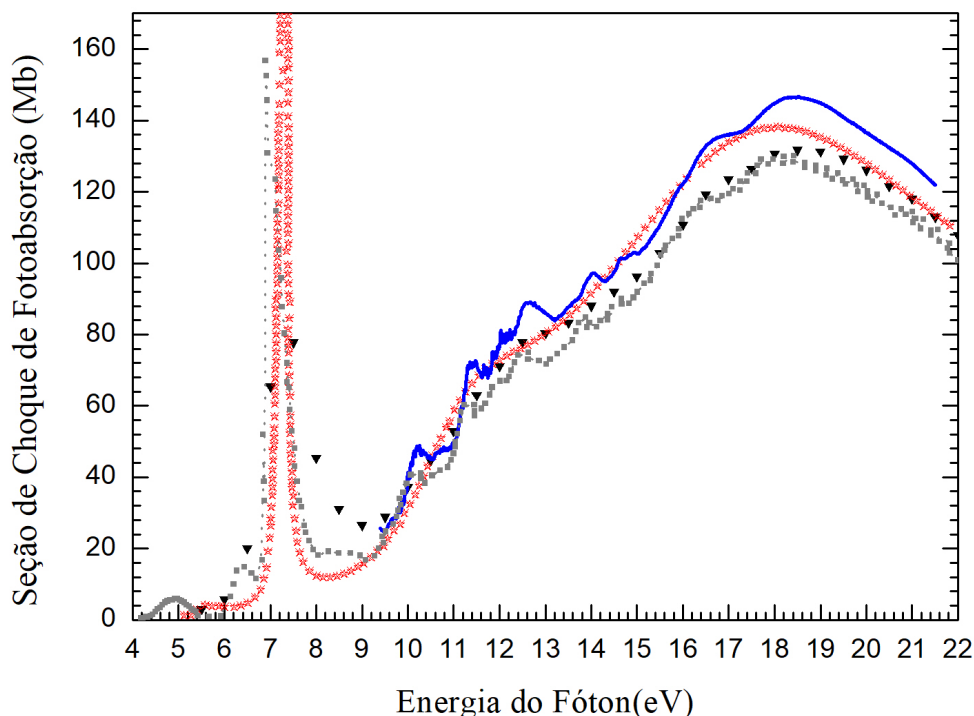


Figura 5.2: Gráfico das seções de choque de fotoabsorção (σ_a) da Piridina na faixa de energia VUV. (Em azul), resultados do atual trabalho; (em cinza) dados de alta resolução de Tixier *et al.* [61]; (em preto) dados de baixa resolução de Tixier *et al.* [61]; (em vermelho) dados teóricos de Tenório *et al.* [70].

Nossos dados reproduzem bem o perfil e a estrutura da banda relatados por Tixier *et al.*, mas são cerca de 10% maiores. Uma possível razão para esse desacordo quantitativo pode estar associado ao diferente procedimento de normalização. Os dados de Tixier *et al.*, relatados com uma incerteza de 5%, foram obtidos usando a regra de soma TRK S(0) [49, 71] na região de valência, enquanto os dados presentes, com incerteza de cerca de 4%, foram obtidos diretamente em escala absoluta. Por outro lado, podemos observar uma boa concordância de nosso σ_a numa maior faixa de energia dos fótons, quando comparamos com os dados teóricos de Tenório *et al.* [70].

O uso de uma regra de soma diferente [49] nas nossas medidas pode ser útil para verificar a confiabilidade dos resultados. A regra de soma S (-2), que resulta nos valor da polarizabilidade estática do dipolo elétrico, é particularmente útil, pois não é muito sensível aos valores das seções de choque da região de energias superiores, não registrados no presente trabalho. Para aplicar a regra de soma S (-2), os dados atuais foram completados pelo espectro de fotoabsorção de alta resolução de Tixier *et al.* [61] até 9,4 eV, e usamos um procedimento de extrapolação para energias de fótons superiores a 21,50 eV, conforme discutido na Subseção 4.5.1.

A Figura 5.3 mostra a distribuição $(df/dE)/E^2$ obtida em comparação com os dados de Tixier *et al.* [61]. Uma boa concordância entre nossa extrapolação e os dados de Tixier *et al.*, para valores de energia acima de $0,79 E_h$, podem ser observados. A integração numérica do nosso espectro de $(df/dE)/E^2$ ao longo de toda a faixa de energia fornece um valor de 61,3 u.a. para a polarizabilidade estática do dipolo elétrico da Piridina, apresentando uma boa concordância com valores registrados anteriormente, isto é, de 61,95 u.a [72] e 64,11 u.a. [73] obtidos a partir de medidas elétricas de dupla refração, enquanto Tixier *et al.* [61] relata o valor de 60,93 u.a. obtido com um procedimento similar ao do presente trabalho. Os resultados atuais envolvendo a eficiência quântica de ionização ($\eta(E)$) foram medidos na faixa de energia de 13,5 a 21,5 eV e são mostrados na Figura 5.4, bem como uma comparação com os resultados relatados por Tixier *et al.* [61] com uma resolução de energia de 1eV. Nosso resultado apresenta, em boa parte do espectro, valores superiores aos de Tixier *et al.*, exceto para energias entre 18,0 e 18,5 eV. No entanto, ambas as curvas apresentam estrutura de banda semelhantes nas posições em torno de 16,0 eV e 17,5 eV. É possível notar a presença de aumentos acentuados na eficiência quântica de ionização, o que pode indicar a ocorrência do processo de ionização direta, contribuindo de forma dominante para o surgimento de íons nesta faixa de energia. Além disso, nosso espectro atinge 1 em torno de 21,2 eV, enquanto os dados de Tixier *et al.* tiveram o mesmo comportamento a partir de 24,0 eV. Ressaltamos que nossos dados foram obtidos na escala absoluta de acordo com a Equação (4.17). Além disto, o resultaddo de $\eta(E)$ relatado por Tixier *et al.* mostra uma eficiência quântica de ionização significativa a 9,0 eV ($\eta(E) = 0,07$), abaixo, portanto do primeiro limiar de ionização observado por nós ($9,26 \pm 0,5\text{eV}$) e pela literatura.

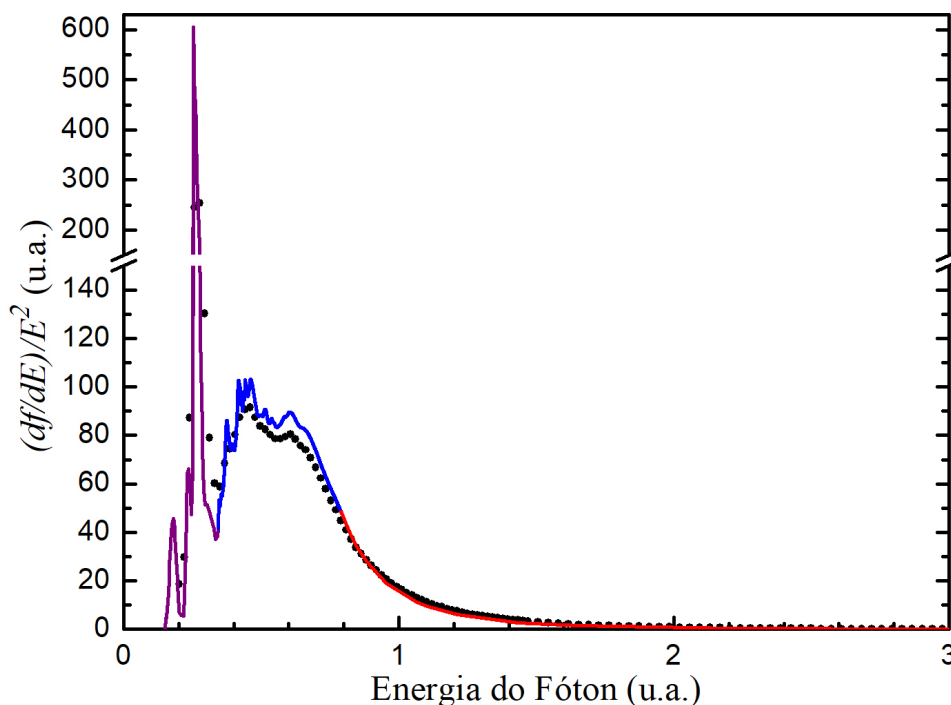


Figura 5.3: Combinação do espectro de fotoabsorção de alta resolução de Tixier *et al.* [61] (em roxo), as seções de choque de fotoabsorção do presente estudo (em azul) e a extrapolação para altas energias (em vermelho), para a molécula de Piridina.

De posse com os espectros de fotoabsorção e da eficiência quântica de ionização, determinamos as seções choque de fotoionização (σ_i) e decaimento neutro (σ_n) usando as equações (4.18) e (4.19), respectivamente. Note que, além da ionização direta, σ_i também tem contribuições dos processos de auto-ionização e σ_n inclui os casos em que a energia excedida provoca a dissociação em fragmentos neutros, ou por fluorescência, através de graus de liberdade vibracional-rotacionais. Na Figura 5.5, é apresentado nossos resultados experimentais de (σ_i) e (σ_n), juntamente com σ_a e $\eta(E)$, em escala absoluta da molécula da Piridina. Algumas pequenas saliências são vistas em torno de 14.0 ± 0.1 , 15.4 ± 0.1 , e 16.9 ± 0.1 eV no espectro de decaimento neutro. Estas saliências estão localizadas em energias próximas ao limiar de uma nova ionização, conforme visto no espectro de fotoelétrons (PES) [74, 53] da Figura 5.7 e na mudança de inclinação no espectro da eficiência quântica de ionização.

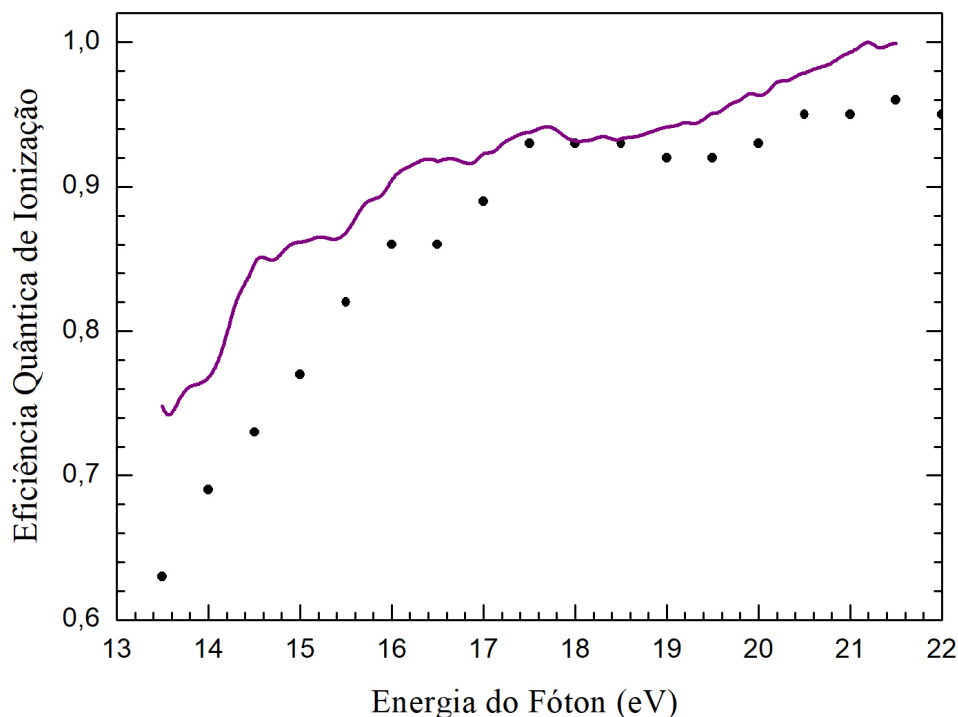


Figura 5.4: Comparação dos nossos resultados da eficiência quântica de ionização (em roxo) com os dados de Tixier *et al.* [61] (em preto), para a molécula da Piridina.

Portanto, eles são provavelmente resultantes de decaimento não ionizante dos estados superexcitados convergindo para os estados iônicos correspondentes. Por outro lado, a presença de aumentos acentuados na seção choque de fotoionização, associada as bandas do PES, podem indicar uma contribuição dominante dos processos de ionização direta. Para energias acima de 19,0 eV, σ_i e σ_a se aproximam-se, enquanto σ_n tende a zero. A partir de 21,20 eV, os espectros de fotoionização e fotoabsorção coincidem e o decaimento neutro atinge zero, o que significa que todos os fótons absorvidos pela molécula causam a ionização, liberando um elétron.

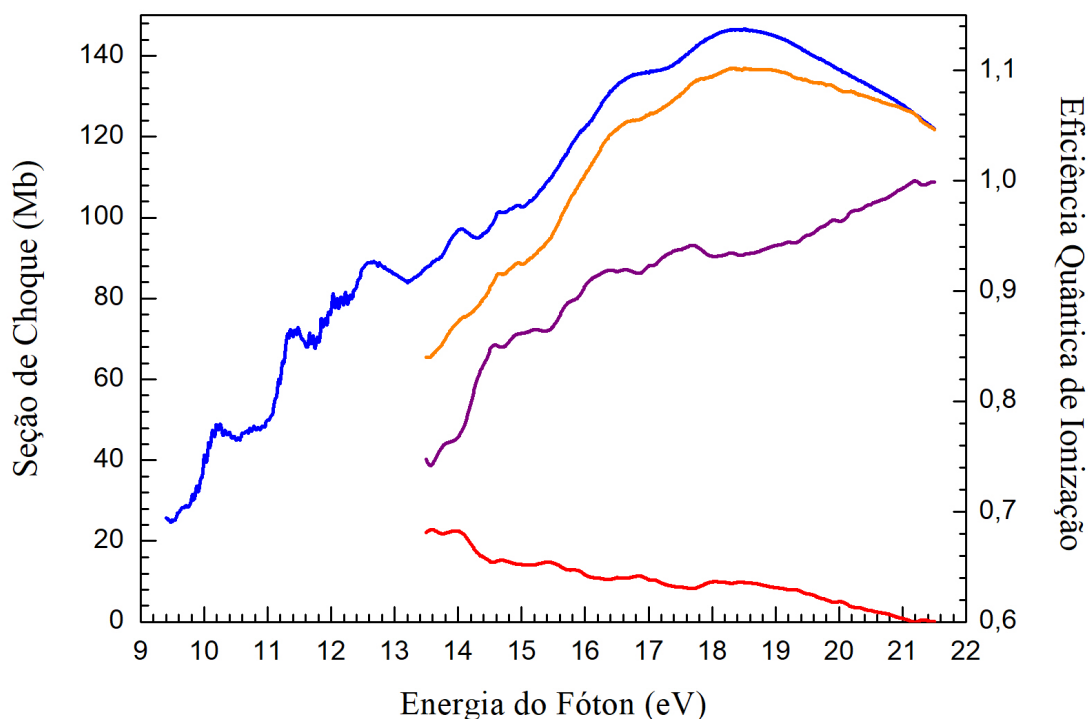


Figura 5.5: Espectros das seções de choque de fotoabsorção (em azul), fotoionização (em laranja), decaimento neutro (em vermelho) e espectro da eficiência quântica de ionização (em roxo) do atual estudo, para a molécula da Piridina.

5.1.3 Comparação com os Espectros de Fotoelétrons

Na Figura 5.6 apresenta os resultados de σ_a e $\eta(E)$ em conjunto com os espectros de fotoelétrons de Moghaddam *et al.* [74] e Smialek *et al.* [53]. A comparação com estudos envolvendo espectroscopia de fotoelétrons (PES) pode permitir uma melhor compreensão dos espectros de σ_a e $\eta(E)$. Em particular, usando um espectrômetro de geometria toroidal de dupla coincidência, Smialek *et al.* obteve os espectros do fotoelétron (PES) e o espectro de fotoelétrons de limiares (TPES), determinando as energias de ionização para os orbitais de valência interno e externo, bem como os estados de Rydberg associados a alguns orbitais de valência da molécula de Piridina. Estes estados de Rydberg são estados eletronicamente excitados que convergem para um estado iônico com uma energia de ionização, obedecendo a equação de Rydberg $E_{ex} = \frac{IP-R}{(n-\delta)^2}$ onde E_{ex} é a energia de excitação, IP o potencial de, R

a constante de Rydberg (13.606 eV), n o número quântico principal e δ o defeito quântico. Observando a Figura 5.6 é possível ver que a faixa de energia que medimos σ_a inclui a energia

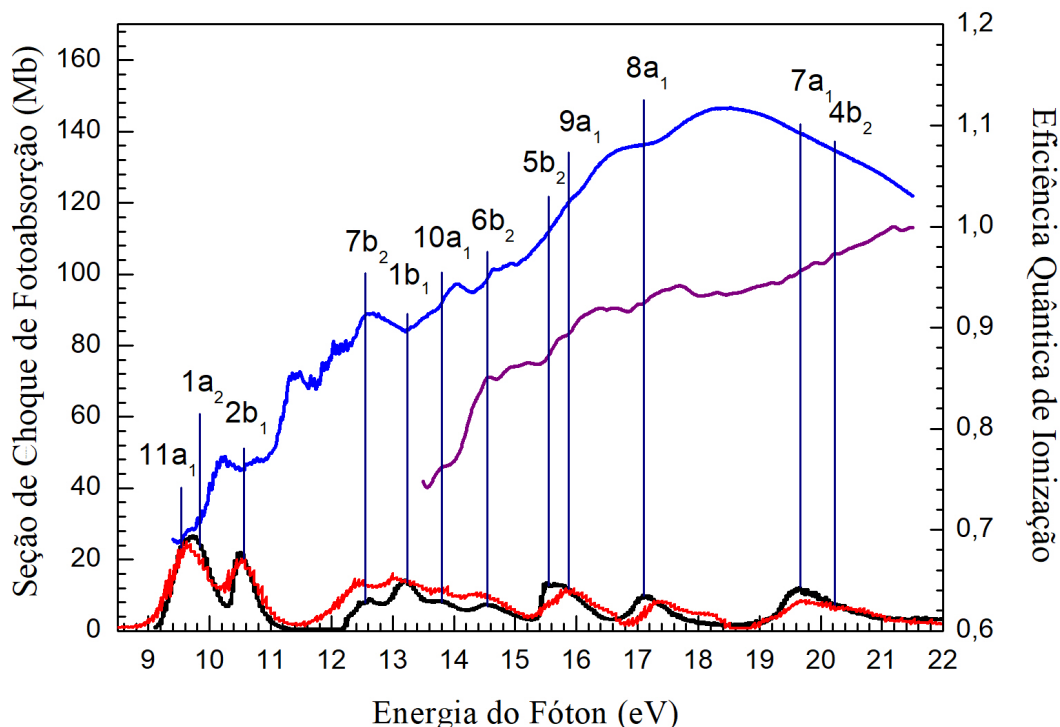


Figura 5.6: Comparação da seção de choque de fotoabsorção (em azul) e eficiência quântica de ionização (em roxo) com os espectros de fotoeletrônicos (PES) de Moghaddam *et al.* [74] (em vermelha) e de Smialek *et al.* [53] (em preta), para a molécula de Piridina.

de ionização vertical dos doze últimos orbitais de valência, a saber, $(11a_1^2)$, $(1a_2^2)$, $(2b_1^2)$, $(7b_2^2)$, $(1b_1^2)$, $(10a_1^2)$, $(6b_2^2)$, $(5b_2^2)$, $(9a_1^2)$, $(8a_1^2)$, $(7a_1^2)$ e $(4b_2^2)$, enquanto que $\eta(E)$ abrange uma região que engloba os sete últimos orbitais. Em geral, os picos observados em nossos resultados apresentam um bom acordo com as estruturas observadas nos PES. Entre 9,4 e 11,0 eV, três inflexões positivas são claramente observados na seção de choque de fotoabsorção (corroborados pela análise de sua derivada) em torno de 9.5 ± 0.1 , 9.8 ± 0.1 e 10.5 ± 0.1 eV, que são semelhantes aos picos associados as energias de ionização, presentes nos espectros fotoeletrônicos. Além disso, nota-se que a seção de choque de fotoabsorção apresenta uma estrutura vibracional bastante intensa. Por outro lado, entre 11,2 e 12,2 eV, observa-se uma

estrutura vibrônica que não é mostrada no espectro de PES. No entanto, Smialek *et al.* observou no espectro de fotoelétrons limiares (TPES)(Figura 2 de seu artigo) uma estrutura em torno de 11,32 eV que eles designaram como um estado Rydberg 4s, convergindo para o orbital de ionização 7b₂ (com energia de $\approx 12,5$ eV). Além disso, o pico no PES associado ao estado 1b₁ representa uma inflexão positiva em σ_a em torno de 13.2 ± 0.1 eV.

Na faixa de energia de fótons onde a eficiência quântica de ionização é determinado (13,5-21,5 eV), há sete picos nos espectro de fotoelétrons de Smialek *et al.*[53] e Moghaddam *et al.*[74] representando estados eletrônicos ionizados. Em torno de alguns esses picos, podemos observar a mudança de inclinação na eficiência quântica de ionização, indicando a abertura dos canais de fotoionização. Dentre estes picos, dois estão associados aos estados 10a₁ e 6b₂, que não são bem resolvidos nos resultados de Moghaddam *et al.*, onde verificamos mudança de inclinação em $\eta(E)$ em torno das energias de 13.8 ± 0.1 e 14.6 ± 0.1 eV, que estão bem próximos do valores encontrados por Smialek *et al.*. Adicionalmente, uma inclinação positiva é encontrada em σ_a em torno de 17.1 ± 0.1 eV, que pode estar associada ao orbital 8a₁. Por outro lado, não foi possível observar mudanças na inclinação da seção de choque de fotoabsorção para energias superiores a 19,0 eV.

5.1.4 Seções de Choque Parciais de Fotoionização

Outro estudo que está inserido dentro do contexto do atual trabalho é o da determinação da produção relativa de diferentes íons devido a fragmentação molecular ocorrida após a fotoionização, em função da energia do fóton incidente. Tais medidas podem ser realizadas utilizando um espectrômetro de massa de tempo de voo (TOF-MS) [64], baseada na técnica de coincidência entre fotoelétron e fotoíon (PEPICO). Essas medidas fazem parte do trabalho de doutorado do estudante Leonardo Cerqueira Ribeiro, enquanto o aparato experimental e a metodologia já foram descritos em nossos trabalhos anteriores [75, 76, 77, 45]. Nesse contexto, foi feito um estudo da seção de choque de fotoionização parcial absoluta (PICS) para cada fragmento da Piridina. Isto foi possível a partir do produto da seção de choque de fotoionização (σ_i) com as respectivas produções relativas dos diferentes íons. Estes resultados são mostrado na Figura 5.7. Note que o PICS para o íon pai apresenta uma

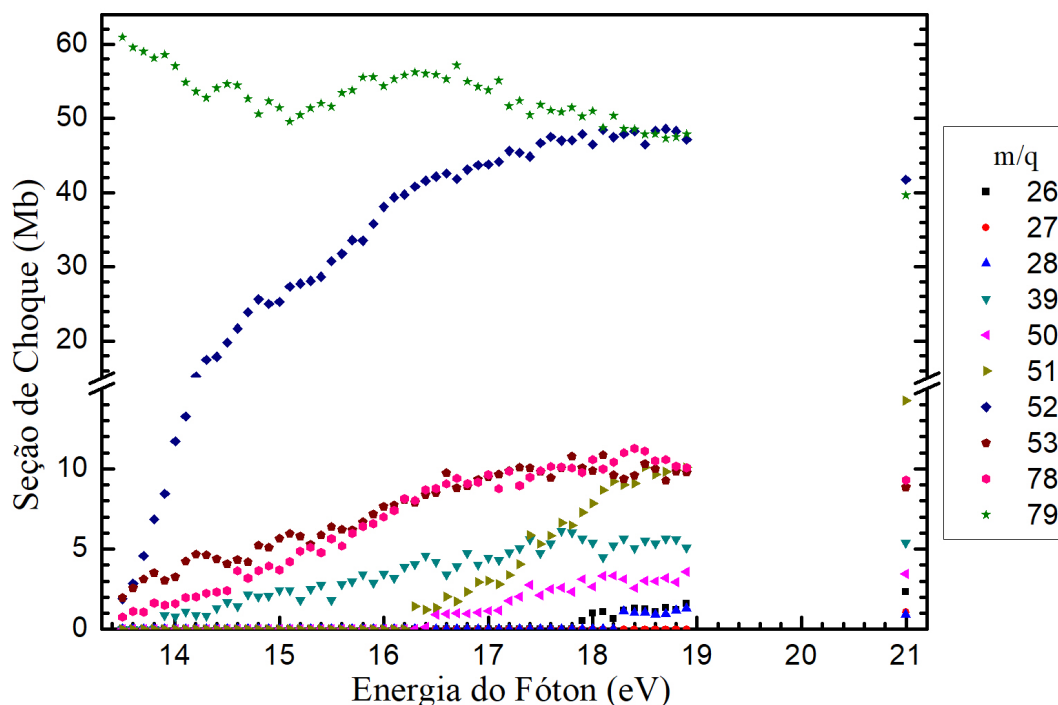


Figura 5.7: Seção de choque de fotoionização parcial da Piridina.

tendência decrescente na região estudada, enquanto que o íon com $m/q = 52$ tem sua seção transversal aumentando até cerca de 18,6 eV, onde σ_i atinge seu máximo. Depois desta energia, o PICS com maior crescimento é para o íon de $m/q = 50$. Este fragmento iônico, juntamente com o íon de $m/q = 51$, começa a ser produzido em uma região onde tanto σ_a como $\eta(E)$ tem um máximo, em torno de 16,5 eV (ver Figura 5.6). É importante ressaltar que nossos resultados de PICSs diferem dos de Tixier *et al.* [61], principalmente devido às diferenças dos espectros de massa e da produção relativa de cada íon [61]. Vale destacar que nossos resultados experimentais, incluindo o espectro de massa e produção relativa de diferentes íons devido a fragmentação molecular, da molécula da Piridina já foram publicados no The Journal of Physical Chemistry A (ver apêndice D).

5.2 Molécula da Pirrol

5.2.1 Aspectos Gerais

O Pirrol, assim como a Piridina, é uma molécula heterocíclica aromática nitrogenada, mas, neste caso, com um anel formado por cinco átomos, sendo quatro carbonos. Além disso, apresenta uma geometria planar. O Pirrol, bem como seus derivados, apresentam grande relevância na síntese de compostos biologicamente ativos, pesticidas, polímeros inorgânicos e ímãs organometálicos. Vale ressaltar que esta molécula possui peso molecular de 67,09 g/mol e sua fórmula molecular é C_4H_4N , cuja estrutura geométrica, obtida pelo programa gráfico MacMolPlt [52], pode ser visualizada na Figura 5.8. No atual trabalho, foi desenvolvido um cálculo teórico utilizando o método Hartree-Fock Restrito (RHF) que permitiu determinar os orbitais moleculares, a geometria de equilíbrio e a energia, ambos do estado fundamental, bem como os dez orbitais de valência, escritos em ordem crescente de energia: $(1a_2)$, $(2b_1)$, $(9a_1)$, $(1b_1)$, $(6b_2)$, $(8a_1)$, $(5b_2)$, $(7a_1)$, $(4b_2)$ e $(6a_1)$.

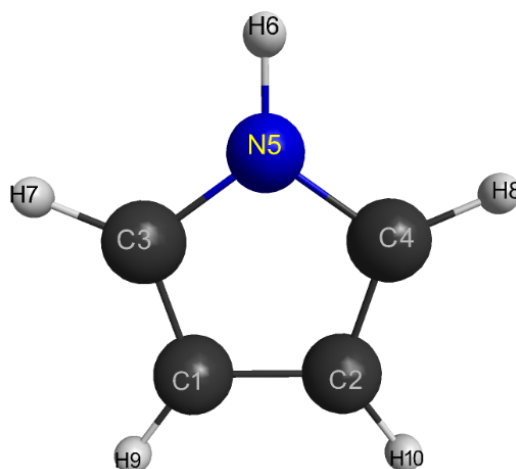


Figura 5.8: Estrutura Geométrica da Molécula do Pirrol

Estudos envolvendo processos de interação dessa molécula com fótons, elétrons e íons, por meio de técnicas experimentais e métodos teóricos, são de grande importância para entender suas propriedades fotoquímicas. Em particular, várias investigações foram e vêm sendo feitas, relacionadas aos espectros de fotoabsorção, tanto do ponto de vista teórico

[78, 79, 80, 81, 82] como também experimental [83, 84, 85, 86], no sentido de investigar algumas propriedades como, por exemplo, excitações abaixo e acima do primeiro limiar de ionização.

Nos trabalhos de Palmer *et al.* [87], foi realizado um estudo da seção de choque de fotoabsorção via radiação síncrotron monocromada, para valores de σ_a com energias abaixo do primeiro potencial de ionização (IP), isto é, numa faixa de energia de 5, até 10,8 eV, onde foi usado um filtro de LiF (IP = 11.3 eV). Por outro lado, no trabalho de Rennie *et al.* [88], a seção de choque de fotoabsorção absoluta foi obtida na faixa de energia mais extensa, ou seja, de 8,2 à 35,0 eV, utilizando uma técnica diferente, isto é, a câmara de dupla ionização [89], onde o agente ionizante era a radiação síncrotron. Além disso, Rennie *et al.* relata, também, medidas envolvendo espectrometria de massa na qual foram identificados alguns fragmentos iônicos.

No presente estudo foi registrado a seção de choque de fotoabsorção absoluta na faixa de energia de 8,0 até 21,56 eV, utilizando a mesma técnica experimental empregada na Piridina. Além disso, determinamos teoricamente a seção de choque de ionização referente ao orbital mais externo, utilizando o Método Variacional Iterativo de Schwinger (SVIM), discutido no apêndice A, e o pacote computacional ePolyScat, e σ_i com as contribuições dos seis orbitais mais externos, usando também o pacote computacional ePolyScat com a base 6-311G**. Além disso, obtemos a eficiência quântica de ionização e, a partir deste, as seções de choque de fotoionização e de decaimento neutro. Em nossas medidas, o ponto de saturação foi alcançado na faixa de pressão de 25 a 35 mTorr, na câmara experimental, e a tensão variando de 13 a 22 V, entre as placas coletoras e repulsoras.

5.2.2 Resultados para as Seções de Choque e Rendimento Quântico

A Figura 5.9 apresenta os resultados experimentais das seções de choque de fotoabsorção do atual estudo. Ainda na Figura 5.9 é possível notar uma comparação dos nossos resultados com os dados experimentais de σ_a registrados por Palmer *et al.* [87] e por Rennie *et al.* [88], bem como com os dados teóricos de Tenório *et al.* [70]. Em nossas medidas experimentais, foi determinado o primeiro potencial de ionização de $8,20 \pm 0,05$ eV, confirmado

apartir da análise da derivada das correntes i_1 e i_2 . Este resultado apresenta boa concordância com resultados experimentais medidos anteriormente, ou seja, 8,21 [87], 8,3 [90] e 8.209 [88] eV e teóricos 8,1 [91] e 8,25 [92] eV. Analisando a Figura 5.9, nota-se a existência de três

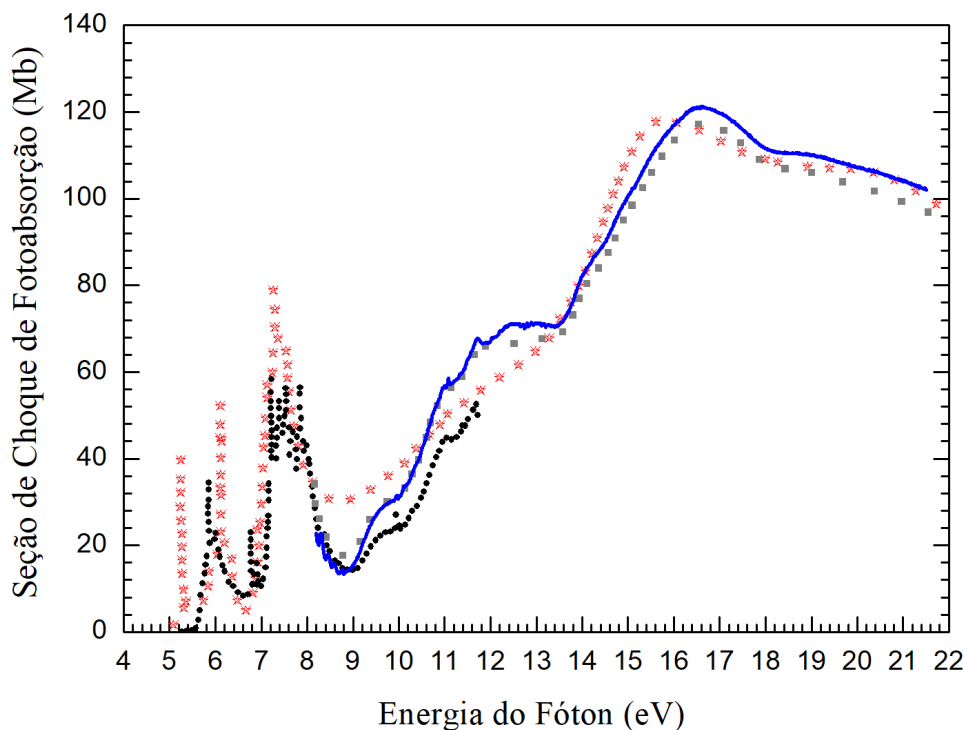


Figura 5.9: Gráfico das seções de choque de fotoabsorção (σ_a) do Pirrol na faixa de energia VUV. (Em azul), resultados do atual trabalho; (em preto) os dados de Palmer *et al.* [87]; (em cinzas) dados de Rennie *et al.* [88]; (em vermelho) os dados de Tenório *et al.* [70]

bandas de energia centradas em 6,0, 7,0 e 7,5 eV nos espectros de Palmer *et al.* [87] e Tenório *et al.* [70], antes do primeiro IP, que estão associadas a absorção de fótons pela molécula, sem a ionização da mesma. Segundo Palmer *et al.* [87], nessas bandas existem alguns estados de Rydberg associados aos orbitais de valência $1a_2$ e $2b_1$. É possível ver que nossos resultados experimentais, além de apresentar uma continuação do espectro relatado por Palmer *et al.*, descrevem o mesmo perfil e estrutura dos dados obtidos por Rennie *et al.* [88]. Entretanto, no intervalo de 8,2 a 9,0 eV, nosso resultado experimental está cerca de 5% e 15% menor que os dados experimentais de Palmer *et al.* e Rennie *et al.*, respectivamente. A partir dessa

energia (9,0 eV) nosso resultado experimental se aproxima do de Rennie *et al.* [88], coincide numa pequena faixa de energia e torna-se superior em até 6%, para altas energias.

Ainda que nossos resultados apresentem uma boa concordância com os da literatura, foi feita a análise da regra de soma $S(-2)$ para determinar o valor da polarizabilidade estática devido ao dipolo elétrico do Pirrol. Estudos envolvendo essa grandeza já foram relatados na literatura, tanto teóricos [93, 94], usando vários métodos, como também experimentais por Le Fèvre *et al.* [95], obtida a partir de medidas elétricas de dupla refração do Pirrol em solução de tetracloreto de carbono, e Calderbank *et al.* [96], com o Pirrol em solução de dioxano. Como o espectro de absorção só abrange a faixa de energia de 8,2 à 21,50 eV, combinamos nosso resultado com o resultado determinado por Palmer *et al.* [87], para energias abaixo de 8,2 eV, e usando um procedimento de extrapolação similar ao da molécula da Piridina, para valores maiores (acima de 21,50 eV), obtemos o decaimento assintótico do espectro de fotoabsorção. A Figura 5.10 representa a distribuição $(df/dE)/E^2$, resultado da combinação do espectro de fotoabsorção (azul) com o da referência [87] (em roxo) e o decaimento assintótico (em preto). A integração numérica desse distribuição $((df/dE)/E^2)$ foi realizada ao longo de toda faixa de energia, usando a equação (4.23), e o valor obtido para a polarizabilidade estática do dipolo elétrico do Pirrol foi de 50,27 u.a. Esse resultado apresenta um bom acordo com os valores determinados anteriormente por Le Fèvre *et al.* [95], de 53,56 u.a. e Calderbank *et al.* [96], de 55,80 u.a.

A partir dos resultados da seção de choque de fotoabsorção e da eficiência quântica de ionização, foi possível obter os espectros de fotoionização (σ_i) e decaimento neutro (σ_n), na faixa de energia entre 13,5 e 21,5 eV. A Figura 5.11 apresenta nossos resultados experimentais dos espectros de (σ_a) e $\eta(E)$, em conjunto com (σ_i) e (σ_n). É possível notar uma semelhança nos perfis envolvendo (σ_a), (σ_i) e (η). No início do espectro de σ_n ocorre uma diminuição na curva, formando um pequeno vale na faixa de energia de 14,6 a 16,0 eV. Essa queda corresponde a um aumento acentuado em $\eta(E)$ (formando uma crista). Por outro lado, entre 16,0 e 18,0 eV (aproximadamente) o espectro de decaimento neutro aumenta formando uma crista. Esse efeito está relacionado com uma diminuição no espectro da eficiência quântica de ionização, o que significa um aumento de fragmentos neutros nessa faixa de energia.

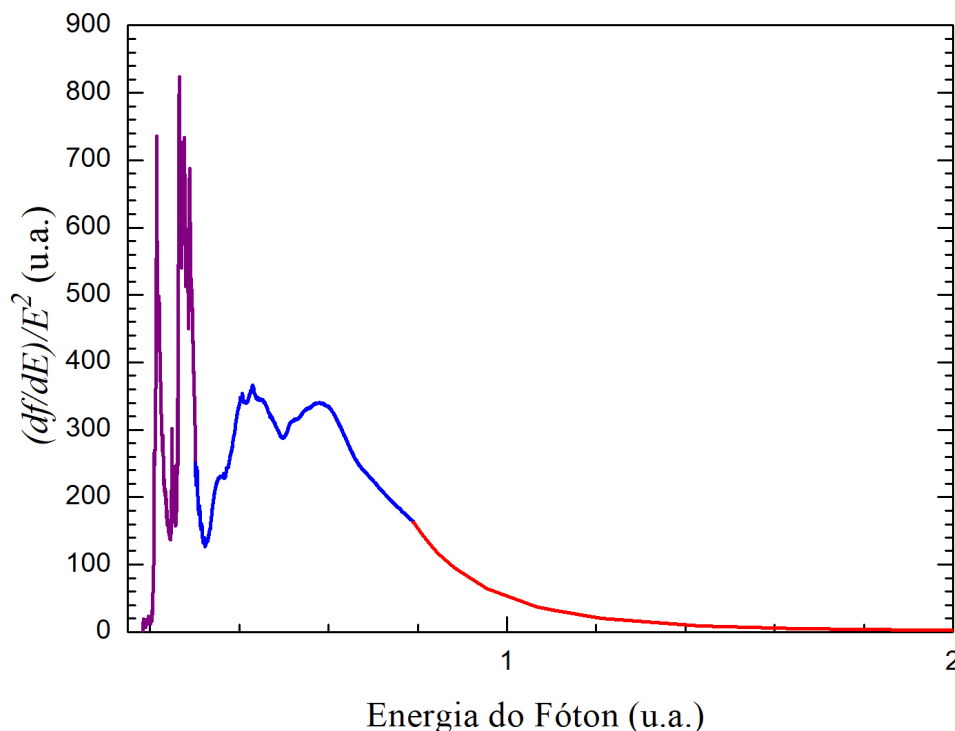


Figura 5.10: Combinação do espectro de fotoabsorção de Palmer *et al.* [87] (em roxo), da seção de choque de fotoabsorção do atual trabalho (em azul) e a extrapolação para altas energias (em vermelha), para a molécula do Pirrol.

Ainda na Figura 5.11, é possível identificar uma aproximação dos espectros de fotoabsorção e fotoionização, a partir de $19,3 \pm 0,1$ eV, ao mesmo tempo que $\eta(E)$ se aproxima de 1 e o espectro de decaimento neutro de zero. σ_a e σ_i chegam a coincidirem para energias acima de 21,3 eV. A partir dessa energia, a curva de decaimento neutro é nula e a eficiência quântica de ionização é 1, o que significa que todos os fótons absorvidos promovem a ionização da molécula.

Lembrando que o Pirrol apresenta dez orbitais de valência, em nossos cálculos teóricos, inicialmente foi dado ênfase ao orbital mais externo ($1a_2^2$). A Figura 5.12 expõe uma comparação dos resultados teóricos da seção de choque de fotoionização associado ao comprimento L (σ_i^L), obtido por meio dos métodos variacional iterativo de Schwinger e do pacote computacional ePolyScat. O resultado com SVIM, em vermelho, foi calculado sem o

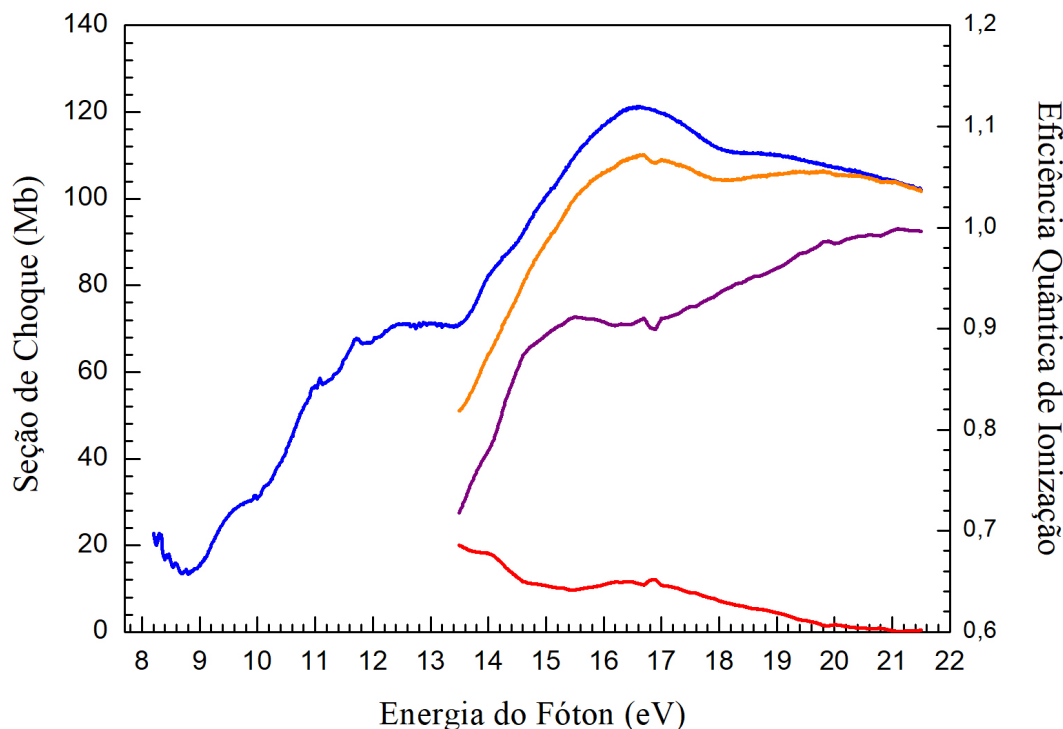


Figura 5.11: Espectros das seções de choque de fotoabsorção (em azul), fotoionização (em laranja), decaimento neutro (em vermelho) e espectro da eficiência quântica de ionização (em roxo) do atual estudo, para a molécula do Pirrol.

efeito de polarização, enquanto os obtidos pelo ePolyScat foram tanto com como sem polarização. Em nossos resultados empregando o SVIM (em vermelho), percebe-se que no início do espectro ocorre um aumento da fotoionização até formar um pico em 8,92 eV, seguido de um decaimento. Esse comportamento também foi reproduzido quando usamos o pacote computacional ePolyScat, sem polarização (em preto). Ao incluir o efeito de polarização, no cálculo do ePolycast, nota-se um efeito contrário, isto é, uma diminuição do espectro, além de apresentar um menor intensidade de σ_i^L (em roxo). Entretanto, a partir de 11,71 eV os perfis de todas as curvas são semelhantes, mostrando um bom acordo.

Após a análise do espectro de fotoionização do orbital de valência, foi realizado um estudo dos seis orbitais mais externos ($1a_2$, $2b_1$, $9a_1$, $1b_1$, $6b_2$, $8a_1$), usando o pacote computacional ePolyScat. A Figura 5.13 apresenta uma comparação dos resultados teóricos

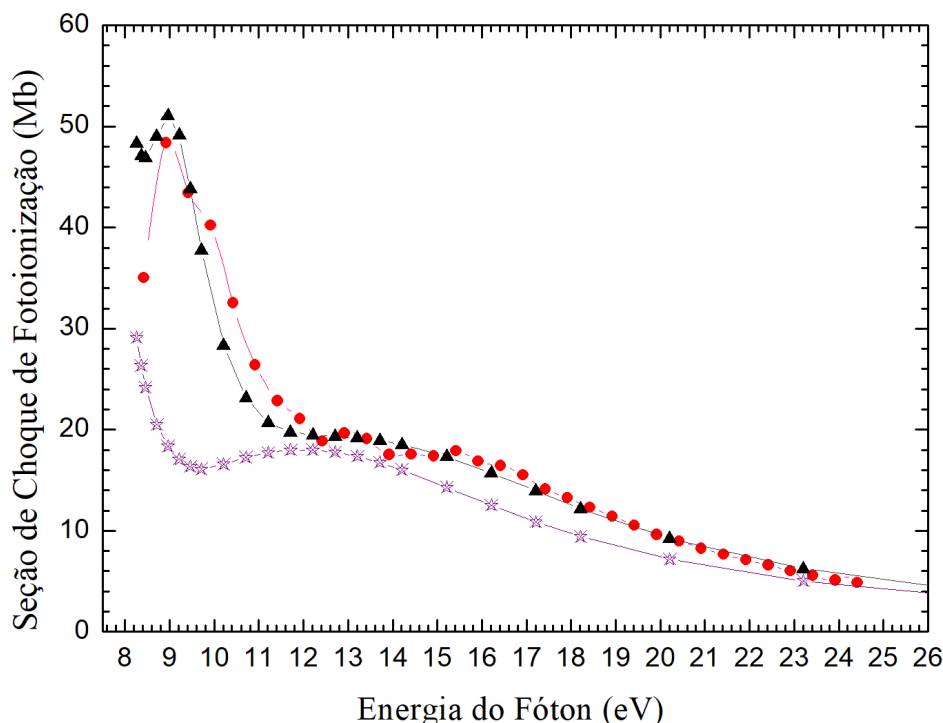


Figura 5.12: Seções de choque de fotoionização associados ao comprimento L (σ_i^L) do atual trabalho, do orbital mais externo da molécula do Pirrol, usando cálculo teórico. (Em vermelho) resultado usando o método teórico do SVIM; (em preto) resultado utilizando o pacote computacional ePolyScat sem polarizações; (em roxo) resultado usando o ePolyScat com polarização

de σ_i^L utilizando o ePolyScat com polarização (em roxo) e sem polarização (em preto), bem como com os dados experimentais do espectro de fotoionização do atual trabalho (em azul). Esses resultados teóricos de σ_i^L incluem a contribuição, isto é, a soma ($1a_2 + 2b_1 + 9a_1 + 1b_1 + 6b_2 + 8a_1$) dos seis orbitais mais externos. Ao observar os espectros teóricos da Figura 5.13, pode-se perceber uma alta discrepância entre os resultados obtidos com o pacote ePolyScat, em energias mais baixas. Quando o efeito de polarização é desprezado, a intensidade da fotoionização é maior, chegando até 71,5% em $9,24 \pm 0,1$ eV, onde ocorre a formação de um pico bastante intenso. A partir de $12,64 \pm 0,1$, os dados teóricos apresentam perfis bastante semelhantes. Analisando a Figura 5.13, observa-se que ao incluir a polarização a intensidade de σ_i^L torna-se maior. Por outro lado, os dados do espectro sem polarização apresenta um comportamento (perfil e estrutura) em boa acórdância com os resultados experimentais da

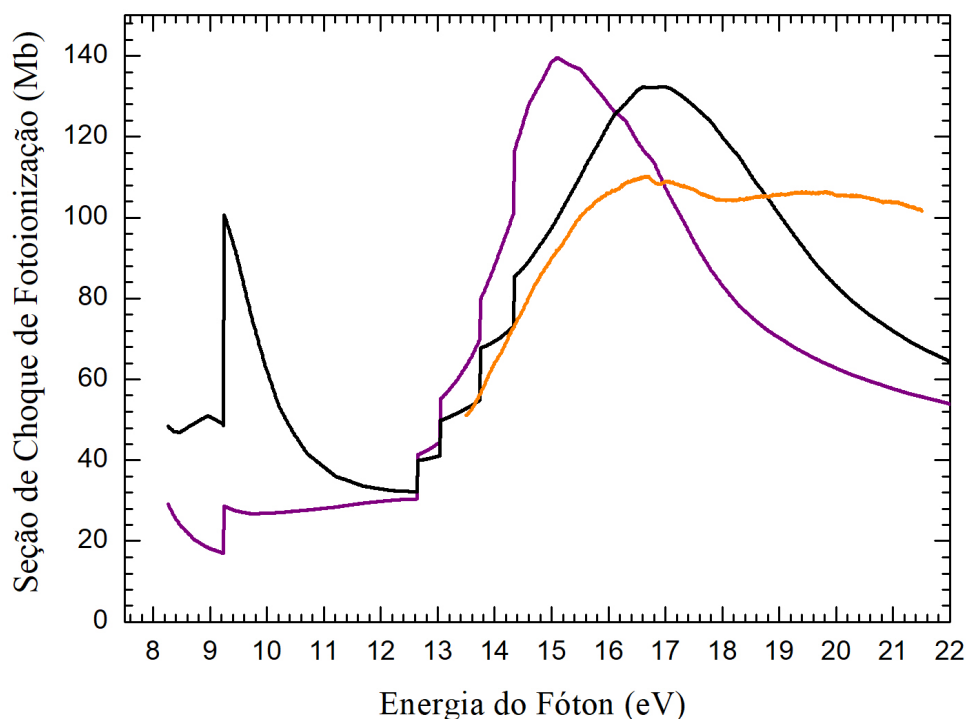


Figura 5.13: Seções de choque de fotoionização associadas ao comprimento L teóricos (σ_i^L) e experimental do atual trabalho, para a molécula do Pirrol, na faixa de energia VUV. (Em laranja), resultado experimental; (em preto) resultado teórico usando o ePolyScat sem polarização; (em roxo) resultado teórico usando o ePolyScat com polarização.

seção de choque de fotoionização até $18,8 \pm 0,1$ eV. Note que o ponto de máximo do espectro sem polarização (em preto) está deslocado para uma energia mais alta, coerente com os dados experimentais. Isso significa que a inclusão da polarização não está contribuindo para a seção de choque de fotoionização. O fato do ponto de máximo está deslocado quando inclui o efeito polarização, pode ser indício de que o potencial modelo de polarização está polarizando demais. Como estamos levando em consideração a soma dos seis últimos orbitais, uma análise mais rigorosa pode ser feita a partir da contribuição de outros orbitais.

5.2.3 Comparação com os Espectros de Fotoelétrons

Os estudos envolvendo o espectro de fotoelétrons HeI [97, 98, 99, 100] e HeII [101] são relevantes no sentido de proporcionar uma melhor análise dos espectros de fotoabsorção. Buscando uma maior confiabilidade dos nossos resultados, foi feita uma revisão bibliográfica a respeito dos espectros de fotoelétrons para uma faixa de energia acima do primeiro limiar de ionização, visando uma possível comparação. Na Figura 5.14 têm-se nossos resultados de σ_a e $\eta(E)$ em comparação com os espectros de fotoelétrons de Kuppermann *et al.* [102] (em vermelho) e de Derrick *et al.* [97] (em preto). Em particular, na investigação experimental realizada por Derrick *et al.* [97, 98], além de determinar os orbitais mais externos, ele sugere para qual energia ocorre a ionização de alguns orbitais de valência. Os resultados de Derrick *et al.* mostrou-se coerente com os dados de Kuppermann *et al.*, em destaque para os dois orbitais mais externos, isto é, $1a_2$ e $2b_1$, associados aos picos com a energia de ionização 8,2 e 9,2 eV, respectivamente. Alguns desses orbitais também foram identificados nos trabalhos de Holland *et al.* [90] e Trofimov *et al.* [91].

Na Figura 5.14, percebe-se que a faixa de energia onde foi medido o espectro de fotoabsorção, engloba aos dez orbitais mais externos de valência, a saber, $1a_2$, $2b_1$, $9a_2$, $1b_1$, $6b_2$, $8a_1$, $5b_2$, $7a_1$, $4b_2$ e $6a_1$. Em nossos resultados, é possível ver mudanças de inclinação da curva em $8,2 \pm 0,1$ eV (mediante a derivada das correntes i_1 e i_2) e $9,2 \pm 0,1$ eV, que correspondem as energias de ionização do primeiro e segundo IP, associado ao orbital $1a_2$ e $2b_1$, respectivamente. Esse resultado está em acordo com os picos presentes nos espectros de fotoelétrons de Kuppermann *et al.* [102] e Derrick *et al.* [97]. Outra mudança de inclinação também pode ser identificada na seção de choque de fotoabsorção (em torno de $13,7 \pm 0,1$ eV), apresentando uma boa concordância com o pico nos espectros de fotoelétrons, nessa mesma energia. Os resultados relacionados a eficiência quântica de ionização foram registrados na faixa de energia de 13,5 a 21,5 eV e incluem seis orbitais mais externos. No início do espectro, percebe-se um crescimento bastante acentuado até 14,6 eV, o que significa um aumento significativo de processos de ionização direta. Nesta faixa de energia, o aumento de $\eta(E)$ corresponde a três picos, associados aos orbitais $6b_2$, $8a_1$ e $5b_2$, corroborados pelos resultados de Kuppermann *et al.* e Derrick *et al.* os quais apresentam o surgimento dos picos. Em

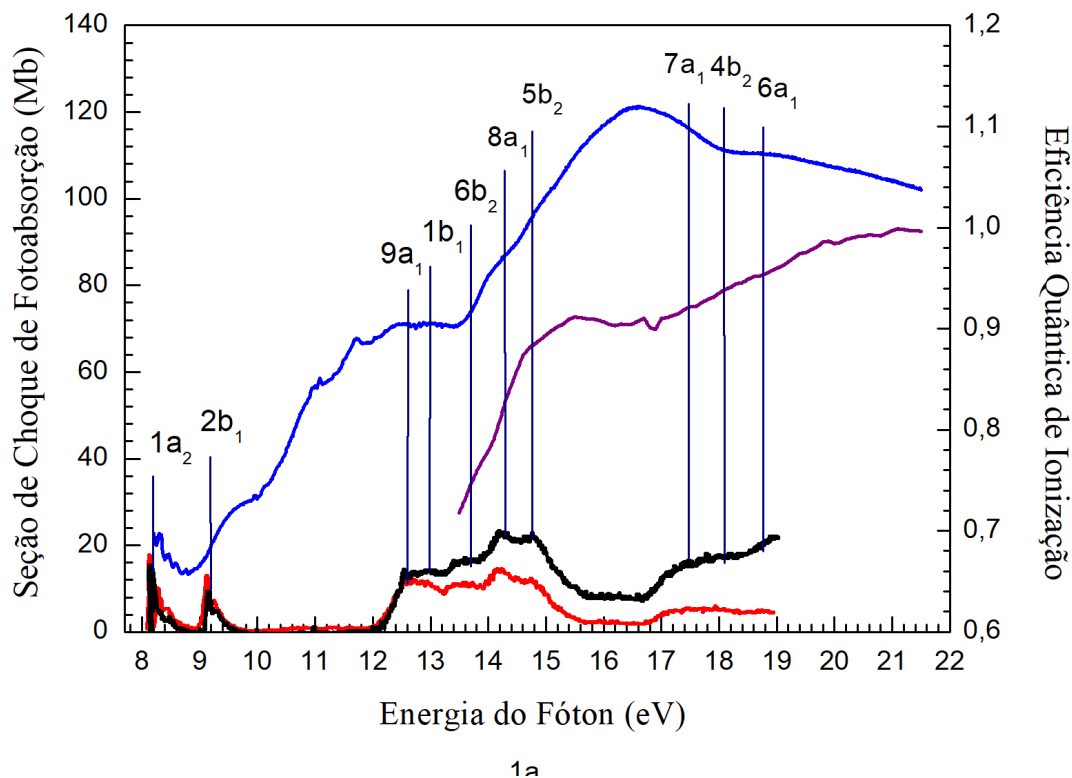


Figura 5.14: Comparação da seção de choque de fotoabsorção (em azul) e eficiência de ionização quântica (em roxo) com os espectros de fotoelétrons de Kuppermann *et al.* [102] (em vermelho) e de Derrick *et al.* [97] (em preto), para a molécula do Pirrol.

$14,7 \pm 0,1$, é claro uma mudança de inclinação em $\eta(E)$. No intervalo de energia entre 15,5 e 17,2 eV ocorre uma estabilização da eficiência quântica de ionização. Essa estabilização também é notado nos dois espectros UPS com a presença de um vale, o que significa que não existe abertura de canal de ionização nesta faixa. Em seguida ocorre um aumento de η , que corresponde o surgimento de três picos no espectro de fotoelétrons.

5.3 Estudo Comparativo das Moléculas da Piridina e Pirrol

Os compostos estudados nesse capítulo são moléculas heterocíclicas insaturadas de cinco (Pirrol) e seis (Piridina) membros, que apresentam estruturas eletrônicas diferentes nos

dois tipos de anel, sendo a da Piridina semelhante ao do benzeno. Em particular, o Pirrol pertence a um grupo de heteroátomos mais comuns. Uma característica física entre essas duas moléculas está relacionada ao par de elétrons no nitrogênio. A Piridina apresenta seis orbitais do tipo p , que faz parte do sistema aromático, e um de hibridação do tipo sp^2 , situado fora do plano do anel e com um par de elétrons isolado no átomo de nitrogênio. Por outro lado, o Pirrol apresenta cinco orbitais do tipo p que faz parte do sistema aromático, entretanto, o par de elétrons isolado no nitrogênio, deslocalizados, pertence a nuvem eletrônica desses orbitais fazendo com que o sistema tenham seis elétrons. Uma propriedade importante desses compostos é a reatividade. A reatividade está relacionada com a eletronegatividade do heteroátomo de maneira inversa, isto é, quanto maior for a eletronegativa do heteroátomo, menos reativo será. A Piridina apresenta uma grande resistência na reação por adição, entretanto, sofre mais reações de substituições aromáticas que o Pirrol, isto é, eletrofílica e nucleofílica. Essas informações são importantes, uma vez que está relacionada com a fotoestabilidade dessas moléculas. No atual estudo, notamos que os perfis dos espectros de fotoabsorção dessas duas moléculas tem similaridade, no entanto, o espectro da Piridina apresenta uma estrutura vibrônica bastante acentuada. Em particular, a intensidade máxima de σ_a da Piridina foi de 146,57 Mb, em $18,4 \pm 0,1$ eV, e o do Pirrol foi de 121,28 Mb, em $16,6 \pm 0,1$ eV. Essa diferença está relacionado ao fato da Piridina apresentar um maior número de elétrons que o Pirrol. Até $14,4 \pm 0,1$ eV, O espectro de absorção da Piridina apresenta saliências discerníveis, em torno de $10,2 \pm 0,1$, $11,4 \pm 0,1$, $12,7 \pm 0,1$ e $13,9 \pm 0,1$ eV, ao contrário do Pirrol. O espectro de fotoionização da Piridina apresenta uma intensidade máxima de 136,92 Mb, em $18,3 \pm 0,1$ eV. Já o Pirrol de 110,06 Mb, em $16,7 \pm 0,1$. Além disso, a eficiência quântica de ionização, os espectros de fotoionização e decaimento neutro da Piridina apresentam estruturas mais discerníveis. Em relação aos orbitais de valência, notamos que os dois primeiros orbitais mais externos ($1a_2^2$, $2b_1^2$) do Pirrol são semelhantes ao segundo e terceiro orbitais mais externos da Piridina. Além disso, a polarizabilidade estática de dipolo elétrico foi obtida a partir de uma medida indireta, entretanto, com uma boa concordância com os resultados encontrados na literatura, que foram obtidos de forma direta. O valor dessa grandeza para a Piridina, 61,3 u.a., foi maior que o valor determinado para o Pirrol, 50,27 u.a. A diferença entre os valores polarizabilidade estática de dipolo elétrico pode está relacionada ao fato da Piridina

apresentar mais elétrons.

Capítulo 6

Moléculas Heterocíclicas Com Anel de Cinco Membros: Furano e Tiofeno

Esses compostos são moléculas heterocíclicas que apresenta estruturas análogas às do Pirrol, em que o átomo de nitrogênio é substituído por outro, isto é, pelo oxigênio e pelo enxofre. Vale ressaltar que o Tiofeno está dentro de um contexto de moléculas que são usadas na fabricação de pesticidas e polímeros inorgânicos. Além disso, essas moléculas compõem um conjunto de compostos aromáticos com anéis de cinco membros. Neste capítulo, apresentamos os resultados experimentais das moléculas do Tiofeno e do Furano, bem como uma comparação desses resultados com outros encontrados na literatura. De maneira análoga ao capítulo anterior, os resultados experimentais também foram obtidos com a utilização da Técnica da Câmara Dupla de Ionização.

6.1 Molécula do Furano

6.1.1 Aspectos Gerais

O Furano é uma molécula heterocíclica com um anel de cinco membros, cujo heteroátomo é o oxigênio. Além disso, essa molécula, em conjunto com o Pirrol e Piridina, está dentro de um contexto de moléculas não-saturadas. Isto faz com que as mesmas de-

semprenham um papel específico na reatividade. Este composto possui peso molecular de 68.07 g/mol e sua fórmula molecular é C_4H_4O , cuja estrutura geométrica pode ser visualizada, esquematicamente, na Figura 6.1. Esta molécula, tem sido bastante investigada e utilizada na área industrial devido sua grande importância na produção farmacêutica, como também no meio científico. De acordo com estudos teóricos envolvendo cálculo de estrutura eletrônica, utilizando o método de Hartree-Fock, o Furano apresenta os seguintes orbitais de valência [103], em ordem crescente de energia : $1a_2^2$, $2b_1^2$, $9a_2^2$, $6b_2^2$, $1b_1^2$, $8a_1^2$, $5b_2^2$, $7a_1^2$, $6a_1^2$, $4b_2^2$, $3b_2^2$, $5a_1^2$.



Figura 6.1: Estrutura Geométrica da Molécula do Furano

Na tentativa de obter informações das propriedades espectroscópicas e dinâmicas do Furano, estudos decorrente dos processos de interação desta molécula com fótons, elétrons e íons vem sendo desenvolvido há décadas [104, 105, 106]. A literatura aponta que a maior parte desses estudos tem dado ênfase na investigação dos orbitais mais externos desse composto, ou melhor, os da camada de valência. Esses estudos são realizados por meio de técnicas experimentais envolvendo o processo de fotoabsorção de um ou mais fótons [107, 108, 109] e impacto de elétrons [83, 84]. Além disso, estudos experimentais e teóricos envolvendo a formação de estados de Rydberg dos orbitais mais externos foram realizados por meio de espectroscopia de fotoelétrons [98, 110, 100, 111, 112], bem como espectro de excitação eletrônica [113, 114, 115]. Os processos de fragmentação desta molécula também foram estu-

das, tanto por interação com radiação síncrotron [116], como também por meio de impacto de elétrons [117, 118], usando a técnica de espectrometria de massa de tempo de voo (TOF).

Na literatura, é possível observar que investigações envolvendo a seção de choque de fotoabsorção, por meio de várias técnicas experimentais e métodos teóricos, é de grande interesse no meio científico e já foram registrados, recentemente, em várias faixas de energias. Palmer *et al.* [119] relata uma relação dos resultados da caracterização da baixa altitude dos estados eletrônicos do Furano, obtidos por meio da análise de dois espectros: o espectro experimental de fotoabsorção, medido no ultravioleta de vácuo, e espectro de perda de elétrons por energia próximos do limiar, calculado com um método de IC de dupla excitação de referência múltipla (MRD-CI). Já Rennie *et al.* [116], conseguiu registrar um espectro de fotoabsorção utilizando uma técnica diferente, isto é, a câmara de dupla ionização [89], onde o agente ionizante era a radiação síncrotron. Além disso, Rennie *et al.* conseguiu obter informações dos processos de fragmentação, utilizando a técnica de espectrometria de massa de tempo de voo (TOF), e os espectros de fotoelétrons usando HeI. Por outro lado, Holland *et al.* [103] conseguiu registrar o espectro de fotoabsorção com um espectrômetro de transformada de Fourier (FTS) [120] ligado à linha de luz DESIRS [121]. Detalhes desse espectrômetro e da linha de luz podem ser encontrados na referência [122]. Nesse contexto, no atual trabalho foram realizadas medidas experimentais do Furano, na faixa de energia entre 8,88 até 21,56 eV, e obtivemos a seção de choque de fotoabsorção absoluta. Além disso, foi determinado a eficiência quântica de ionização e, conseqüentemente, os espectros de fotoionização, decaimento neutro. O ponto de saturação em que obtemos os resultados, compreende a faixa de pressão de 38 a 42 mTorr, na câmara experimental, e a tensão de 30 V, entre as placas coletoras e repulsoras.

6.1.2 Resultados para as Seções de Choque e Rendimento Quântico

A Figura 6.2 apresenta o resultado de σ_a do presente trabalho, registrados a partir do primeiro limiar de ionização até 21,50 eV. Em nossas medidas, observamos um primeiro potencial de ionização (IP) sendo $8,88 \pm 0,05$ eV, mediante os valores das correntes i_1 e i_2 . Esse valor encontrado para o primeiro limiar de ionização (ou IP) apresenta um bom acordo

com valores encontrados na literatura: 8,8863 [123], 8,883 [124], 8,9 eV [102]. Observando a

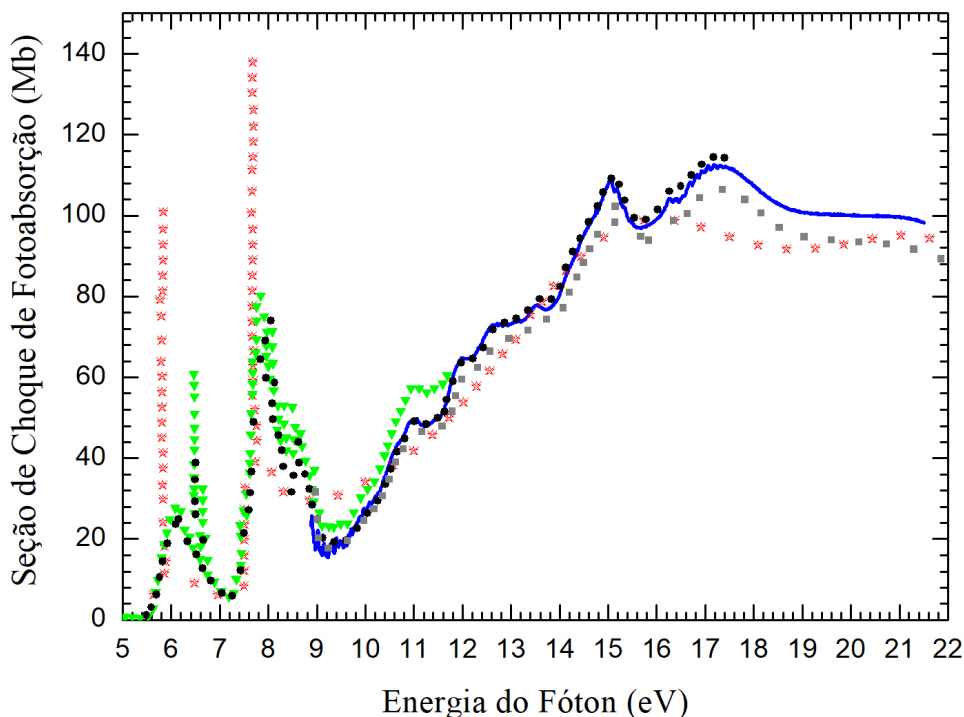


Figura 6.2: Gráfico das seções de choque de fotoabsorção (σ_a) da Piridina na faixa de energia VUV. (Em azul), resultados do atual trabalho; (em cinza) dados de Rennie *et al.* [116]; (em verde) dados de Palmer *et al.* [119]; (círculos preto) dados de Holland *et al.* [103]; (em vermelho) dados teóricos de Tenório *et al.* [70].

Figura 6.2, é possível ver uma comparação dos nossos resultados com dados experimentais relatados por Palmer *et al.* [119], no intervalo de energia entre 5 e 10,8 eV, e por Holland *et al.* [103], numa faixa de energia entre 5,5 e 17,7 eV. Além disso, é feita uma comparação com os resultados de Rennie *et al.* [116], onde o espectro de fotoabsorção abrange numa faixa de energia mais extensa (até 35 eV), e com os resultados teóricos de Tenório *et al.* [70].

Note que nos espectros obtidos por Holland *et al.* [103] e Palmer *et al.* [119], existem três bandas de energias, em torno de 6,0, 7,9 e 8,7 eV, ambas antes do primeiro limiar de ionização. Segundo Holland *et al.* [103] e Palmer *et al.* [119], a estrutura vibracional com várias bandas pontiagudas entre 6,4 e 10,2 eV, podem está associadas as séries de Rydberg convergindo para o orbital $1a_2$ como, por exemplo, os picos em 6,47, 6,75, 7,52 e

8,01 eV, e para o orbital $2b_1$ como, por exemplo, os picos em 7,37, 9,19 e 9,46 eV. Outras bandas entre 15 e 17,5 eV também foram observadas e estão associadas as série Rydberg que converge para o orbital $7a_1$ [103]. É possível ver na Figura 6.2 que o espectro obtido no atual trabalho apresenta o mesmo perfil e estrutura dos dados experimentais de Palmer *et al.*, entretanto, com cerca de 15% menor. Observando os dados de Holland *et al.*, é possível notar uma boa concordância com nossos dados, chegando até coincidir em determinadas faixas de energias. Embora nossos resultados apresente uma estrutura e perfil coerentes com os espectros experimental de Rennie *et al.* [116] e teórico de Tenório *et al.* [70] até 10 eV, nossos resultados chega em torno de 40% menor que os obtidos por Tenório *et al.*, enquanto que essa diferença é quase nula, comparada com os resultados de Rennie *et al.*, dentro dessa faixa de energia (8,8 a 10 eV). A partir dessa energia, nossos resultados mostram-se superiores ao longo de toda curva de fotoabsorção, exceto em torno de 13,87 e 15,73 eV, onde os dados teóricos Tenório *et al.* estão um pouco elevados.

Apesar dos resultados experimentais deste trabalho serem coerentes com os resultados da literatura, a análise da regra de soma, também discutido para as moléculas do Pirrol e Piridina, é fundamental para avaliar o espectro de fotoabsorção da molécula do Furano, mediante a determinação do valor da polarizabilidade estática do dipolo elétrico. Registros teóricos [125, 94], usando vários métodos, e experimentais de Le Fèvre *et al.* [95], obtida a partir de medidas elétricas de dupla refração do Pirrol em solução de tetracloreto de carbono, Dennis *et al.* [126], diluído em soluções de ciclohexano a 298 K e 632.8 nm, e Coonan *et al.* [127], em soluções de pentóxido de fósforo, já foram realizados anteriormente. Antes de calcular o valor dessa grandeza, nosso resultado da seção de choque de fotoabsorção foi combinado com o espectro de fotoabsorção, para energias abaixo do primeiro limiar de ionização, registrado por Holland *et al.* [103]. Com um procedimento de extrapolação o decaimento assintótico foi obtido. A Figura 6.3 apresenta a distribuição $(df/dE)/E^2$, onde contém a combinação dos nossos resultados (em azul) com o espectro que abrange a faixa de energia antes de 8,88 eV, da referência [103] (em roxo), o decaimento assintótico (em cinza), obtido de maneira análoga ao das moléculas Piridina e Pirrol, isto é, com função polinomial dada pela equação (4.25), e o decaimento assintótico (em vermelho) obtido pela seguinte função polinomial: $\sigma_a \propto A \cdot E^{-2}$, onde A é constantes de proporcionalidade a ser determinada. Note

que para essa molécula, o melhor ajuste foi obtido por essa última função polinomial. A

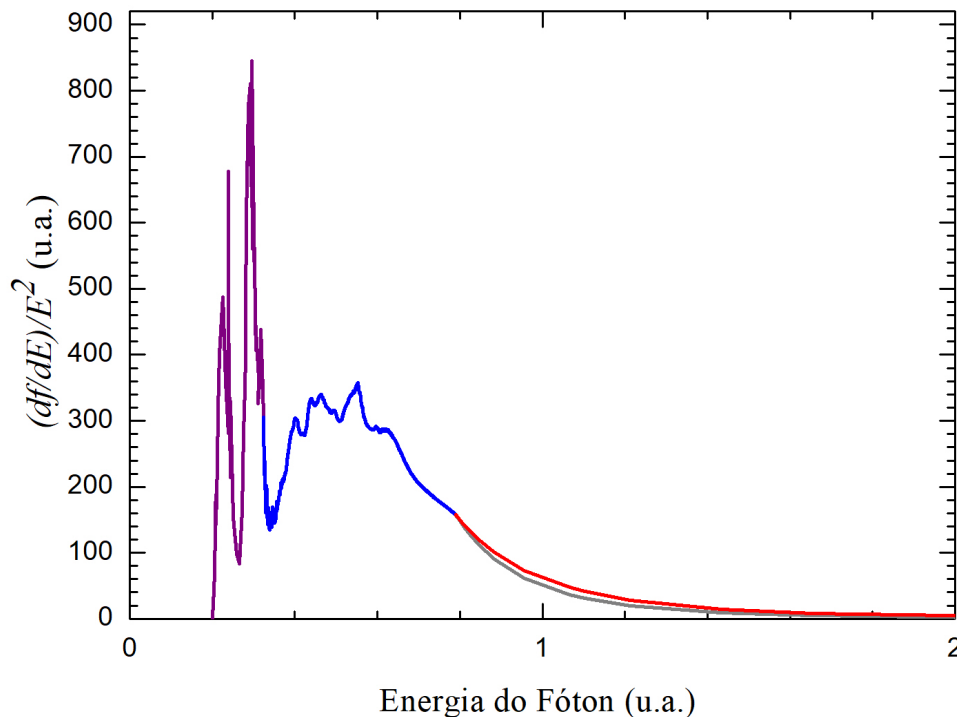


Figura 6.3: Combinação do espectro de fotoabsorção de Holland *et al.* [103] (em roxo), da seção de choque de fotoabsorção do atual trabalho (em azul) e a extrapolação para altas energias (em vermelho), para a molécula do Furano.

partir desse gráfico, calculamos a integral numérica ao longo de toda faixa de energia, mediante a equação (4.23). Com isto, foi determinado o valores das polarizabilidades estática do dipolo elétrico, isto é, 48,77 u.a., para o ajuste em cinza, e 49,74 u.a., para o ajuste em vermelho. Notamos que nosso resultado apresenta um bom acordo com valores relatados na literatura, ou seja, 48,79 u.a. [95], $49,12 \pm 0,48$ u.a. [126] e $49,14 \pm 2,18$ u.a. [127].

Com os resultados de σ_a e $\eta(E)$, os espectros de fotoionização e decaimento neutro foram determinados na faixa de energia de 13,5 até 21,5 eV. Na Figura 6.4 é possível visualizar os espectros de σ_i e σ_n , em conjunto com as curvas de fotoabsorção e eficiência quântica de ionização. O início do espectro de fotoabsorção apresenta uma estrutura vibrônica bastante acentuada que se estende até 10,2 eV. Essa estrutura é indício da existência de estados de

Rydberg convergindo para o segundo orbital de valência, isto é, $2b_1^2$. Essa estrutura vibrônica também foi relatada em estudos anteriores [103, 116, 119]. Em seguida, a intensidade a seção de choque de fotoabsorção cresce até uma região, a qual é possível ver uma outra estrutura vibrônica, ou seja, entre 14,65 e 17,6 eV. Essa estrutura está bem estabelecida na literatura [103, 116] e são evidências do surgimento de estados de Rydberg, com séries convergindo para o oitavo orbital de valência $7a_1^2$. O valor máximo que a curva de absorção atinge corresponde a 17,13 eV. Note que os espectros da eficiência quântica de ionização

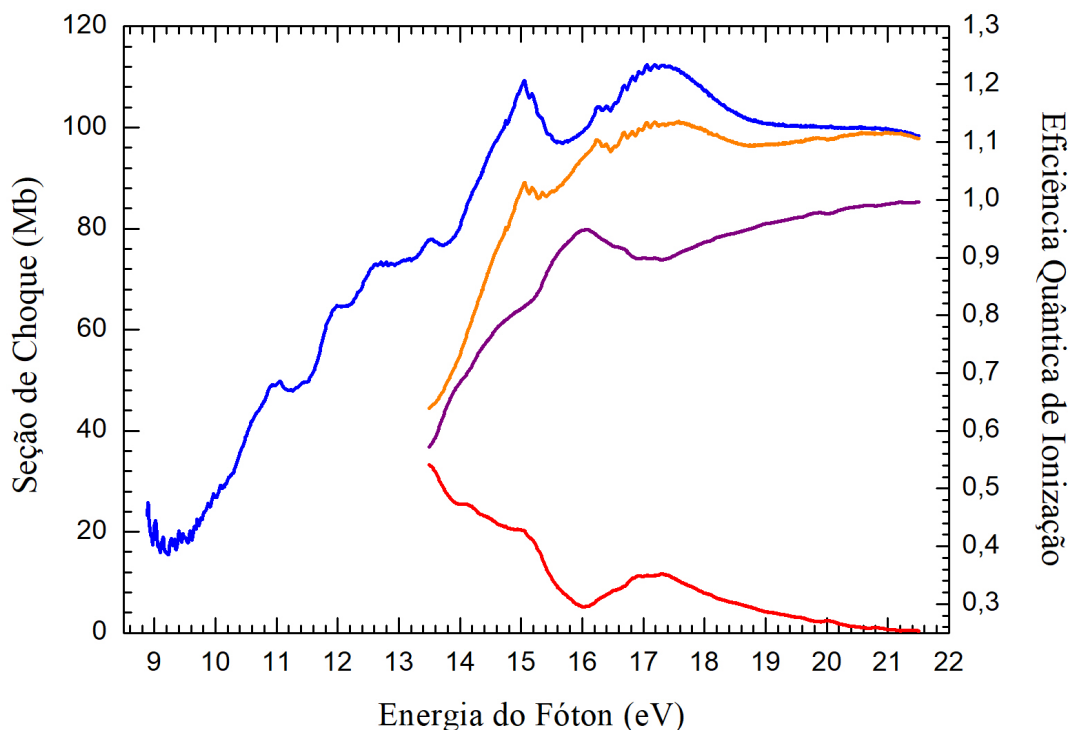


Figura 6.4: Espectros das seções de choque de fotoabsorção (em azul), fotoionização (em laranja), decaimento neutro (em vermelho) e espectro da eficiência quântica de ionização (em roxo) do atual estudo, para a molécula do Furano.

e fotoionização inicia com um crescimento bastante acentuado, enquanto que σ_n apresenta um comportamento inverso. Ao comparar $\eta(E)$ com o espectro de decaimento neutro, no intervalo de energia entre $15,0 \pm 0,1$ e $16,6 \pm 0,1$ eV, nota-se uma boa coerência, isto é, enquanto $\eta(E)$ apresenta um ponto de inflexão, em $15,1 \pm 0,1$, corroborado pelos espectros

de fotoelétrons das referências [124, 102], σ_n apresenta um vale indicando uma diminuição de fragmentos neutros. Pequenas saliências também podem ser vistas nessa mesma faixa de energia em σ_a e σ_i . Além disso, na faixa de energia de $16,65 \pm 0,1$ a $18,00 \pm 0,1$ eV, é possível ver uma boa concordância entre esses dois espectros com o surgimento de um vale em $\eta(E)$ e uma crista em σ_n . Esse comportamento, nessa faixa de energia, é resultante de decaimento não ionizante. Observando a Figura 6.4, nota-se claramente que os espectros de fotoionização e fotoabsorção começam a se aproximarem a partir de $18,7 \pm 0,1$. Além disso, a eficiência quântica de ionização se aproxima de 1, enquanto o espectro de decaimento neutro se aproxima de zero. Para energias superiores, σ_a e σ_i começam a se aproximarem, coincidindo em $21,0 \pm 0,1$ eV, ao mesmo tempo que σ_n chega a zero, o que representa ausência de decaimento neutro. Por outro lado, a η chega a 1 em $21,50 \pm 0,1$ eV. Isso significa que o número de íons sendo formado na câmara experimental está sendo máximo.

6.1.3 Comparação com os Espectros de Fotoelétrons

A literatura relata diversos estudos sobre espectros de fotoelétrons do Furano. Conforme já foi mencionado, essa análise é fundamental para aumentar a confiabilidade dos nossos resultados. Investigações envolvendo espectroscopia de fotoelétrons excitados por ultravioleta (UPS) para determinar as energias de ionização de um eventual orbital de valência, usando como fonte de radiação HeI [99, 98, 128, 116], HeII [124, 101] e radiação síncrotron [110] estão bem estabelecidas na literatura. Na Figura 6.3 têm-se a seção de choque de fotoabsorção e a eficiência quântica de ionização com uma eventual comparação com os espectros de fotoelétrons medidos por Derrick *et al.* [124] (em preto) e Kuppermann *et al.* [102] (em vermelho). Embora os espectros das referências [124, 102] estejam em acordo, a curva UPS de Derrick *et al.* expõe mais picos. Observando a Figura 6.5, nota-se que o espectro de fotoabsorção abrange a energia de ionização dos dez últimos orbitais de valência, ou seja, $1a_2^2$, $2b_1^2$, $9a_2^2$, $6b_2^2$, $1b_1^2$, $8a_1^2$, $5b_2^2$, $7a_1^2$, $6a_1^2$, $4b_2^2$. Nos espectros de fotoelétrons da referências [124, 102] é possível ver quatro bandas de energias com nitidez. Na faixa de energia entre 8,7 até 11 eV, nossos resultados mostram duas inclinação no espectro de fotoabsorção em torno de $8,88 \pm 0,1$ (corroborados pela sua derivada) e $10,3 \pm 0,1$ eV. Esses pontos de inflexões estão em

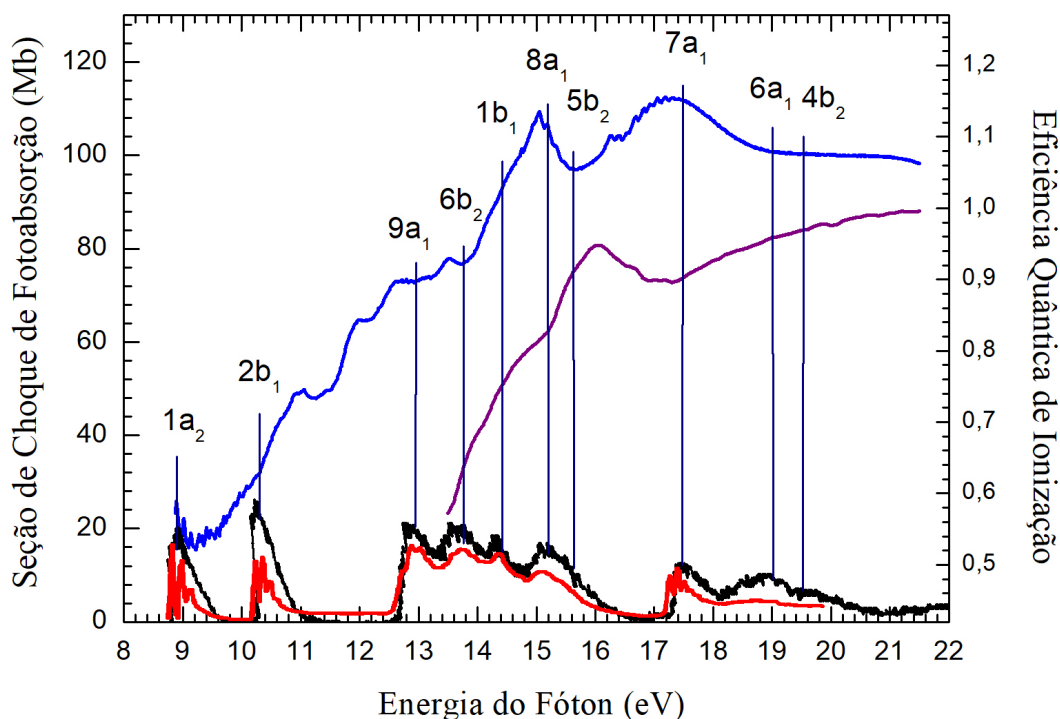


Figura 6.5: Comparação da seção de choque de fotoabsorção (em azul) e eficiência quântica de ionização (em roxo) com os espectros de fotoelétrons de Kuppermann *et al.* [102] (em vermelho) e de Derrick *et al.* [124] (em preto), para a molécula do Furano.

bom acordo com os espectros de fotoelétrons, com dois picos nas duas primeiras bandas que, segundo Derrick *et al.* e Kuppermann *et al.*, correspondem aos orbitais de valência mais externos, isto é, 1a₂ e 2b₁. Na faixa de energia entre 12,5 e 16 eV, que engloba a terceira banda de energia no UPS, nota-se claramente a existência de três pontos de inflexão em torno de $13,0 \pm 0,1$, $13,8 \pm 0,1$ e $15,6 \pm 0,1$ eV, dos quais apenas os dois primeiros correspondem nitidamente a dois picos no espectro de fotoelétrons. Além desses resultados estarem coerente com os da referência [124], Derrick *et al.* relata que esses picos estão associados aos orbitais 9a₂, 6b₂ e 5b₂.

A eficiência quântica de ionização foi registrada na faixa de energia entre 13,5 e 21,5 eV. Na Figura 6.5 é possível notar que essa faixa incluem seis orbitais mais externos. Duas inflexões positivas são vistas claramente em $\eta(E)$, em torno de $15,1 \pm 0,1$ e $17,4 \pm 0,1$ eV,

que apresentam bom acordo com dois picos no espectro de fotoelétrons da referência [124]. Segundo Derrick et al., esses dois picos estão associados aos orbitais $8a_1^2$ e $7a_1^2$.

6.2 Molécula do Tiofeno

6.2.1 Aspectos Gerais

O Tiofeno é um composto heterocíclico que apresenta características semelhantes a muitas outras moléculas biologicamente ativas. Materiais derivados dessa molécula como, por exemplo, polímeros e oligômeros tem proporcionado diversas contribuições no meio científico e tecnológico, por possuírem propriedades físicas e químicas bastante relevantes [129]. Sendo assim, esse composto vem despertando grande interesse por pesquisadores em entender a estrutura eletrônica fundamental, uma vez que possui diversas aplicações na área da tecnologia moderna, a saber, semicondutores orgânicos e células solares [122]. No geral, esta molécula possui peso molecular de 84,14 g/mol e sua fórmula molecular é C_4H_4S . Na Figura 6.6 podemos visualizar esquematicamente a estrutura desta molécula. Resultados teóricos sugerem que os orbitais de valência dessa molécula é dado pela sequência, em ordem crescente de energia [90]: $(1a_2^2)$, $(2b_1^2)$, $(1b_1^2)$, $(8a_1^2)$, $(5b_2^2)$, $(9a_1^2)$, $(6b_2^2)$, $(7a_1^2)$, $(4b_2^2)$, $(6a_1^2)$, $(3b_2^2)$, $(5a_1^2)$. Estudos envolvendo os estados eletrônicos excitados do Tiofeno foram realizados de

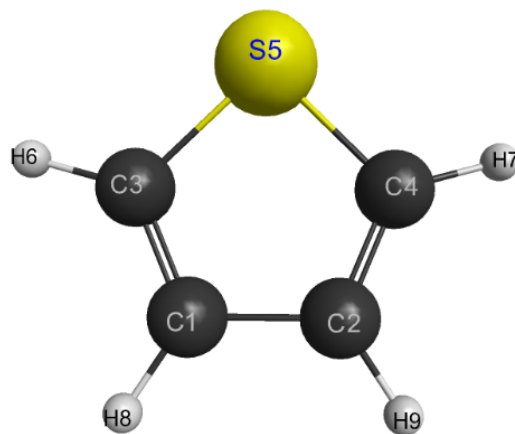


Figura 6.6: Estrutura Geométrica da Molécula do Tiofeno

forma extensiva. Esses estudos incluem o uso de várias técnicas experimentais e abordagens

computacionais. Experimentalmente, as bandas associadas ao estado de valência do Tiofeno, em fase gasosa, já foram identificadas em espectros de fotoabsorção [86, 106, 130, 131]. A espectrometria de massa TOF também foi usada para investigar a fragmentação, utilizando técnicas diferentes [129, 132]. Além disso, investigações do espectro de fotoelétron, importante para analisar os estados de Rydberg, são relatadas em estudos anteriores usando as radiações HeI UV-fotoelétron [99, 133] e HeII [134, 133], NeI [128] e radiação síncrotron [90]. Estudos teóricos complementares utilizando diversos métodos foram realizados para obter energias de transição e a força do oscilador para a excitação [130, 135], e o espectro de fotoelétrons da região de valência [136, 91].

Em particular, uma análise do espectro de fotoabsorção da região de valência do Tiofeno, em fase gasosa, já foi realizada anteriormente por Palmer *et al.* [130] até 11,8 eV, onde atua o filtro de LiF. Holland *et al.* [122], registrou o espectro de fotoabsorção na faixa de energia entre 5 e 12,5 eV, para examinar os estados de Rydberg, com um espectrômetro de transformada de Fourier (FTS) [120] ligado à linha de luz DESIRS [121]. Essa linha de luz emite radiação de alta coerência que atravessa uma célula de absorção, antes de entrar no FTS. Esse espectrômetro é uma versão modificada do interferômetro bimirror de Fresnel [137]. Mais recentemente, Jones *et al.* [138] determinou o espectro de fotoabsorção com alta precisão, no intervalo de energia entre 5 e 10,7 eV, usando um aparelho experimental na linha de feixe AU-UV no anel de armazenamento ASTRID2 na Universidade de Aarhus, Dinamarca. Com esse aparelho, Jones *et al.* conseguiu obter espectros de fotoabsorção em alta resolução, onde detalhes do mesmo podem ser encontrados nas referências [139, 140]. Por outro lado, nos trabalhos de Rennie *et al.* [129], usando a técnica a câmara de dupla ionização [89], a seção de choque foi obtida numa faixa mais extensa, isto é, do primeiro limiar de ionização até 35 eV. Além disso, Tenório *et al.* [70] utilizou o pacote computacional e determinou a seção de choque de fotoabsorção. Sendo assim, no atual estudo foi registrado a seção de choque de fotoabsorção na faixa de energia entre 8,86 e 21,56 eV, bem como a eficiência quântica de ionização. Além disso, determinamos as seções de choque de fotoionização e decaimento neutro. O ponto de saturação em que nossos dados foram obtidos, corresponde a faixa de pressão de 31 a 36 mTorr, na câmara experimental, e a tensão de 20 V, entre as placas coletoras e repulsoras.

6.2.2 Resultados para as Seções de Choque e Rendimento Quântico

A Figura 6.7 expõe nossos resultados da seção de choque de fotoabsorção. A partir da análise das correntes i_1 e i_2 identificamos o primeiro potencial de ionização (IP) sendo $8,86 \pm 0,05$ eV. Esse resultado apresenta um bom acordo com dados encontrados na literatura, isto é, $8,87$ [141], $8,872$ [134], $9,0$ [110], $9,0$ eV [142]. Ainda na Figura 6.7 é feito uma comparação dos nossos resultados com os dados experimentais de Palmer *et al.* [130], Jones *et al.* [138] e Holland *et al.* [122]. Além disso, comparamos com as medidas de Rennie *et al.* [129] e Tenório *et al.* [70], na faixa de energia do atual espectro de fotoabsorção. Nos registros de

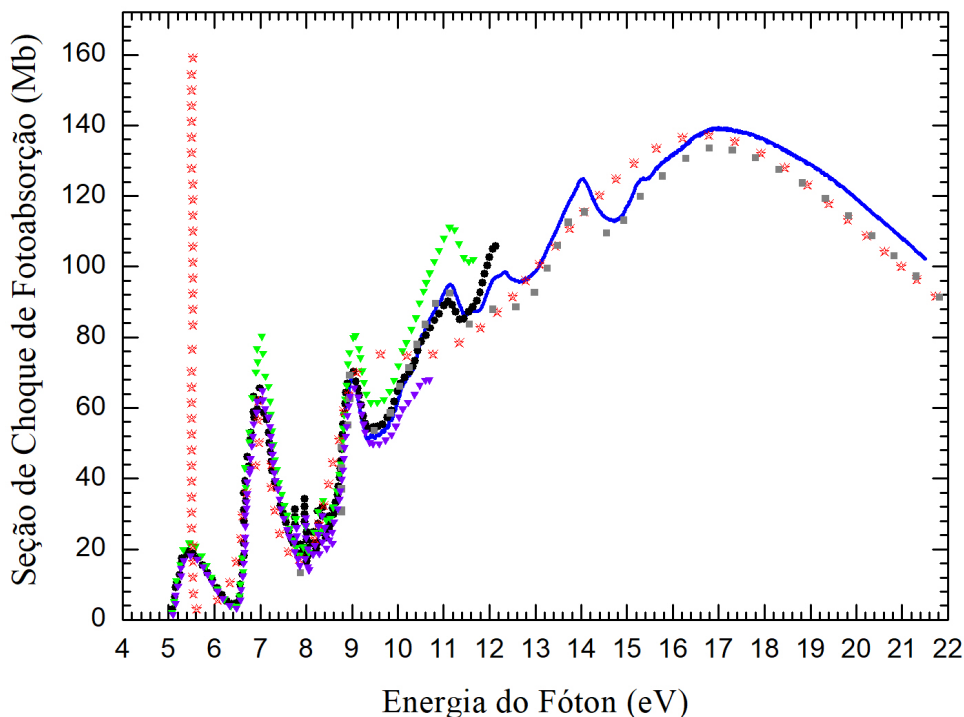


Figura 6.7: Gráfico das seções de choque de fotoabsorção (σ_a) do Tiofeno faixa de energia VUV. (Em azul), resultados do atual trabalho; (em cinza) dados de Rennie *et al.* [129]; (em violeta) dados de Jones *et al.* [138]; (em preto) dados de Holland *et al.* [122]; (em verde) dados de Palmer *et al.* [130]; (em vermelho) resultados teóricos de Tenório *et al.* [70].

Holland *et al.*, na faixa de energia antes do primeiro potencial de ionização, é possível notar duas bandas de energia centradas em $5,5$ e 7 eV as quais estão associadas a absorção de

fótons pela molécula, sem a ionização da mesma. Segundo Holland *et al.*, a primeira banda apresenta um estado de Rydberg com uma série (em 6,60 eV) convergindo para o primeiro IP e na segunda existe uma estrutura associada as transições de Rydberg com duas séries; uma em 8,0 eV, convergindo para o primeiro IP, e outra em 8,16 eV, convergindo para o segundo IP (em 9,52 eV). Esses resultados também foram registrados por Palmer *et al.* [130] e Jones *et al.* [138]. Observando a Figura 6.7, nota-se que nossos resultados reproduzem bem a estrutura e perfil dos dados relatados pelas referências [122, 130, 138], entretanto, com valores de σ_a em concordância com os dados de Holland *et al.* [122], até 11,6 eV. Nossos resultados, bem como os das referências [138] (até 9,37 eV) e [122] (até 11,6 eV) estão com uma intensidade menor (em torno de 14%), em relação aos dados Palmer *et al.* [130]. A partir de 9,37 eV, os dados de Jones *et al.* diminui, chegando a 18% menor em 10,58 eV. Até 11,6 eV nossos dados também estão em acordo com os dados de Rennie *et al.* [129], chegando a 0% de diferença na intensidade. A partir dessa energia, nosso resultado experimental está 4% maior. Alguns pontos de máximos (picos) do espectro de fotoabsorção, chegam a coincidirem em determinada energia como, por exemplo, em torno de 9,02 e 11,13 eV, ao comparar com os espectros da referências de baixa energia [122, 130, 138], e, além dessas energias, também em torno de 12,35, 14,03 e 16,99 eV, comparando com o resultado de Rennie *et al.* [129]. Apesar dos nossos dados apresentarem um perfil semelhante com os resultados teóricos de Tenório *et al.* [70], a estruturas vibracional não está claramente visível no espectro da referência. Entretanto, o crescimento e o decaimento, para energias mais altas, estão em acordo.

Com um estudo envolvendo a análise da regra de soma, foi possível determinar o valor da polarizabilidade estática do dipolo elétrico e avaliar nosso resultado da seção de choque de fotoabsorção do Tiofeno. Na literatura, é relatado investigações teóricos [125, 94], usando vários métodos, e experimentais de Le Fèvre *et al.* [95], Dennis *et al.* [126], Coonan *et al.* [127] e Zhao *et al.* [143], obtida a partir do índice de refração em soluções de tetrahidrofurano. Nosso resultado de σ_a foi combinado com os dados de Holland *et al.* [122], para energia abaixo do primeiro potencial de ionização. O decaimento assintótico foi obtido por meio de um procedimento de extrapolação, análogo ao das outras molécula heterocíclicas. Na Figura 6.8 tem-se a distribuição $(df/dE)/E^2$, onde inclui a combinação dos nossos resultados (em azul) com o da referência [122] (em roxo) e o decaimento assi (em vermelho). Em seguida, foi

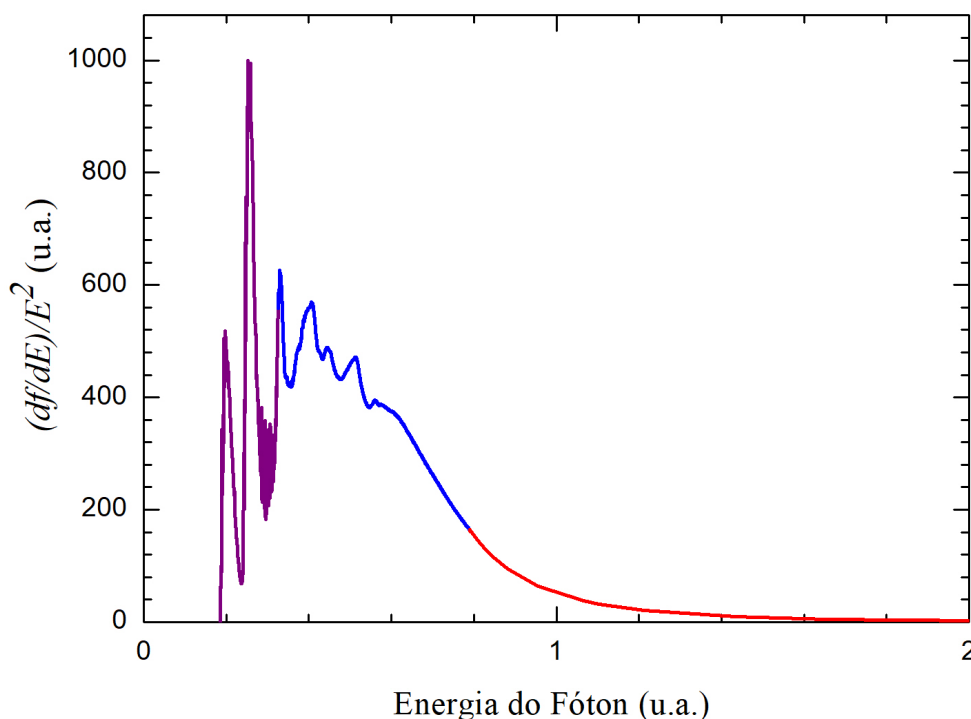


Figura 6.8: Combinação do espectro de fotoabsorção de Holland *et al.* [122] (em roxo), da seção de choque de fotoabsorção do atual trabalho (em azul) e a extrapolação para altas energias (em vermelha), para a molécula do Tiofeno

feito o cálculo da integral numérica dessa distribuição $((df/dE)/E^2)$ ao longo de toda faixa de energia, mediante a equação (4.23). O valor determinado para a polarizabilidade estática do dipolo elétrico do Tiofeno foi de 65,33 u.a. o qual apresenta uma boa concordância com valores estabelecidos na literatura, isto é, $65,17 \pm \text{u.a.}$ [127], $64,90 \pm 0,16 \text{ u.a.}$ [126] e $66,12 \text{ u.a.}$ [143].

Na Figura 6.9 têm-se os gráficos dos resultados obtidos no presente trabalho, isto é, as seções de choque de fotoabsorção e da eficiência quântica de ionização, em conjunto com os espectros de fotoionização e decaimento neutro. Neste espectro, é possível visualizar um crescimento da seção de choque, seguido de uma estrutura formado por picos bastante acentuados. Ao longo de todo espectro de σ_a existem duas faixas de energias, entre 8,7 e 11,5 eV e 15,6 e 16,1 eV, com estruturas finas, que podem estar associadas as transições para os

estados de Rydberg. Em particular, em $9,47 \pm 0,1$ e $15,63 \pm 0,1$ eV, têm-se duas saliências que podem ser indício de séries de Rydberg convergindo para o terceiro e oitavo orbital de valência. Essas estruturas também foram observadas nos trabalhos de Rennie *et al.* [129] e Andlauer *et al.* [144]. Analisando os espectros de fotoabsorção e fotoionização, nota-se que

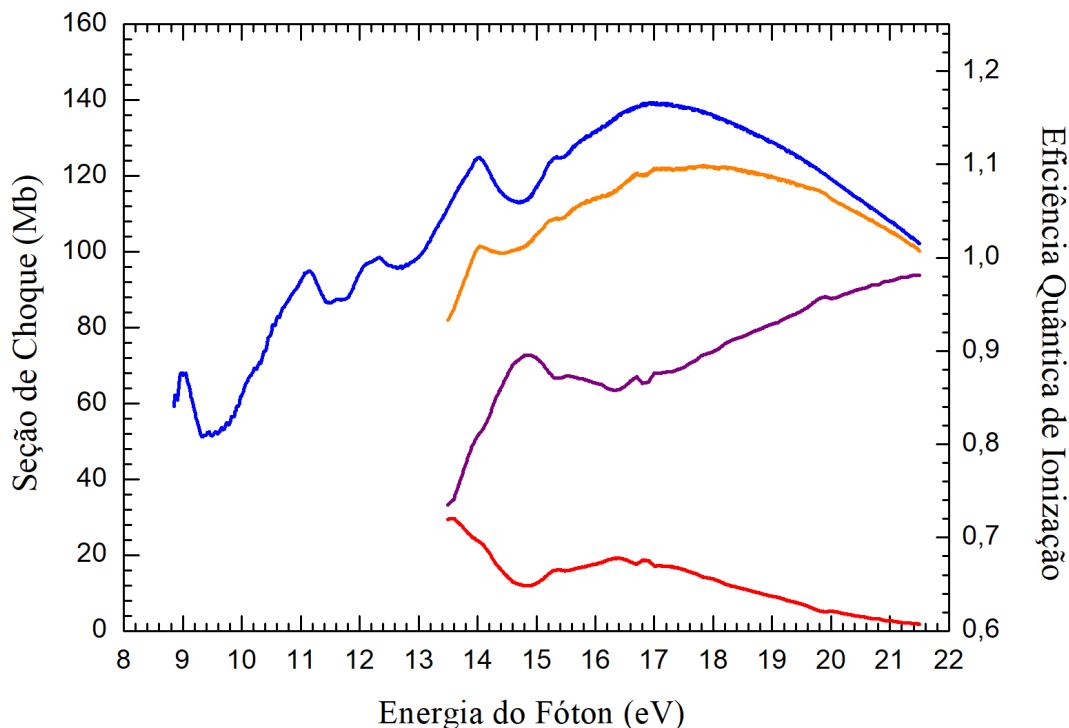


Figura 6.9: Espectros das seções de choque de fotoabsorção (em azul), fotoionização (em laranja), decaimento neutro (em vermelho) e espectro da eficiência quântica de ionização (em roxo) do atual estudo, para a molécula do Tiofeno.

além de apresentarem uma mesma estrutura, observa-se um crescimento bastante acentuado até um máximo em $14,02 \pm 0,1$ eV. Por outro lado, a eficiência quântica de ionização apresenta o mesmo comportamento, sofrendo uma pequena mudança de inclinação nessa mesma energia e chegando num ponto de máximo em $14,84 \pm 0,1$ eV. Ao mesmo tempo, a seção de choque de decaimento neutro sofre um comportamento inverso, isto é, decrescente até um mínimo, nessa mesma energia ($14,84 \pm 0,1$ eV). Esse máximo em σ_i e mínimo em η significa o surgimento de mais íons e menos fragmentos neutros. A partir de $14,83 \pm 0,1$ eV, os espectros de σ_a e

σ_i aumentam até $17,00 \pm 0,1$ eV, voltando a diminuir e se aproximando. A partir de $21,50 \pm 0,1$ eV ambos espectros começam a coincidirem. Na Figura 6.9 é possível notar que, a partir de $14,84 \pm 0,1$ eV, a intensidade de η diminui e volta a crescer em $16,4 \pm 0,1$ eV, enquanto que σ_n apresenta um comportamento inverso. Esse comportamento é corroborado pelos espectros de fotoelétrons das referências [134, 102], com a presença de um vale, em torno de 15,5 eV. Em seguida, o espectro de η sofre um aumento, dando início a abertura de três canais (ver da Figura 6.10) e se aproximando de 1. Já o espectro de decaimento neutro, depois desse aumento de intensidade, sofre uma decrescimento se aproximando de zero.

6.2.3 Comparação com os Espectros de Fotoelétrons

Buscando um melhor entendimento e confiabilidade dos resultados deste trabalho, foi feita uma revisão na literatura de trabalhos envolvendo espectroscopia de fotoelétrons excitados por ultravioleta (UPS) usando vários agentes ionizantes [98, 136, 110]. Conforme discutido anteriormente, esse estudo tem por finalidade uma possível comparação com os espectros de fotoabsorção e da eficiência quântica de ionização. Na Figura 6.10 é possível visualizar os espectro de σ_a e η em comparação com os espectros de fotoelétrons extraídos dos estudos de Kuppermann *et al.* [102] (em vermelho) e Derrick *et al.* [134] (em preto). Note que, ambos espectros de fotoelétrons da Figura 6.10 apresentam três regiões com estruturas vibracionais bem definida, isto é, nas faixas de energias entre 8,87 e 10 eV, 11,5 e 15 eV e 16,3 e 19 eV, que representam a aberturas de três canais de ionização.

O espectro de fotoaboração engloba nove orbitais de valência ($1a_2^2$), ($2b_1^2$), ($1b_1^2$), ($8a_1^2$), ($5b_2^2$), ($9a_1^2$), ($6b_2^2$), ($7a_1^2$), ($4b_2^2$), ($6a_1^2$)). No primeiro intervalo de energia (8,85 e 10 eV), nossos dados mostra claramente dois pontos de inflexão em $8,7 \pm 0,1$ e $9,52 \pm 0,1$ eV. Esses resultados estão em acordo com os espectros de fotoelétrons das referências [134, 102]. Segundo Derrick *et al.*, os dois picos associados a essas duas energias correspondem aos orbitais ($1a_2^2$), ($2b_1^2$), respectivamente. Na segunda região (11,5 e 15 eV), segundo a referência [134], tem cinco picos, entretanto, em nossos resultados é possível ver com nitidez apenas duas mudanças de inclinação, em $12,1 \pm 0,1$ e $12,7 \pm 0,1$ eV, que estão associados aos orbitais ($1b_1^2$) e ($8a_1^2$) [134]. O espectro da eficiência quântica de ionização, obtido na faixa de energia de 13,5 a 21,5 eV,

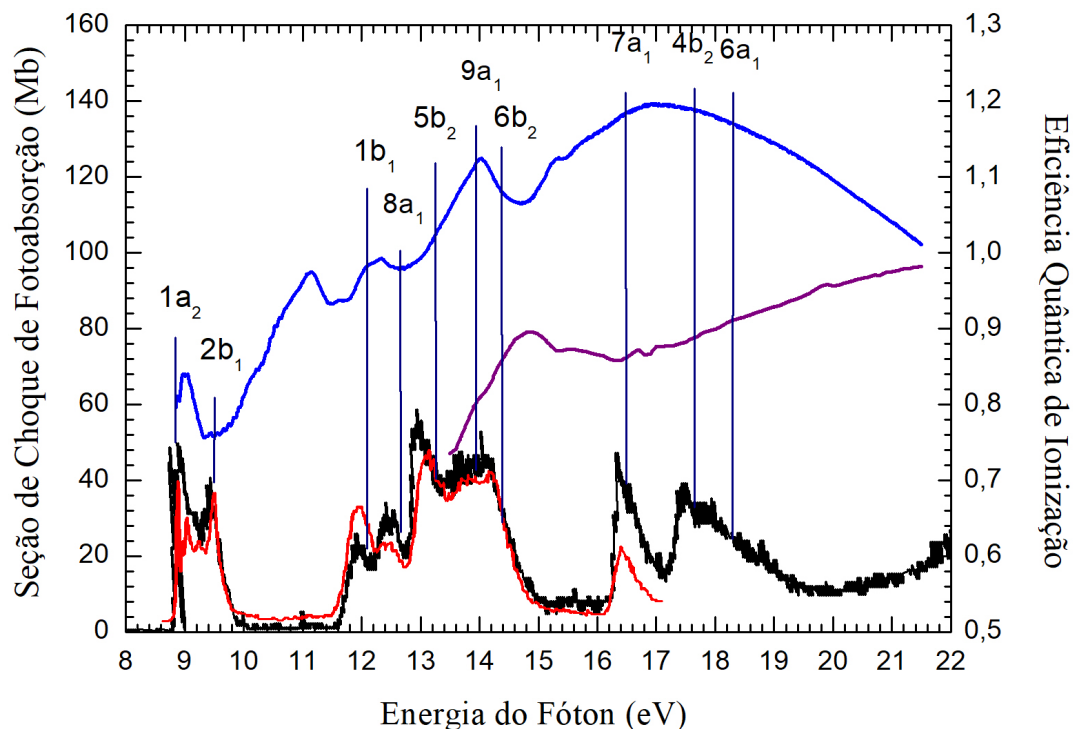


Figura 6.10: Comparação da seção de choque de fotoabsorção (em azul) e eficiência de ionização quântica (em roxo) com os espectros de fotoelétrons de Kuppermann *et al.* [102] (em vermelho) e de Derrick *et al.* [97] (em preto), para a molécula do Tiofeno.

contém cinco orbitais de valência. No início do espectro de η , é possível ver um aumento acentuado que corresponde a dois orbitais de valência. Em torno de $14 \pm 0,1$ eV, nota-se claramente uma pequena mudança de inclinação, representando o orbital $9a_1^2$. Outras pequenas inflexões no espectro de η , em torno de $16,4 \pm 0,1$ e $17,41 \pm 0,1$ eV, também podem ser vistas. Essas inflexões estão em acordo com os dados de Derrick *et al.*, que relata a existência de dois picos em 16,6 e 17,6 eV, associado ao orbital $7a_1^2$ e $4b_2^2$.

6.3 Estudo Comparativo das Moléculas do Furano e Tiofeno

Os compostos estudados nesse capítulo são moléculas heterocíclicas semelhantes ao Pirrol e insaturados, entretanto, com a substituição do nitrogênio pelo oxigênio (Furano) e enxofre (Tiofeno). Essas duas moléculas, além de terem um par de elétrons deslocalizados pertencentes ao orbital do tipo p que forma sistema aromático, como o Pirrol, as mesmas apresentam outro par de elétrons deslocalizados que não fazem parte da nuvem eletrônica de p e sim, ao orbital do tipo sp^2 . Em relação a propriedade de reatividade, esse grupo de moléculas são mais reativas do que o benzeno. Como o oxigênio é mais eletronegativo que o nitrogênio, o Furano é menos reativo que o Pirrol. Destes essas moléculas, o Tiofeno apresenta a menor reatividade, uma vez que os elétrons p estão em orbital $3p$. Isso significa que a molecular do Tiofeno deve ser mais estável do que o Furano e o Pirrol, e essa estabilidade pode ser compreendida no atual estudo envolvendo as seções de choque. Nesse estudo, notamos que os espectros de fotoabsorção apresentam perfis bastante similares, no entanto, o espectro do Tiofeno exibe uma estrutura com mais picos discerníveis, comparado com as moléculas do Furano e Pirrol. A intensidade máxima do espectro de absorção foi registrado para o Tiofeno, isto é, 139,31 Mb em $17,0 \pm 0,1$ eV. Já as outras moléculas, esse máximo foi de 121,28 Mb, em $16,6 \pm 0,1$ eV, para o Pirrol e 112,36 Mb, em $17,3 \pm 0,1$ eV, para o Furano. Esse resultado está associado ao fato do Tiofeno apresentar um maior número de elétrons. O espectro do Tiofeno expõe mais picos amplos, em $9,0 \pm 0,1$, $11,1 \pm 0,1$, $12,3 \pm 0,1$ e $14,0 \pm 0,1$ eV, enquanto o Furano apresenta um só em $15,0 \pm 0,1$ eV. O espectro de fotoionização o Tiofeno também apresenta uma intensidade máxima de 122,72 Mb em $17,9 \pm 0,1$ eV, seguido do Pirrol de 110,06 Mb, em $16,7 \pm 0,1$ eV, e o Furano de 101,18 Mb, em $17,6 \pm 0,1$ eV. Por outro lado, o Furano apresenta uma estrutura vibrônica mais intensa do que as outras moléculas. A eficiência quântica de ionização atinge o valor máximo apenas para as moléculas do Furano e Pirrol, na faixa de energia trabalhada. Um pico amplo pode ser visto em η do Tiofeno, em torno de $14,9 \pm 0,1$ eV, e do Furano, em torno de $16,1 \pm 0,1$ eV. Notamos também uma concordância de três orbitais de valência nas três moléculas, isto é, os orbitais $1a_2$, $2b_1$, e $7a_1$. Outras concordância também foram notadas como, por exemplo, $9a_1$, $8a_1$ e $5b_2$ entre o Furano

e Pirrol e $4b_2$ e $6a_1$ entre o Pirrol e Tiofeno. Além disso, o maior valor da polarizabilidade estática de dipolo elétrico, obtida a partir de uma medida indireta, foi do Tiofeno, com 65,33 u.a., seguido do Pirrol, com 50,27 u.a., e Furano, com 48,77 u.a. e 49,74 u.a., dependendo do ajuste, mostrando-se coerentes com outros resultados encontrados na literatura, determinadas por meio de uma medida direta. A polarizabilidade estática de dipolo elétrico está relacionada com estabilidade da molécula. Como a molécula do Tiofeno é mais estável, o valor da mesma é maior.

Capítulo 7

Conclusão e Perspectivas

Na presente Tese foi realizada uma investigação experimental da seção de choque de fotoabsorção e da eficiência quântica de ionização das moléculas Piridina, Pirrol, Furano e Tiofeno, em fase gasosa. O espectro de fotoabsorção foi registrado no intervalo de energia entre o primeiro IP de cada molécula e 21,56 eV, onde atua o filtro de Neônio, e $\eta(E)$ na faixa de energia de 13,50 à 21,50 eV. De posse desses dados, os espectros de fotoionização e de decaimento neutro foram registrados com a energia variando de 13,50 à 21,50 eV. Além disso, a seção de choque de fotoionização parcial absoluta (PICS) da Piridina foi determinada, a partir da combinação dos resultados da seção de choque da fotoionização com as respectivas produções relativas dos diferentes íons. Adicionalmente, os dados experimentais de σ_i do Pirrol foram contemplados com uma análise teórica na região de valência, obtida por meio do pacote computacional ePolyScat e o Método Variacional Iterativo de Schwinger (SVIM). Os resultados experimentais foram coletados usando da radiação síncrotron de alta pureza como agente ionizante, no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), com um auxílio da técnica da Câmara Dupla de Ionização instalada na linha de luz TGM. Nesse contexto, a presente tese foi dividida em Capítulos e apêndices, onde no primeiro Capítulo foi feito uma introdução do que seria estudado, bem como as motivações. No segundo, um estudo do fenômeno de interação da radiação com a matéria que é fundamental na descrição de problemas envolvendo espalhamento, discutido no Capítulo 3, e no Capítulo 4 exploramos a metodologia experimental, bem como a técnica empregada. Os resultados foram discutidos nos

capítulos 5, para as moléculas da Piridina e Pirrol, e 6, para as moléculas do Furano e Tiofeno. Os métodos teóricos e a análise do erro experimental foram abordados nos apêndices A e B, respectivamente. Por fim, nos apêndices C e D encontra-se as tabelas dos dados experimentais e o artigo, recentemente publicado, respectivamente. Em nossos resultados, notamos que a seção de choque de fotoabsorção das moléculas foram obtidas com uma boa acurácia e os perfís dos espectros das mesmas foram bem similares. Entretanto, a intensidade máxima de σ_a foi obtida para a Piridina, com um valor de 146,57 Mb, seguido do Tiofeno, 139,31 Mb, Pirrol, 121,28 Mb, e Furano, 112,36 Mb. Por outro lado, o Pirrol atinge o máximo em uma energia mais baixa, isto é, em $16,6 \pm 0,1$ eV. O Tiofeno, Furano e a Piridina alcança o um valor máximo em $17,0 \pm 0,1$, $17,3 \pm 0,1$ e $18,4 \pm 0,1$ eV, respectivamente. O espectro do Tiofeno é o que mais apresenta uma estrutura vibrônica acentuada e com picos discerníveis. Em geral, ao comparar nosso resultados, na faixa de energia trabalhada, com os dados experimentais e teórico extraídos da literatura, percebe-se uma excelente concordância, porém com valores maiores. Notamos também que nossos espectros de fotoabsorção é uma continuação dos espectros experimentais de baixa energia, em particular, com os de Tixier *et al.* [61], para a Piridina, de Palmer *et al.* [87], para o Pirrol, de Palmer *et al.* [119], para o Furano e Holland *et al.* [122], para o Tiofeno. A partir da combinação dos nossos resultados com dados abaixo do primeiro IP extraídos da literatura e com o procedimento de extrapolação para energia acima de 21,50 eV, a distribuição $(df/dE)/E^2$ foi obtida e, a partir daí, a polarizabilidade estática de dipolo elétrico. Embora essa grandeza tenha sido calculada de forma indireta, percebemos que nossos resultados estão coerentes com os obtidos de maneira direta, a partir dos dados encontrados na literatura. Isso confirma a confiabilidade dos nossos resultados. Dentre as moléculas estudadas, a que forneceu o maior valor foi o Tiofeno, com 65,33 u.a., seguido da Piridina, com 61,30 u.a., Pirrol, com 50,27 u.a., e Furano, com 48,77 u.a. e 49,74 u.a., dependendo do ajuste. Isso é justificado pelo fato do do Tiofeno apresentar um maior número de elétrons e o enxofre ser menos eletronegativo. Analisamos os espectros da eficiência quântica de ionização e de decaimento neutro, percebemos que ambos apresentam um comportamento esperado: η é crescente e se aproximando de 1 e σ_n decresce se aproximando de zero. No entanto, os espectros de η e σ_n que atingiram 1 e 0, respectivamente, na faixa de energia trabalhada, foram os obtidos para as moléculas da Piridina,

Pirrol e Furano. Notamos também dois picos amplos nos espectros de η do Furano e Tiofeno, que refletem nos espectros de σ_n com um vale acentuado, em torno de $16,1 \pm 0,1$ e $14,8 \pm 0,1$ eV, respectivamente. Além disso, percebemos uma concordância de η da Piridina com os dados de Tixier *et al.* [61]. Em relação aos espectros de fotoionização, observamos que o Furano apresenta uma estrutura vibrônica mais intensa, comparado com as outras moléculas. Por outro lado, a Piridina é a molécula que fornece o valor máximo da intensidade de σ_i , com 136,92 Mb, seguido do Tiofeno, com 122,72 Mb, Pirrol de 110,06 Mb, e Furano de 101,18 Mb. No entanto, esse máximo é alcançado em $16,7 \pm 0,1$ eV no espectro do Pirrol, energia mais baixa do que $17,6 \pm 0,1$ eV, no máximo do Furano, $17,8 \pm 0,1$ eV, do Tiofeno, $18,3 \pm 0,1$ eV, da Piridina. Comparando a seção de choque de fotoabsorção e a eficiência quântica de ionização com os espectros de fotolétrons, observamos uma boa concordância. Alguns picos no UPS refletem numa mudança de inclinação nos espectros de η e σ_a . Essa concordância é mostra que nossos resultados são confiáveis. Quando comparamos nossos resultados teóricos do orbital mais externo, usando o ePolyScat sem polarização e o SVIM, percebemos uma boa concordância. Entretanto, um desacordo foi notado com o espectro obtido com a inclusão do efeito de polarização, em energias mais baixas. Por outro lado, ao incluir a contribuição dos seis orbitais mais extenos, notamos que o ePolyScat sem polarização, forceneu um resultado coerente com os dados experimentais de σ_i , do que o obtido usando o efeito de polarização. Isso significa que a polarização contribui menos para a fotoionização. Com o uso de um espectrômetro de massa de tempo de voo (baseada na técnica PEPICO) a produção relativa de diferentes íons da Piridina, em função da energia do fóton incidente, foram obtidas e, combinando com a seção de choque de fotoionização, determinamos a seção de choque de fotoionização parcial absoluta (PICS). Uma boa concordância também foi observada entre nossos resultados experimentais de PICS com dados anteriores disponíveis na literatura. De modo geral, os resultados obtidos no presente trabalho contribuem ao fornecer dados confiáveis das seções de choque para modelar ambientes interestelares/circunstelar onde a interação de fótons com espécies moleculares como a Piridina, Pirrol, Furano e Tiofeno pode desempenhar um papel importante no balanço energético do meio. O conhecimento dos valores parciais das seções de choque de fotoabsorção e fotoionização, como determinados no presente trabalho, são importantes para os estudos da constituição química do espaço. Como

perspectiva, pretendemos realizar estudos similares usando a mesma técnica nessas moléculas e em outras espécies, numa faixa de energia mais extensa, no Laboratório de Espectroscopia Molecular e Filmes Finos (LEMFF) situado no Instituto de Física da UFBA, o qual dispõe de uma lâmpada de plasma (fonte de radiação ultravioleta de vácuo). Paralelamente a isto, estudos teóricos envolvendo essas moléculas vem sendo realizados utilizando o pacote computacional ePolyScat.

Apêndice A

Métodos Teóricos

Neste Apêndice, discutimos os métodos utilizados no presente trabalho. Inicialmente definimos o alvo e em seguida a é feito uma breve discussão a respeito do método de Hartree-Fock (HF), em particular o método Hartree-Fock Restrito (RHF). Na busca de determinar a matriz de transição e a seção de choque de fotoionização, abordamos o Método Variacional Iterativo de Schwinger (SVIM).

A.1 Método de Hartree-Fock

Mesmo assumindo a aproximação de Born-Oppenheimer, a equação de Schrödinger apresenta uma resolução analítica impossível, uma vez que, se trata de um sistema de muitos elétrons. Assim, torna-se necessário utilizar métodos numéricos que exigem alto custo computacional e um conhecimento prévio da solução. Dentre vários métodos que auxiliam na resolução da equação (2.58), no presente trabalho foi utilizado o Método de Hartree-Fock [17], em particular, o Método de Hartree-Fock Restrito [26, 145], já que, o sistema molecular é considerado de camada fechada.

Ao discutir o uso do Método de Hartree-Fock, convém também levar em conta a anti-simetria da função de onda. Em outras palavras, na função de onda total da equação (2.58) deve incluir explicitamente a indistinguibilidade eletrônica, isto é, função de onda que

descreve um sistema de elétrons deve ser antissimétrica perante a troca de coordenadas de dois elétrons, satisfazendo assim o princípio de exclusão de Pauling [26]:

$$|\Phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N)\rangle = -|\Phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N)\rangle \quad (\text{A.1})$$

Uma maneira de construir funções de onda antissimétrica é através do determinante de Slater. Em termos gerais, a função de onda eletrônica pode ser expandida em termos de um conjunto completo de funções determinantis, denominados determinantes de Slater [26, 17]. Estes determinantes, escolhido levando em consideração o sistema, é escrito da seguinte forma [26]:

$$|\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N)\rangle = \frac{1}{(N!)^{\frac{1}{2}}} \begin{pmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_N) & \chi_2(\mathbf{x}_N) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{pmatrix} \quad (\text{A.2})$$

sendo que, $(N!)^{-\frac{1}{2}}$ representa o fator de normalização.

A ideia do método HF consiste em utilizar um único determinante de Slater que, combinado com método variacional [146, 28, 17], substitui o problema de N elétrons pelo problema de se encontrar N spin-orbitais (χ 's).

O método variacional se resume em dois teoremas: o primeiro estabelece que, dada uma função tentativa ($|\Phi\rangle$) que dependa de um conjunto de parâmetros, o valor esperado do Hamiltoniano do sistema será um funcional dessa função teste. Este teorema pode ser sintetizado como:

$$S = \frac{\langle \Phi | H | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \quad (\text{A.3})$$

em que H é o Hamiltoniano do sistema e $|\Phi\rangle$, sujeita à condição $\langle \Phi | \Phi \rangle = 1$, é uma função aproximada com parâmetros livres que, para qualquer variação infinitesimal arbitrária $\delta|\Phi\rangle$, temos $\delta S = 0$. O segundo impõe que para essa mesma função teste, o valor esperado do Hamiltoniano calculado, a partir desta função, será maior ou igual a energia E_0 do estado

fundamental, ou seja,

$$\langle E \rangle = \frac{\int \Phi^* H \Phi d\tau}{\int \Phi^* \Phi d\tau} = \int \Phi^* H \Phi d\tau \geq E_0 \quad (\text{A.4})$$

No determinando de Sleter, cada χ 's, denominados de spin-orbitais moleculares, são ortonormais, $\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij}$, e definidos na forma:

$$\chi_i(\mathbf{x}_1) = \phi_i(\mathbf{r}_1)\alpha(1) \quad (\text{A.5})$$

ou

$$\chi_i(\mathbf{x}_1) = \phi_i(\mathbf{r}_1)\beta(1) \quad (\text{A.6})$$

sendo α e β as funções de spin $+\frac{1}{2}$ e spin $-\frac{1}{2}$, respectivamente, e $i = 1, \dots, N$.

Considerando a função de onda antissimétrica (ou um único determinante), o valor esperado do operador Hamiltoniano eletrônico é:

$$\begin{aligned} E = \sum_{i=1}^N \langle \chi_i((\mathbf{x}_1)) | h | \chi_i((\mathbf{x}_1)) \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (\langle \chi_i(\mathbf{x}_1) \chi_j(\mathbf{x}_2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_i(\mathbf{x}_1) \chi_j(\mathbf{x}_2) \rangle \\ - \langle \chi_i(\mathbf{x}_1) \chi_j(\mathbf{x}_2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_j(\mathbf{x}_1) \chi_i(\mathbf{x}_2) \rangle) \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

Definindo uma notação simplificada

$$\begin{aligned} \langle \chi_i(\mathbf{x}_1) | h | \chi_i(\mathbf{x}_1) \rangle &= \sum_i \langle \chi_i | \chi_i \rangle \\ \langle \chi_i(\mathbf{x}_1) \chi_j(\mathbf{x}_2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_i(\mathbf{x}_1) \chi_j(\mathbf{x}_2) \rangle &= \langle \chi_i \chi_j | \chi_i \chi_j \rangle \\ \langle \chi_i(\mathbf{x}_1) \chi_j(\mathbf{x}_2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_j(\mathbf{x}_1) \chi_i(\mathbf{x}_2) \rangle &= \langle \chi_i \chi_j | \chi_j \chi_i \rangle \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

podemos reescrever a equação (A.7) na forma

$$E = \sum_i \langle \chi_i | \chi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j (\langle \chi_i \chi_j | \chi_i \chi_j \rangle - \langle \chi_i \chi_j | \chi_j \chi_i \rangle) \quad (\text{A.9})$$

onde $\langle \chi_i \chi_j | \chi_i \chi_j \rangle$ e $\langle \chi_i \chi_j | \chi_j \chi_i \rangle$ são conhecidas como integrais de Coulomb e Troca, respectivamente. Mais detalhes dessa discussão pode ser encontrados na referência [17].

Realizando algumas manipulações algébricas, podemos construindo um funcional auxiliar [26] e, aplicando o método variacional, obter as equações de Hartree-Fock

$$\hat{F}|\chi_i\rangle = \varepsilon_i|\chi_i\rangle \quad (\text{A.10})$$

onde

$$\hat{F} = h(1) + \sum_j (\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)) \quad (\text{A.11})$$

é denominado operador de Fock. Os termos $\hat{J}_j(1)$ e $\hat{K}_j(1)$ são os operadores de Coulomb e de Troca, respectivamente, definidos pelas expressões

$$\hat{J}_j(1)\chi_i(1) = \langle \chi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_j(2) \rangle \chi_i(1) \quad (\text{A.12})$$

$$\hat{K}_j(1)\chi_i(1) = \langle \chi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_i(2) \rangle \chi_j(1) \quad (\text{A.13})$$

Observe que a equação (A.10) constitui um conjunto infinito de equações para cada elétron, os quais movem simultaneamente no campo dos núcleos fixos e no campo médio produzido pelos demais elétrons. Esta equação é resolvida de forma iterativa, em razão do operador de Fock depender de sua própria solução [147, 25].

A.1.1 Método de Hartree-Fock Restrito

O Método de Hartree-Fock, apesar de ser bastante conhecido, não deixa claro a forma matemática dos orbitais e tem um alto custo computacional. Com isto, Roothaan sugeriu que os orbitais moleculares fossem expandidos em termos de um conjunto finito de orbitais atômicos conhecidos, ou melhor, como combinações lineares de determinadas funções de base (o método de combinação linear de orbitais atômicos) e utilizados na equação de HF, visando obtê-los de forma auto-consistente.

Como o sistema molecular é neutro e o estado eletrônico é de camada fechada, isto é, duplamente ocupado, os spin-orbitais são escritos como $\chi_{2i-1} = \phi_i\alpha$ e $\chi_{2i} = \phi_i\beta$, no qual, para cada orbital espacial, existem dois spin-orbitais: um com spin “para cima” e outro com spin “para baixo”.

Desta forma, substituindo estes spin-orbitais na equação (A.10) e integrando nas coordenadas de spin, obtemos uma nova equação de HF espacial:

$$\hat{F}\phi_i(1) = \varepsilon_i\phi_i(1) \quad i = 1, \dots, \frac{N}{2} \quad (\text{A.14})$$

em que

$$\hat{F} = h(1) + \sum_{j=1}^{\frac{N}{2}} \left[2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1) \right] \quad (\text{A.15})$$

Multiplicando à esquerda por $\langle\phi_p|$, encontramos a seguinte expressão para a energia total:

$$E = 2 \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \varepsilon_i - \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{j=1}^{\frac{N}{2}} (2\langle\chi_i\chi_j|\chi_i\chi_j\rangle - \langle\chi_i\chi_j|\chi_j\chi_i\rangle) \quad (\text{A.16})$$

escrita em termos das energias ε_i .

Assim como em outros cálculos de estrutura eletrônica, a essência deste método é escrever os orbitais moleculares como uma combinação linear de orbitais atômicos $\{\varphi_s\}$:

$$\phi_i = \sum_s C_{si}\varphi_s \quad (\text{A.17})$$

sendo C_{si} os coeficientes a serem determinados. Substituindo essa expansão na equação de HF, é possível obter a equação de Hartree-Fock Roothaan, na forma matricial canônica:

$$\mathbf{F}'\mathbf{C}' = \mathbf{C}'\boldsymbol{\epsilon} \quad (\text{A.18})$$

onde F' representa a de matriz de Fock, C' a matriz cujos elementos são os coeficiente e $\boldsymbol{\epsilon}$

uma matriz diagonal que contém as energias dos orbitais moleculares. Esta equação pode ser resolvida utilizando o método iterativo denominado Campo Auto-Consistente (SCF)¹ [26]. Vale destacar que, mesmo o Método de Hartree-Fock Restrito apresentando algumas limitações como, por exemplo, a escolha de um só determinante de Sletter e parte da energia de correlação eletrônica ser perdida, ainda continua sendo bastante utilizado em cálculo de estrutura eletrônica.

A.1.2 Funções de Base

Em problemas envolvendo muitos elétrons, onde usamos a equação Hartree-Fock Restrito, a escolha das funções tem bastante influência na acurácia dos resultados. No entanto, alguns fatores precisam ser levados em conta como, por exemplo, o tipo de funções de base, seu tamanho e o nível de adequação das bases aos sistemas escolhidos.

Para o desenvolvimento dos cálculos teóricos deste trabalho, foi utilizado as funções de base do tipo Gaussianas Cartesianas. Sua forma geral é dada por:

$$g(\vec{r}) = N_{lmn}(x - A_x)^l(y - A_y)^m(z - A_z)^n e^{-\alpha|\vec{r}-\vec{A}|^2} \quad (\text{A.19})$$

onde A representa o ponto em que a gaussiana está centrada, N_{lmn} é a constante de normalização e l, m, n são os números quânticos. Em particular, no cálculo da energia em que o objetivo era obter e utilizar os orbitais da molécula do Pirrol, o conjunto de funções base utilizado foram gaussianas do tipo:

A.2 Descrição do Problema de Espalhamento

O problema a ser estudado é o processo de fotoionização molecular, onde estamos interessado em obter o estado final de fotoionização [10]. Neste contexto, o ponto de partida é desenvolver a equação de Schrödinge, assumindo que os orbitais do íon sejam considerados

¹Do inglês, *Self Consistent Field*.

idênticos aos orbitais Hartree-Fock (HF) e a aproximação de caroço congelado (a interação do fóton com a molécula é tão rápida ao ponto de desconsiderar mudança na estrutura da mesma) [10, 148]. Com este argumento, vamos mostrar que o estado final de fotoionização se resume ao problema de espalhamento de uma única partícula (elétron) na presença de um potencial efetivo.

Assumindo a aproximação de Born-Oppenheimer, onde os núcleos são considerados inicialmente fixos, e desconsiderando os efeitos relativísticos, a equação de Shrödinger (em unidade atômicas) que descreve o sistema íon+fotolétron é dado por:

$$\hat{H}|\Phi(\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_{N-1}, \mu)\rangle = E|\Phi(\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_{N-1}, \mu)\rangle \quad (\text{A.20})$$

sendo que E é a energia total do sistema, $\Phi(\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_{N-1}, \mu)$ representa a função de estado (função de espalhamento) do sistema, $(\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_{N-1}, \mu)$ são as coordenadas espaciais e de spin, dos elétrons do alvo ($\mu_i, i = 1, 2, \dots, N - 1$) e do elétron do contínuo (μ) e, $\hat{H}$ é o Hamiltoniano do sistema alvo+fotolétron, dado pela seguinte forma:

$$\hat{H} = \hat{H}_m - \frac{1}{2}\nabla^2 + \sum_A V(r - R_A) + \sum_i^{N-1} V(r_i - r) \quad (\text{A.21})$$

Nesta equação, $-\frac{1}{2}\nabla^2$ representa o operador energia cinética do elétron no contínuo, $V(r - R_A)$ a interação entre o elétron no contínuo e o A -ésimo núcleo, $V(r_i - r)$ a interação entre o elétron no contínuo e o i -ésimo elétron do alvo e $\hat{H}_m$ representa o operador hamiltoniano do íon, dado por:

$$\hat{H}_m = -\frac{1}{2} \sum_i^{N-1} \nabla_i^2 + \sum_{i,A}^{N-1} V(r - R_A) + \sum_{i < j}^{N-1} V(r_i - r_j) \quad (\text{A.22})$$

onde o primeiro termo representa a energia cinética do i -ésimo elétron da molécula ionizada, o segundo termo a interação do elétron em r_i com o núcleo em R_A e o terceiro termo a interação entre os i -ésimo e j -ésimo elétrons.

A fim de reduzir a dificuldade de encontrar o estado final de fotoionização em um problema de espalhamento de fotoelétron por um alvo molecular, faz-se uma expansão do vetor de estado ($|\Phi\rangle$) em termos de um conjunto completo de função de estado do alvo ($|\Psi_n\rangle$), que são autofunções de $\hat{H}_m$ [10, 148]:

$$\hat{H}_m|\Psi_n\rangle = \varepsilon_n|\Psi_n\rangle \quad (\text{A.23})$$

e do fotoelétron $|\chi_n\rangle$. Deste modo, a expansão pode ser escrita como:

$$|\Phi\rangle = \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \hat{A} [|\Psi_n\rangle \otimes |\chi_n\rangle] \right\} \quad (\text{A.24})$$

onde $\hat{A}$ é o operador antisimetrizador e sua utilização se deve pelo fato do elétron do contínuo ser idêntico aos demais elétrons que compõem o alvo, exigindo que os vetores de estado satisfaçam o princípio de exclusão de Pauli.

A função expandida dada pela equação (A.24) satisfaz a equação (A.20). Assim, substituindo a equação (A.24) em (A.20), temos

$$\sum_{n=1}^{\infty} \hat{H} \left\{ \hat{A} [|\Psi_n\rangle \otimes |\chi_n\rangle] \right\} = E \sum_{n=1}^{\infty} \hat{H} \left\{ \hat{A} [|\Psi_n\rangle \otimes |\chi_n\rangle] \right\} \quad (\text{A.25})$$

Na sequência, vamos projetar esta equação sobre um conjunto completo de autofunções do hamiltoniano molecular ($\langle\Psi_m|$). Isto significa que estamos projetando o vetor solução sobre uma determinada direção, ou seja, estou encontrando a solução dentro do espaço de Hilbert. Com isto, temos

$$\begin{aligned}
 \sum_{n=1}^{\infty} \langle \Psi_m | \hat{H}_m \left\{ \hat{A} [|\Psi_n\rangle \otimes |\chi_n\rangle] \right\} - \sum_{n=1}^{\infty} \langle \Psi_m | \frac{1}{2} \nabla^2 \left\{ \hat{A} [|\Psi_n\rangle \otimes |\chi_n\rangle] \right\} + \sum_{n=1}^{\infty} \langle \Psi_m | \sum_A V(r - R_A) \times \\
 \left\{ \hat{A} [|\Psi_n\rangle \otimes |\chi_n\rangle] \right\} + \sum_{n=1}^{\infty} \langle \Psi_m | \sum_i^{N-1} V(r_i - r) \left\{ \hat{A} [|\Psi_n\rangle \otimes |\chi_n\rangle] \right\} = \\
 \sum_{n=1}^{\infty} \langle \Psi_m | E \sum_{n=1}^{\infty} \hat{H} \left\{ \hat{A} [|\Psi_n\rangle \otimes |\chi_n\rangle] \right\} \quad (\text{A.26})
 \end{aligned}$$

Lembrando que a função de onda do alvo (sistema com $N - 1$ elétrons) precisa ser antis-simétrica, logo

$$|\Psi_n\rangle = \hat{A} [\Psi_1^n(\mu_1) \Psi_2^n(\mu_2) \dots \Psi_{N-1}^n(\mu_{N-1})] \quad (\text{A.27})$$

Desta forma, a função de espalhamento fica:

$$|\Phi(\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_{N-1}, \mu)\rangle = \sum_{n=1}^{\infty} \hat{A} \left\{ \hat{A} \Psi_1^n(\mu_1) \Psi_2^n(\mu_2) \dots \Psi_{N-1}^n(\mu_{N-1}) \chi_n(\mu) \right\} \quad (\text{A.28})$$

onde as funções $[\Psi_1^n(\mu_1) \Psi_2^n(\mu_2) \dots \Psi_{N-1}^n(\mu_{N-1})]$ e $[\chi_n(\mu)]$ são os spin-orbitais do estado ligado e do elétron do contínuo, respectivamente, dados por:

$$|\Psi_i^n\rangle = |\varphi_i\rangle \otimes |\eta\rangle \quad \therefore \quad i = 1, 2, \dots, (N - 1) \quad (\text{A.29})$$

$$|\chi_n\rangle = |\phi_n\rangle \otimes |\eta\rangle \quad (\text{A.30})$$

sendo que, $|\eta\rangle = \{\alpha, \beta\}$.

Antes de avançarmos na discussão, vamos assumir que estes spin-orbitais sejam ortonormais. Assim, podemos escrever a seguinte condição:

$$\langle \Psi_m | \Psi_n \rangle = \int \Psi_m^*(\mu) \Psi_n(\mu) d\tau = \delta_{mn} \quad (\text{A.31})$$

Substituindo a equação (A.28) em (A.26) e desenvolvendo cada termo, tendo em vista que os spin-orbitais são normalizados, chegaremos nos seguintes resultados:

$$\sum_{n=1}^{\infty} \langle \Psi_m | \hat{H}_m \left\{ \hat{A} [|\Psi_n\rangle \otimes |\chi_n\rangle] \right\} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \varepsilon_n \chi_n(\mu) \quad (\text{A.32})$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} \langle \Psi_m | \frac{1}{2} \nabla^2 \left\{ \hat{A} [|\Psi_n\rangle \otimes |\chi_n\rangle] \right\} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \frac{1}{2} \nabla_n^2 \chi_n(\mu) \quad (\text{A.33})$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} \langle \Psi_m | \sum_A V(r - R_A) \left\{ \hat{A} [|\Psi_n\rangle \otimes |\chi_n\rangle] \right\} = \frac{1}{\sqrt{N!}} V(r - R_A) \chi_n(\mu) \quad (\text{A.34})$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} \langle \Psi_m | \sum_i^{N-1} V(r_i - r) \left\{ \hat{A} [|\Psi_n\rangle \otimes |\chi_n\rangle] \right\} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_i^n \left\{ \left(\int \varphi_i^*(\mu_i) V(r_i - r) \varphi_i(\mu_i) d\tau_i \right) \chi_n(\mu) - \left(\int \varphi_i^*(\mu_i) V(r_i - r) \chi_n(\mu_i) d\tau_i \right) \varphi_i(\mu) \right\} \quad (\text{A.35})$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} \langle \Psi_m | E \sum_{n=1}^{\infty} \hat{H} \left\{ \hat{A} [|\Psi_n\rangle \otimes |\chi_n\rangle] \right\} = E \chi_n(\mu) \quad (\text{A.36})$$

Considerando estes termos e escrevendo $k^2 = 2(E - \varepsilon_n)$, é possível reescrever a equação (A.26) de uma forma mais compacta:

$$[\nabla^2 + K] \chi_n(\mu) = U'_{nm} \chi_m(\mu) \quad \therefore \quad n, m = 0, 1, \dots, \infty \quad (\text{A.37})$$

em que U'_{nm} é dado em termos do potencial estático (V^E) e do potencial de troca (V^T):

$$U'_{nm} \chi_m(\mu) = 2 \{ V^E \chi_m(\mu) + V^T \chi_m(\mu) \} \quad (\text{A.38})$$

com

$$V^E \chi_m(\mu) = \left(\int \varphi_i^*(\mu_i) V(r_i - r) \varphi_i(\mu_i) d\tau_i \right) \chi_n(\mu) \quad (\text{A.39})$$

$$V^T \chi_m(\mu) = \left(\int \varphi_i^*(\mu_i) V(r_i - r) \chi_n(\mu_i) d\tau_i \right) \varphi_i(\mu) \quad (\text{A.40})$$

Note que a equação (A.28) é equivalente a equação de Schrödinger, discutida no capítulo 3. Entretanto, ela constitui um conjunto infinito de equações, onde cada estado final representa um canal de espalhamento. Como estamos interessados no caso de fotoionização mais simples, em que um único elétron emerge para o contínuo, a equação (A.28) se reduz para descrever o problema de espalhamento denominado monocanal, a seguinte expressão:

$$[\nabla^2 + K] \chi_k(\mu) = U' \chi_k \quad (\text{A.41})$$

Esta expressão ainda pode ser escrita em termos de um potencial coulombiano $\frac{2}{r}$ e um potencial de curto alcance $U(\vec{r})$:

$$\left[\nabla^2 + K^2 - U(\vec{r}) + \frac{2}{r} \right] \chi_k(\mu) = 0 \quad (\text{A.42})$$

Na seção 3.4 mostramos que a equação de Lippam-Schwinger é equivalente a equação de Shröndiger. De maneira análoga, pode-se mostrar que a equação (A.42) assume a seguinte forma:

$$|\chi_k^\pm\rangle = |\phi_{k_i}\rangle + G^\pm U |\chi_k^\pm\rangle \quad (\text{A.43})$$

sendo que, neste caso, $|\chi_k^\pm\rangle$ é a função de espalhamento que descreve o orbital do fotoelétron e $|\phi_{k_i}\rangle$ é a função puramente Coulombiana [10, 148], que satisfaz a equação (A.42) na ausência do potencial de interação, isto é,

$$\left[\nabla^2 + K^2 + \frac{2}{r} \right] |\phi_{k_i}\rangle = 0 \quad (\text{A.44})$$

Ainda falando sobre a equação de Lippam Schwinger, $G^\pm$ representa a função de Green Coulombiana, definida por [148, 9, 10]:

$$G^\pm = \frac{1}{\nabla^2 + K^2 + \frac{2}{r} \pm i\epsilon} \quad (\text{A.45})$$

Na representação das coordenadas, e usando um conjunto completo de base, a equação (A.43) é escrita como:

$$\chi_k^\pm(\vec{r}) = \phi_{k_i}(\vec{r}) + \int d\vec{r}' G^\pm(\vec{r}, \vec{r}') U(\vec{r}') \chi_k^\pm(\vec{r}') \quad (\text{A.46})$$

na qual o operador de green da partícula livre assume:

$$G^\pm(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{\pm ikr} e^{\mp i\vec{k}_f \cdot \vec{r}}}{r} \quad (\text{A.47})$$

Desenvolvendo a equação de espalhamento (A.46) obteremos a seguinte forma para a solução do problema de fotoionização:

$$\chi_k^\pm(\vec{r}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \phi_{k_i}(\vec{r}) + \frac{e^{ikr}}{r} (2\pi)^{\frac{3}{2}} f_k(\vec{k}_f, \vec{k}_i) \quad (\text{A.48})$$

Nesta equação, $f_k(\vec{k}_f, \vec{k}_i)$ é a amplitude de espalhamento, dada por:

$$f_k(\vec{k}_f, \vec{k}_i) = (2\pi)^2 \langle \phi_{k_f} | U | \chi_{k_i}^+ \rangle \quad (\text{A.49})$$

Note que a amplitude de espalhamento é escrita em termos de uma onda plana incidente ($\langle \phi_{k_f} |$), com momento (k_f), do potencial e da função de onda de espalhamento ($|\chi_{k_i}^+\rangle$) saindo da região de interação, com momento (k_i). É importante ter em mente que o cálculo deste termo depende do conhecimento da função de onda de espalhamento, que é solução da própria equação de Lippmann-Schwinger.

A.3 Método Variacional Iterativo de Schwinger

Em resumo, o objetivo é calcular a amplitude de espalhamento $f_k(\vec{k}', \vec{k})$ e, posteriormente, a seção de choque σ_a . Para isto, precisamos conhecer a função de espalhamento. Uma forma de determinar esta função é fazendo o uso do Método Variacional Iterativo de Schwinger [148, 11].

Este método foi proposto, inicialmente, por Schwinger e adaptado por Lucchese e Mckoy [148] para obter a solução do problema de espalhamento elástico de um elétron, para sistemas moleculares pertencentes ao grupo de simetria C_{2v} , a nível estático troca. Também foram realizado pelos mesmos, estudos para obter a função de espalhamento de fotoionização, o qual está sendo discutida no presente trabalho.

Inicialmente, vamos reescrever a equação (A.49) em termos da matriz de transição:

$$f_k(\vec{k}_f, \vec{k}_i) = (2\pi)^2 T_{\vec{k}_f, \vec{k}_i} \quad (\text{A.50})$$

sendo que

$$T_{\vec{k}_f, \vec{k}_i} = \langle \phi_{k_f} | U | \chi_{k_i}^+ \rangle \quad (\text{A.51})$$

Po outro lado, após algumas manipulações algébricas, é possível obter outras expressões alternativas para a matriz de transição: uma envolvendo os termos $|\chi_{k_i}^+\rangle$ e $\langle \chi_{k_f}^-|$ e outro, os termos $\langle \chi_{k_f}^-|$ e $|\phi_{k_i}\rangle$:

$$T_{\vec{k}_f, \vec{k}_i} = \langle \chi_{k_f}^- | (U - UG^+U) | \chi_{k_i}^+ \rangle \quad (\text{A.52})$$

$$T_{\vec{k}_f, \vec{k}_i} = \langle \chi_{k_f}^- | U | \phi_{k_i} \rangle \quad (\text{A.53})$$

Combinando as três equações para $T_{\vec{k}_f, \vec{k}_i}$, é possível construir um funcional que dará início ao Método Variacional Iterativo de Schwinger [30, 35, 10]. Este funcional é expresso como:

$$[T_{\vec{k}_f, \vec{k}_i}] = \langle \phi_{k_f} | U | \chi_{k_i}^+ \rangle + \langle \chi_{k_f}^- | U | \phi_{k_i} \rangle - \langle \chi_{k_f}^- | (U - UG^+U) | \chi_{k_i}^+ \rangle \quad (\text{A.54})$$

No presente trabalho, a solução numérica da equação de Lippman-Schwinger é obtida expandindo a função de onda do elétron do contínuo em termos de ondas parciais como [32]:

$$\chi_k^\pm(\vec{r}) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_{lm} i^l \chi_k^\pm lm(\vec{r}) Y_{lm}^*(\hat{k}) \quad (\text{A.55})$$

onde $Y_{lm}^*(\hat{k})$ são os harmônicos esféricos usuais. Um dos motivos de usar a expansão em ondas parciais atribui-se a necessidade de mudança entre os dois sistemas de referência: laboratório e o centro de massa do íon molecular. Um outro motivo é pelo fato de $V(\vec{r})$ ser um potencial central com dependência apenas radial e, com isto, o momento angular se conserva, mediante a relação de comutação [28, 149]:

$$[H, \vec{L}^2] = [H, L_z] = 0 \quad (\text{A.56})$$

A função de onda plana também é expandida em ondas parciais [10, 148]

$$\phi_k^\pm(\vec{r}) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_{lm} i^l e^{\pm i\sigma_l} \frac{F_l(\gamma; kr)}{kr} Y_{lm}^*(\Omega_{\hat{k}}) \quad (\text{A.57})$$

Nesta expressão, $F_l(\gamma; kr)$ é uma função Coulombiana regular [148], $\gamma = -\frac{1}{k}$ e $\sigma_l = \arg[\Gamma(l + 1 + i\gamma)]$ o deslocamento de fase de Coulomb [148]. Com esta nova função de onda plana, o operador de Green passa a ter uma nova forma:

$$G^\pm(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{krr'} \sum_{lm} Y_{lm}(\hat{r}) Y_{lm}^* F_l(\gamma; kr_<) [G_l(\gamma; kr_>) \pm iF_l(\gamma; kr_>)] \quad (\text{A.58})$$

Considerando a função de espalhamento e a de onda plana, ambas escritas em termos de ondas parciais, a equação de Lippman-Schwinger dada pela expressão (A.43) pode ser reescrita, na representação das coordenadas, por:

$$\chi_{k,l',l,m}^\pm(\vec{r}) = \phi_{k,l',l,m}^\pm(\vec{r}) + \sum_{i,j=1}^N \langle \vec{r} | G^\pm U | \chi_{k,l',l,m}^\pm \rangle \quad (\text{A.59})$$

e a expressão para o funcional, expandido em ondas parciais, será escrito da seguinte forma:

$$[T]_{ll'm} = \langle \phi_{klm} | U | \chi_{kl'm}^+ \rangle + \langle \chi_{klm}^- | U | \phi_{kl'm} \rangle - \langle \chi_{klm}^- | (U - UG^+U) | \chi_{kl'm}^+ \rangle \quad (\text{A.60})$$

onde os autovetores $|\chi_{kl'm}^+\rangle$ e $\langle \chi_{klm}^-|$ são funções de onda tentativas para o elétron espalhado.

O funcional $[T]_{ll'm}$ será exato, se as funções de onda tentativas também forem. Entretanto, o princípio variacional propõe que o funcional seja estacionário com respeito as variações arbitrárias em torno do valor exato dessas funções. Em outras palavras, escrevendo

$$|\chi_{kl'm}^+\rangle = |\chi_{kl'm}^+\rangle + |\delta\chi_{kl'm}^+\rangle \quad (\text{A.61})$$

$$\langle \chi_{klm}^-| = \langle \chi_{klm}^-| + \langle \delta\chi_{klm}^-| \quad (\text{A.62})$$

teremos

$$[T]_{ll'm} = 0 \quad (\text{A.63})$$

Em geral, o problema variacional em cálculo de espalhamento inicia com a expansão das funções tentativas em termos de um conjunto de funções de base L^2 -integráveis. Este conjunto é constituído por funções do tipo gaussianas carteziadas (g_i, g_j) . Desta forma, as funções tentativas expandidas em termo dessas gaussianas ficam:

$$|\chi_{kl'm}^+\rangle = \sum_i b_{kl'm,i} g_i \quad (\text{A.64})$$

$$\langle \chi_{klm}^-| = \sum_j b_{kl'm,j} g_j \quad (\text{A.65})$$

sendo que, os parâmetros variacionais $b_{kl'm,i}$ e $b_{kl'm,j}$ são os coeficientes a serem determinados e $g_{i,j}$ é dado por:

$$g(\vec{r}) = N_{lmn}(x - A_x)^l(y - A_y)^m(z - A_z)^n e^{-\alpha|\vec{r}-\vec{A}|^2} \quad (\text{A.66})$$

Nesta função, A representa o ponto em que a gaussiana está centrada, N_{lmn} é a constante de normalização e l, m, n são os números quânticos.

Com isto, o funcional assume uma nova forma

$$[T]_{ll'm} = \sum_i b_{kl'm,i} \langle \phi_{klm} | U | g_i \rangle + \sum_j b_{kl'm,j} \langle g_j | U | \phi_{kl'm} \rangle - \sum_i \sum_j b_{kl'm,i} b_{kl'm,j} \langle g_i | (U - UG^+U) | g_j \rangle \quad (\text{A.67})$$

Impondo a condição de extremo para o funcional $[T]_{ll'm}$:

$$\frac{\partial [T]_{ll'm}}{\partial b_{kl'm,i}} = \frac{\partial [T]_{ll'm}}{\partial b_{klm,i}} = 0 \quad (\text{A.68})$$

é possível obter as seguintes expressões para os coeficientes, isto é,

$$b_{kl'm,i} = \sum_j (d^{-1})_{ij} \langle g_j | U | \phi_{kl'm} \rangle \quad (\text{A.69})$$

$$b_{klm,j} = \sum_i (d^{-1})_{ij} \langle \phi_{klm} | U | g_i \rangle \quad (\text{A.70})$$

em que o termos d_{ij} são matrizes, com os seguintes elementos

$$d_{ij} = \langle g_i | (U - UG^+U) | g_j \rangle \quad (\text{A.71})$$

Lembrando que os coeficientes foram obtidos através do princípio variacional de Schwinger. Com esses resultados, a matriz de transição $[T]_{ll'm}$ é obtida na forma:

$$[T]_{ll'm} = \sum_{g_i g_j \in G_0} \langle \phi_{kl'm} | U | g_i \rangle (d^{-1})_{ij} \langle g_j | U | \phi_{klm} \rangle \quad (\text{A.72})$$

e a equação de Lippmann-Schwinger (A.59) é reescrita como:

$$\chi_{k,l',m}^+(\vec{r}) = \phi_{k,l,m}(\vec{r}) + \sum_{i,j=1}^N \langle \vec{r} | G^+ U | g_i \rangle (d_{ij})^{-1} \langle g_j | U | \phi_{k,l,m} \rangle \quad (\text{A.73})$$

Repare que esta matriz de transição é expressa em termos das funções gaussianas, multiplicada pelo potencial.

Como o conjunto inicial de funções é formado por um conjunto de gaussianas cartesianas, a qual denominamos de G_0 :

$$G_0 = \{g_i, g_j\} \quad \therefore \quad i, j = 1, 2, \dots, N \quad (\text{A.74})$$

a função de onda tentativa é obtida expandindo a função de espalhamento (já expandida em ondas parciais) em termos deste conjunto G_0 . Com isto, é possível encontrar, com uma boa aproximação, a matriz de transição $[T]_{ll'm}^0$, bem como um novo conjunto de funções de espalhamento (S_0):

$$S_0 = \{\chi_{kl_1m}^{S_0}, \chi_{kl_2m, \dots, kl_{l_p}m}^{S_0}\} \quad (\text{A.75})$$

em que l_p são os valores máximo de l na expansão em ondas parciais. Assim sendo, compreende-se que a acurácia dos resultados depende bastante da escolha do conjunto G_0 .

No entanto, com o procedimento iterativo, o conjunto G_0 passa a ter menos relevância, visto que, o conjunto base (S_0) é adicionado ao conjunto G_0 , formando um novo conjunto denominado S_1 ($S_1 = G_0 \cup S_o$)

$$S_1 = \{\chi_{kl_1m}^{S_1}, \chi_{kl_2m, \dots, \chi_{kl_pm}^{S_1}}\} \quad (\text{A.76})$$

O próximo passo é expandir a função de espalhamento em termos desde conjunto S_1 e iniciar a segunda iteração, gerando a matriz de transição $[T]_{ll'm}^1$. De maneira análoga, combinando o conjunto S_1 com G_0 , obtemos um novo conjunto S_2 ($S_2 = G_0 \cup S_1$, associado a matriz de transição $[T]_{ll'm}^2$.

De modo geral, podemos generalizar o conjunto de base para S_{n-1} e S_n , obtendo assim as matrizes $[T]_{ll'm}^{n-1}$ e $[T]_{ll'm}^n$, repectivamente, onde

$$S_{n-1} = G_o \cup S_{n-2} = \{\chi_{kl_1m}^{S_{n-1}}, \chi_{kl_2m, \dots, \chi_{kl_pm}^{S_{n-1}}}\} \quad (\text{A.77})$$

$$S_n = G_o \cup S_{n-1} = \{\chi_{kl_1m}^{S_n}, \chi_{kl_2m, \dots, \chi_{kl_pm}^{S_n}}\} \quad (\text{A.78})$$

Por fim, o procedimento iterativo se repete até que a função de espalhamento chegue a um critério de convergência, ou seja, quando $\chi_{klm}^{S_{n-1}}$ fornecer o mesmo valor que $\chi_{klm}^{S_n}$, para a matriz de transição e, consequentemente, para a seção de choque.

Apêndice B

Análise do Erro

Na técnica da câmara de dupla ionização, a secção transversal da fotoabsorção e a eficiência quântica de ionização é obtida medindo as correntes de íons nas placas coletoras. No presente trabalho, as correntes i_1 and i_2 de cada coletor foram medidos usando dois picoamperímetros independentes Keithley modelo 6514 (disponível na instalação da linha de luz TGM). A análise do erro foi realizado seguindo o procedimento descrito por Samson e Yin [Opt. Soc. Sou. B 12 2327 (1989)]. Como demonstrado por esses autores, erros sistemáticos na calibração de picoamômetros podem ser avaliadas comparando as medidas feitas quando estas unidades estão invertidas e quaisquer erros sistemáticos são cancelados quando tomamos as médias entre essas medidas. Usando este procedimento, a presença desse erro sistemático foi avaliada no início do período do feixe e foi considerada desprezível. Além disso, erro sistemático devido o gradiente de pressão na fenda de entrada (de 1 mm de diâmetro) da câmara de absorção também foi considerada desprezível, já que os coletores estão razoavelmente distantes dessa fenda.

As placas coletoras são do mesmo comprimento ($L = 66.5 \pm 0.1$ mm) e separadas por um intervalo de 0,5 mm. Considerando um comprimento total de $2L \approx 133.5$ mm, a incerteza no comprimento da placa é avaliado em cerca de 1%.

Erros de natureza aleatória, como flutuações da pressão da amostra de piridina durante varedura de energia , contribuem de forma mais significativa para o erro experi-

mental global dos dados medidos. A incerteza devido as flutuações de pressão foi avaliada como sendo inferior a 3.5%. Além disso, as flutuações estatísticas das medidas das correntes iônicas durante diversas varreduras foram superiores a 1% e 2.5% para as correntes i_1 e i_2 , respectivamente.

O desvio-padrão para as incertezas relacionadas as medidas de σ_a é dada por:

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \pm \left[\left(\frac{\Delta p}{p} \right)^2 + \left(\frac{\Delta L}{L} \right)^2 + \left(\frac{1}{\ln(i_1/i_2)} \right)^2 \left(\frac{\Delta i_1}{i_1} \right)^2 + \left(\frac{1}{\ln(i_1/i_2)} \right)^2 \left(\frac{\Delta i_2}{i_2} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (\text{B.1})$$

Considerando que em nossos experimentos temos tipicamente $i_1/i_2 \approx 5$, substituindo os valores $\Delta L/L = 1\%$, $\Delta p/p = 3.5\%$, $\Delta i_1/i_1 = 1\%$, and $\Delta i_2/i_2 = 2.5\%$, resultando em

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \pm 4\%. \quad (\text{B.2})$$

Além disso, as incertezas nas medições das intensidades de fótons (I_0 and I) são dados por:

$$\frac{\Delta I_0}{I_0} = \pm \left[4 \left(\frac{\Delta i_1}{i_1} \right)^2 + \left(\frac{i_1}{i_1 - i_2} \right)^2 \left(\frac{\Delta i_1}{i_1} \right)^2 + \left(\frac{i_2}{i_1 - i_2} \right)^2 \left(\frac{\Delta i_2}{i_2} \right)^2 \right]^{1/2}. \quad (\text{B.3})$$

Considerando os valores médios de $\frac{i_1}{i_1 - i_2} \approx 1.4$ e $\frac{i_2}{i_1 - i_2} \approx 0.45$, observado durante a experiência mentos, encontramos:

$$\frac{\Delta I_0}{I_0} = \pm 3.5\%. \quad (\text{B.4})$$

Adicionando em quadratura as incertezas em I_0 e I , a incerteza em $\eta = I/I_0$ é 5%. No entanto, a flutuação observada de η entre diferentes varreduras de energia foi em torno de 10% e adotar esse valor como uma avaliação mais conservadora da incerteza nesses resultados. Isso foi atribuída à variação da intensidade do feixe de fótons entre as medidas I_0 and I devido a o funcionamento do anel de armazenamento no modo de decaimento.

Apêndice C

Tabelas

Neste apêndice apresentamos as tabelas com os valores dos resultados das seções de choque de fotoabsorção σ_A e da eficiência quântica de ionização η das moléculas da Piridina, Pirrol, Furano e Tiofeno. Além disso, apresentamos também os dados das seções de choque de fotoionização σ_i e decaimento neutro σ_n das mesmas. Esses dados foram obtidos a partir de medidas experimentais com a Câmara Dupla de Ionização.

Tabela C.1: Seção de Choque de Fotoionização (σ_a), Eficiência Quântica de Ionização (η), Seção de Choque de Fotoionização σ_i) e Seção de Choque de Decaimento Neutro (σ_n) da Molécula da Piridina.

E (eV)	σ_a (Mb)	η	σ_i (Mb)	σ_n (Mb)	E (eV)	σ_a (Mb)	η	σ_i (Mb)	σ_n (Mb)
9.4	25.714				15.5	110.774	0.868	96.200	14.573
9.5	24.915				15.6	113.196	0.878	99.357	13.839
9.6	27.052				15.7	115.510	0.888	102.524	12.985
9.7	28.637				15.8	118.415	0.891	105.557	12.858
9.8	31.041				15.9	120.635	0.895	107.963	12.671
9.9	32.231				16.0	122.253	0.905	110.578	11.675
10.0	41.283				16.1	124.028	0.911	112.990	11.038
10.1	43.697				16.2	126.522	0.914	115.664	10.858
10.2	48.746				16.3	129.088	0.918	118.450	10.638
10.3	46.228				16.4	131.234	0.919	120.615	10.620

Continua na próxima página

Tabela C.1 – *Continuação da página anterior*

E (eV)	σ_a (Mb)	η	σ_i (Mb)	σ_n (Mb)	E (eV)	σ_a (Mb)	η	σ_i (Mb)	σ_n (Mb)
10.4	46.776				16.5	132.723	0.917	121.767	10.956
10.5	45.079				16.6	133.895	0.919	123.071	10.824
10.6	46.747				16.7	134.819	0.919	123.870	10.950
10.7	47.109				16.8	135.384	0.917	124.081	11.303
10.8	47.774				16.9	135.710	0.917	124.473	11.237
10.9	48.139				17.0	135.758	0.923	125.277	10.481
11.0	49.873				17.1	136.305	0.924	125.941	10.364
11.1	53.460				17.2	136.583	0.929	126.942	9.641
11.2	59.237				17.3	137.023	0.933	127.883	9.140
11.3	70.469				17.4	137.864	0.936	129.080	8.784
11.4	70.625				17.5	139.112	0.938	130.424	8.688
11.5	71.735				17.6	140.277	0.940	131.856	8.420
11.6	68.362				17.7	141.658	0.942	133.376	8.283
11.7	68.996				17.8	142.910	0.939	134.182	8.729
11.8	69.258				17.9	144.027	0.934	134.566	9.461
11.9	74.816				18.0	144.745	0.932	134.840	9.906
12.0	76.766				18.1	145.580	0.932	135.643	9.937
12.1	79.387				18.2	146.131	0.933	136.320	9.811
12.2	78.783				18.3	146.487	0.935	136.928	9.559
12.3	80.752				18.4	146.573	0.933	136.769	9.803
12.4	82.862				18.5	146.475	0.933	136.696	9.779
12.5	87.527				18.6	146.328	0.934	136.706	9.621
12.6	88.879				18.7	146.113	0.935	136.649	9.464
12.7	88.776				18.8	145.742	0.937	136.615	9.127
12.8	87.984				18.9	145.334	0.940	136.553	8.781
12.9	86.971				19.0	144.864	0.941	136.364	8.500
13.0	86.047				19.1	144.202	0.942	135.898	8.304

Continua na próxima página

Tabela C.1 – *Continuação da página anterior*

E (eV)	σ_a (Mb)	η	σ_i (Mb)	σ_n (Mb)	E (eV)	σ_a (Mb)	η	σ_i (Mb)	σ_n (Mb)
13.1	85.042				19.2	143.544	0.944	135.554	7.990
13.2	83.934				19.3	142.722	0.944	134.690	8.032
13.3	85.152				19.4	141.720	0.947	134.175	7.545
13.4	86.090				19.5	140.801	0.951	133.905	6.896
13.5	87.652	0.748	65.546	22.106	19.6	139.931	0.953	133.336	6.594
13.6	88.901	0.744	66.101	22.800	19.7	139.271	0.957	133.328	5.943
13.7	89.816	0.755	67.776	22.040	19.8	138.259	0.960	132.751	5.507
13.8	92.039	0.762	70.107	21.932	19.9	137.563	0.964	132.661	4.902
13.9	94.922	0.764	72.494	22.428	20.0	136.546	0.963	131.541	5.005
14.0	96.891	0.768	74.424	22.466	20.1	135.770	0.966	131.123	4.646
14.1	96.826	0.779	75.434	21.392	20.2	134.835	0.972	131.098	3.737
14.2	95.578	0.799	76.321	19.257	20.3	134.125	0.973	130.536	3.589
14.3	95.018	0.820	77.914	17.104	20.4	133.301	0.976	130.123	3.178
14.4	95.981	0.833	79.966	16.015	20.5	132.424	0.978	129.576	2.848
14.5	97.537	0.847	82.592	14.945	20.6	131.552	0.981	129.089	2.463
14.6	100.516	0.851	85.537	14.979	20.7	130.701	0.983	128.509	2.192
14.7	101.313	0.849	86.031	15.282	20.8	129.792	0.986	127.952	1.841
14.8	101.975	0.854	87.092	14.883	20.9	128.858	0.990	127.569	1.288
14.9	102.786	0.860	88.397	14.389	21.0	127.843	0.993	126.964	0.879
15.0	102.674	0.862	88.469	14.205	21.1	126.711	0.997	126.295	0.415
15.1	103.687	0.863	89.489	14.198	21.2	125.613	1.000	125.612	0.001
15.2	104.817	0.865	90.676	14.141	21.3	124.363	1.000	123.927	0.000
15.3	106.847	0.864	92.347	14.500	21.4	123.238	1.000	122.917	0.000
15.4	108.822	0.864	94.013	14.809	21.5	121.932	1.000	121.812	0.000

Tabela C.2: Seção de Choque de Fotoionização (σ_a), Eficiência Quântica de Ionização (η), Seção de Choque de Fotoionização σ_i) e Seção de Choque de Decaimento Neutro (σ_n) da Molécula do Pirrol.

E (eV)	σ_a (Mb)	η	σ_i (Mb)	σ_n (Mb)	E (eV)	σ_a (Mb)	η	σ_i (Mb)	σ_n (Mb)
8.2	22.719				14.9	98.789	0.889	87.815	10.975
8.3	22.700				15.0	100.644	0.894	89.950	10.694
8.4	16.619				15.1	102.329	0.898	91.926	10.403
8.5	16.276				15.2	103.861	0.902	93.676	10.185
8.6	15.594				15.3	105.928	0.905	95.826	10.102
8.7	13.641				15.4	107.965	0.910	98.199	9.766
8.8	13.317				15.5	109.923	0.912	100.209	9.714
8.9	14.487				15.6	111.732	0.911	101.788	9.945
9.0	15.203				15.7	112.937	0.910	102.752	10.185
9.1	17.021				15.8	114.466	0.910	104.155	10.311
9.2	20.008				15.9	115.737	0.909	105.155	10.582
9.3	22.673				16.0	116.970	0.907	106.040	10.930
9.4	24.991				16.1	117.798	0.904	106.516	11.282
9.5	26.844				16.2	118.944	0.903	107.413	11.531
9.6	28.217				16.3	119.885	0.905	108.445	11.440
9.7	29.273				16.4	120.734	0.904	109.134	11.600
9.8	29.921				16.5	121.077	0.905	109.535	11.542
9.9	30.452				16.6	120.943	0.908	109.771	11.172
10.0	30.962				16.7	120.961	0.910	110.109	10.851
10.1	33.294				16.8	120.680	0.901	108.729	11.951
10.2	34.358				16.9	120.289	0.899	108.195	12.093
10.3	36.816				17.0	119.727	0.910	108.993	10.733
10.4	39.170				17.1	119.193	0.911	108.572	10.621
10.5	41.959				17.2	118.524	0.913	108.225	10.298
10.6	45.296				17.3	117.720	0.915	107.710	10.011
10.7	48.765				17.4	116.951	0.919	107.480	9.471

Continua na próxima página

Tabela C.2 – *Continuação da página anterior*

E (eV)	σ_a (Mb)	η	σ_i (Mb)	σ_n (Mb)	E (eV)	σ_a (Mb)	η	σ_i (Mb)	σ_n (Mb)
10.8	51.877				17.5	115.858	0.922	106.832	9.025
10.9	54.178				17.6	115.007	0.922	106.062	8.946
11.0	56.741				17.7	113.943	0.926	105.476	8.467
11.1	57.782				17.8	113.040	0.929	105.023	8.017
11.2	57.689				17.9	112.144	0.931	104.412	7.732
11.3	58.614				18.0	111.630	0.935	104.400	7.230
11.4	60.190				18.1	111.176	0.939	104.354	6.822
11.5	62.899				18.2	110.713	0.941	104.190	6.522
11.6	64.982				18.3	110.624	0.945	104.491	6.133
11.7	67.652				18.4	110.565	0.946	104.547	6.018
11.8	66.721				18.5	110.473	0.949	104.819	5.654
11.9	66.747				18.6	110.381	0.952	105.038	5.343
12.0	67.177				18.7	110.415	0.952	105.134	5.280
12.1	68.139				18.8	110.341	0.954	105.279	5.062
12.2	69.331				18.9	110.219	0.957	105.496	4.723
12.3	70.124				19.0	110.103	0.960	105.685	4.418
12.4	70.854				19.1	109.825	0.962	105.673	4.152
12.5	71.026				19.2	109.755	0.966	106.034	3.720
12.6	70.959				19.3	109.336	0.970	106.087	3.249
12.7	70.726				19.4	109.155	0.974	106.349	2.806
12.8	71.245				19.5	108.699	0.975	106.022	2.677
12.9	71.160				19.6	108.494	0.978	106.124	2.371
13.0	71.117				19.7	108.113	0.981	106.065	2.048
13.1	70.892				19.8	107.983	0.986	106.456	1.527
13.2	70.389				19.9	107.470	0.986	106.018	1.452
13.3	70.746				20.0	107.325	0.984	105.620	1.706
13.4	70.367				20.1	107.061	0.985	105.469	1.593

Continua na próxima página

Tabela C.2 – *Continuação da página anterior*

E (eV)	σ_a (Mb)	η	σ_i (Mb)	σ_n (Mb)	E (eV)	σ_a (Mb)	η	σ_i (Mb)	σ_n (Mb)
13.5	71.159	0.718	51.109	20.050	20.2	106.595	0.988	105.360	1.236
13.6	72.114	0.732	52.777	19.337	20.3	106.253	0.990	105.151	1.102
13.7	74.021	0.747	55.270	18.751	20.4	106.279	0.991	105.341	0.937
13.8	76.313	0.759	57.912	18.401	20.5	105.912	0.991	104.990	0.922
13.9	79.513	0.770	61.215	18.298	20.6	105.468	0.993	104.722	0.746
14.0	82.255	0.779	64.084	18.171	20.7	105.207	0.992	104.393	0.814
14.1	83.947	0.791	66.391	17.556	20.8	104.702	0.992	103.842	0.860
14.2	85.350	0.809	69.033	16.318	20.9	104.416	0.995	103.847	0.570
14.3	87.064	0.829	72.141	14.923	21.0	103.991	0.997	103.670	0.321
14.4	88.597	0.844	74.816	13.782	21.1	103.729	0.999	103.605	0.123
14.5	89.967	0.859	77.316	12.651	21.2	103.318	0.998	103.128	0.190
14.6	91.989	0.873	80.337	11.652	21.3	102.884	0.997	102.568	0.316
14.7	94.466	0.881	83.181	11.285	21.4	102.570	0.997	102.280	0.290
14.8	96.908	0.885	85.747	11.161	21.5	102.078	0.996	101.700	0.378

Tabela C.3: Seção de Choque de Fotoionização (σ_a), Eficiência Quântica de Ionização (η), Seção de Choque de Fotoionização (σ_i) e Seção de Choque de Decaimento Neutro (σ_n) da Molécula do Furano.

E (eV)	σ_a (Mb)	η	σ_i (Mb)	σ_n (Mb)	E (eV)	σ_a (Mb)	η	σ_i (Mb)	σ_n (Mb)
8.9	23.315				15.3	102.160	0.843	86.116	16.043
9.0	20.969				15.4	99.526	0.869	86.440	13.086
9.1	15.992				15.5	98.222	0.890	87.432	10.790
9.2	15.848				15.6	97.099	0.907	88.069	9.030
9.3	17.265				15.7	97.025	0.919	89.197	7.829
9.4	20.238				15.8	97.449	0.930	90.591	6.858
9.5	18.740				15.9	98.159	0.941	92.415	5.744

Continua na próxima página

Tabela C.3 – *Continuação da página anterior*

E (eV)	σ_a (Mb)	η	σ_i (Mb)	σ_n (Mb)	E (eV)	σ_a (Mb)	η	σ_i (Mb)	σ_n (Mb)
9.6	19.190				16.0	99.036	0.948	93.845	5.191
9.7	22.560				16.1	100.337	0.948	95.105	5.232
9.8	23.248				16.2	102.570	0.942	96.602	5.969
9.9	25.158				16.3	103.780	0.933	96.820	6.960
10.0	26.882				16.4	104.124	0.927	96.524	7.600
10.1	28.700				16.5	104.136	0.920	95.771	8.365
10.2	30.416				16.6	105.515	0.918	96.839	8.676
10.3	31.837				16.7	108.072	0.914	98.780	9.291
10.4	35.512				16.8	109.661	0.903	98.977	10.684
10.5	38.839				16.9	110.338	0.898	99.065	11.273
10.6	41.850				17.0	110.881	0.899	99.703	11.179
10.7	43.850				17.1	111.411	0.898	100.099	11.311
10.8	45.828				17.2	112.355	0.899	101.010	11.345
10.9	48.783				17.3	112.279	0.896	100.566	11.714
11.0	49.262				17.4	111.988	0.898	100.590	11.398
11.1	48.843				17.5	111.580	0.903	100.734	10.846
11.2	48.019				17.6	110.999	0.909	100.860	10.139
11.3	48.273				17.7	110.363	0.913	100.752	9.610
11.4	49.275				17.8	109.296	0.917	100.191	9.106
11.5	49.669				17.9	108.344	0.922	99.874	8.471
11.6	51.653				18.0	107.230	0.927	99.353	7.877
11.7	55.277				18.1	106.343	0.929	98.765	7.577
11.8	60.245				18.2	105.454	0.935	98.560	6.894
11.9	63.208				18.3	104.400	0.937	97.855	6.546
12.0	64.737				18.4	103.581	0.940	97.398	6.182
12.1	64.632				18.5	102.907	0.942	96.948	5.959
12.2	64.962				18.6	102.280	0.945	96.666	5.614

Continua na próxima página

Tabela C.3 – *Continuação da página anterior*

E (eV)	σ_a (Mb)	η	σ_i (Mb)	σ_n (Mb)	E (eV)	σ_a (Mb)	η	σ_i (Mb)	σ_n (Mb)
12.3	66.537				18.7	101.673	0.948	96.392	5.281
12.4	68.446				18.8	101.290	0.951	96.331	4.958
12.5	71.047				18.9	101.006	0.955	96.476	4.529
12.6	72.784				19.0	100.847	0.959	96.685	4.162
12.7	73.085				19.1	100.715	0.960	96.666	4.049
12.8	73.372				19.2	100.452	0.962	96.660	3.792
12.9	72.924				19.3	100.358	0.964	96.730	3.628
13.0	73.187				19.4	100.288	0.966	96.926	3.362
13.1	73.596				19.5	100.352	0.969	97.247	3.105
13.2	73.626				19.6	100.206	0.970	97.175	3.031
13.3	74.538				19.7	100.273	0.974	97.661	2.613
13.4	76.316				19.8	100.096	0.977	97.788	2.308
13.5	77.759	0.572	44.490	33.269	19.9	100.056	0.978	97.834	2.222
13.6	77.409	0.588	45.517	31.892	20.0	100.119	0.976	97.669	2.450
13.7	76.781	0.618	47.440	29.341	20.1	100.090	0.977	97.780	2.309
13.8	77.248	0.646	49.925	27.323	20.2	100.009	0.982	98.193	1.816
13.9	78.351	0.669	52.382	25.969	20.3	99.868	0.984	98.311	1.557
14.0	80.446	0.684	55.029	25.417	20.4	99.959	0.987	98.628	1.330
14.1	83.966	0.697	58.500	25.466	20.5	99.987	0.987	98.732	1.255
14.2	87.175	0.713	62.190	24.985	20.6	99.941	0.990	98.911	1.030
14.3	89.566	0.734	65.776	23.790	20.7	99.916	0.990	98.964	0.952
14.4	92.411	0.749	69.242	23.169	20.8	99.962	0.989	98.879	1.084
14.5	95.248	0.763	72.643	22.605	20.9	99.616	0.991	98.682	0.934
14.6	97.456	0.778	75.798	21.658	21.0	99.616	0.993	98.921	0.695
14.7	99.618	0.788	78.450	21.168	21.1	99.475	0.994	98.831	0.644
14.8	101.593	0.796	80.879	20.714	21.2	99.258	0.996	98.840	0.418
14.9	104.906	0.805	84.412	20.493	21.3	98.975	0.995	98.438	0.537

Continua na próxima página

Tabela C.3 – *Continuação da página anterior*

E (eV)	σ_a (Mb)	η	σ_i (Mb)	σ_n (Mb)	E (eV)	σ_a (Mb)	η	σ_i (Mb)	σ_n (Mb)
15.0	107.800	0.811	87.406	20.394	21.4	98.773	0.995	98.275	0.498
15.1	107.105	0.819	87.712	19.394	21.5	98.306	0.996	97.873	0.432
15.2	106.167	0.828	87.863	18.304					

Tabela C.4: Seção de Choque de Fotoionização (σ_a), Eficiência Quântica de Ionização (η), Seção de Choque de Fotoionização (σ_i) e Seção de Choque de Decaimento Neutro (σ_n) da Molécula do Tiofeno.

E (eV)	σ_a (Mb)	η	σ_i (Mb)	σ_n (Mb)	E (eV)	σ_a (Mb)	η	σ_i (Mb)	σ_n (Mb)
8.9	61.187				15.2	122.970	0.878	107.965	15.005
9.0	67.470				15.3	124.672	0.871	108.630	16.042
9.1	65.067				15.4	124.793	0.871	108.672	16.121
9.2	57.912				15.5	125.498	0.873	109.578	15.919
9.3	52.243				15.6	126.911	0.873	110.798	16.113
9.4	51.890				15.7	128.572	0.871	111.984	16.588
9.5	51.375				15.8	129.827	0.870	112.944	16.883
9.6	52.251				15.9	130.496	0.868	113.222	17.275
9.7	53.218				16.0	131.947	0.866	114.226	17.720
9.8	54.894				16.1	132.820	0.864	114.799	18.021
9.9	58.234				16.2	133.893	0.860	115.159	18.734
10.0	62.032				16.3	134.943	0.858	115.787	19.156
10.1	66.045				16.4	136.171	0.858	116.889	19.282
10.2	68.661				16.5	137.001	0.862	118.110	18.892
10.3	70.902				16.6	137.367	0.868	119.225	18.142
10.4	73.831				16.7	138.022	0.872	120.402	17.620
10.5	78.687				16.8	138.951	0.866	120.275	18.676
10.6	82.584				16.9	139.200	0.867	120.639	18.560

Continua na próxima página

Tabela C.4 – *Continuação da página anterior*

E (eV)	σ_a (Mb)	η	σ_i (Mb)	σ_n (Mb)	E (eV)	σ_a (Mb)	η	σ_i (Mb)	σ_n (Mb)
10.7	85.292				17.0	139.315	0.877	122.121	17.194
10.8	87.402				17.1	138.824	0.876	121.647	17.177
10.9	89.767				17.2	138.714	0.877	121.720	16.993
11.0	92.253				17.3	138.864	0.878	121.886	16.978
11.1	94.478				17.4	138.642	0.880	122.025	16.617
11.2	94.243				17.5	138.326	0.882	122.059	16.267
11.3	90.950				17.6	137.932	0.887	122.324	15.608
11.4	87.524				17.7	137.558	0.890	122.378	15.181
11.5	86.483				17.8	136.766	0.895	122.395	14.371
11.6	87.409				17.9	136.574	0.897	122.557	14.017
11.7	87.438				18.0	136.067	0.899	122.360	13.707
11.8	87.947				18.1	135.055	0.903	121.928	13.127
11.9	90.834				18.2	134.768	0.908	122.354	12.414
12.0	94.299				18.3	134.066	0.911	122.164	11.902
12.1	96.660				18.4	133.452	0.914	121.911	11.541
12.2	97.383				18.5	132.747	0.915	121.525	11.222
12.3	98.421				18.6	131.967	0.918	121.191	10.776
12.4	97.616				18.7	130.889	0.921	120.605	10.284
12.5	96.313				18.8	130.451	0.924	120.488	9.963
12.6	95.926				18.9	129.770	0.926	120.226	9.544
12.7	96.112				19.0	129.024	0.929	119.855	9.169
12.8	96.625				19.1	127.793	0.931	118.935	8.858
12.9	97.551				19.2	127.311	0.934	118.948	8.362
13.0	98.578				19.3	126.492	0.937	118.577	7.915
13.1	100.445				19.4	125.544	0.940	117.969	7.575
13.2	103.089				19.5	124.620	0.943	117.516	7.104
13.3	106.264				19.6	123.272	0.947	116.706	6.566

Continua na próxima página

Tabela C.4 – *Continuação da página anterior*

E (eV)	σ_a (Mb)	η	σ_i (Mb)	σ_n (Mb)	E (eV)	σ_a (Mb)	η	σ_i (Mb)	σ_n (Mb)
13.4	108.679				19.7	122.551	0.952	116.640	5.910
13.5	111.523	0.735	82.022	29.501	19.8	121.485	0.956	116.175	5.310
13.6	114.581	0.741	84.934	29.647	19.9	120.385	0.958	115.355	5.030
13.7	117.322	0.760	89.123	28.198	20.0	119.221	0.956	114.016	5.204
13.8	119.827	0.779	93.289	26.538	20.1	118.115	0.957	113.071	5.044
13.9	122.279	0.797	97.431	24.848	20.2	116.984	0.960	112.345	4.639
14.0	124.744	0.809	100.895	23.849	20.3	115.834	0.962	111.467	4.367
14.1	123.865	0.817	101.187	22.678	20.5	113.506	0.967	109.703	3.802
14.2	121.067	0.829	100.418	20.649	20.6	112.547	0.968	108.950	3.598
14.3	117.932	0.848	99.998	17.933	20.7	111.597	0.971	108.339	3.258
14.4	115.786	0.861	99.638	16.148	20.8	110.394	0.970	107.135	3.259
14.5	114.239	0.874	99.792	14.447	20.9	109.261	0.974	106.464	2.797
14.6	113.483	0.886	100.503	12.980	21.0	107.968	0.975	105.282	2.686
14.7	113.239	0.891	100.858	12.382	21.1	107.083	0.977	104.595	2.488
14.8	113.452	0.895	101.560	11.892	21.2	105.831	0.979	103.643	2.188
14.9	114.431	0.896	102.488	11.943	21.3	104.492	0.979	102.335	2.157
15.0	116.969	0.893	104.421	12.549	21.4	103.563	0.981	101.637	1.925
15.1	119.606	0.887	106.054	13.552	21.5	102.170	0.982	100.286	1.884

Apêndice D

Artigo

Neste apêndice apresentamos um artigo recentemente publicado no The Journal of Physical Chemistry A (DOI: 10.1021/acs.jpca.9b03778), intitulado: Photoabsorption and Photoionization Cross Sections of Pyridine in the Vacuum-Ultraviolet Energy Range. Neste artigo contém os resultados da seção de choque de fotoabsorção σ_A e da eficiência quântica de ionização η , da molécula da Piridina. Além disso, apresentamos os resultados experimentais das seções de choque de fotoionização σ_i e decaimento neutro σ_n da mesma. Além deste artigo, os resultados da presente tese originará mais três artigos, envolvendo as moléculas do Pirrol, Furano e Tiofeno, a serem escritos após a defesa.

Photoabsorption and Photoionization Cross Sections of Pyridine in the Vacuum-Ultraviolet Energy Range

J. N. Sousa,^{†,‡} L. C. Ribeiro,[†] Manuela S. Arruda,^{†,§} M. G. P. Homem,^{§,||} H. K. Tanaka,^{||}
B. C. Credidio,^{†,⊥} R. R. T. Marinho,^{†,⊥,||} Aline Medina,[#] I. Prazeres,[#] A. C. F. Santos,^{#,||}
and F. V. Prudente^{*,†,||}

[†]Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, Salvador 40170-115, BA, Brazil

[‡]Instituto Federal Baiano, Campus Guanambi, Guanambi 46430-000, BA, Brazil

[§]Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos 13565-905, SP, Brazil

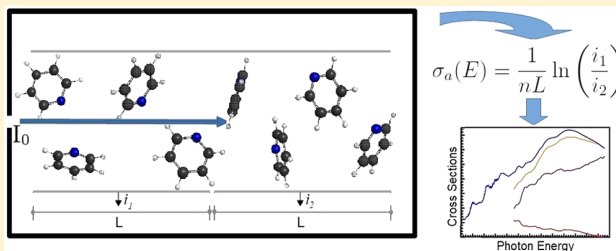
^{||}Instituto Federal da Bahia, Campus Porto Seguro, Porto Seguro 45810-000, BA, Brazil

[⊥]Instituto de Física, Universidade de Brasília, Box 4455, Brasília 70910-970, Brazil

[#]Instituto de Física, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro 21941-909, RJ, Brazil

S Supporting Information

ABSTRACT: We have performed an experimental investigation into the interaction of vacuum-ultraviolet synchrotron radiation with pyridine molecules in the gas phase. Specifically, a double-ion chamber spectrometer was used to measure the absolute photoabsorption cross sections and the photoionization quantum yields from the ionization threshold to 21.5 eV. Moreover, photoionization and neutral-decay cross sections in absolute scale were derived from these data. In addition, the fragmentation pattern was investigated as a function of the photon energy by using a time-of-flight mass spectrometer and the photoelectron-photoion coincidence technique. Thus, the absolute partial ionization cross sections for each ionic fragment were obtained. Comparisons are made with experimental data available in the literature.



1. INTRODUCTION

Pyridine is an aromatic heterocyclic molecule that belongs to the group of azobenzenes presenting characteristics structurally related to benzene. Although this molecule is among the several nitrogen heterocycles molecules already detected in carbonaceous chondrite meteorites, whose bulk chemical composition goes back to the origins of the solar system,^{1,2} its presence in the interstellar medium remains elusive to date.² Despite efforts to understand the possible astrochemical pathways for this molecule, fundamental aspects important to shed light on the underlying physics of such processes remain little investigated. For instance, accurate cross-section data for several interaction mechanisms, including photoabsorption and photoionization, necessary for the determination of the reactional rates are still scarce for this and several other molecules of astrochemical interest in a wide energy range.

The interactions of pyridine with photons, electrons, or ions have been studied recently by using several experimental techniques and energy range. The reactivity of the gaseous phase with positive ions was studied by Wasowicz and Pranszke³ in the range 5–2000 eV using collision-induced luminescence spectroscopy. The stability of pyridine, also in the gas phase, when interacting with electrons with energy between 0 and 15 eV was studied by Ryszka et al.⁴ The

experimental total electron scattering cross-section from pyridine was obtained for incident electron energies between 10 and 1000 eV by Dubuis et al.⁵ Ribeiro et al.⁶ studied ionic fragments and clusters formed during high energy electron impact of 2 keV on gaseous and condensed phase pyridine. The intermolecular interaction of pyridine in the liquid phase and in the aqueous solution was studied by Nagasaka et al.⁷ using soft X-ray absorption spectroscopy at *K*-edges.

Investigations related to photoabsorption and photoionization of pyridine have, mostly, been developed within a lower energy range.^{8,9} Particularly, in the vacuum ultraviolet (VUV) region, where the photoabsorption cross sections reach their maximum, a limited number of studies are found in the literature. The photoabsorption and photoionization cross sections were obtained by Tixier et al.¹⁰ using dipole (e,e) spectroscopy at low resolution (≈ 1 eV fwhm) from 5 to 200 eV. However, their absolute photoabsorption cross sections were determined using the valence shell Thomas–Reiche–Kuhn (TRK) sum-rule normalization procedure and the ionization efficiency curve is relative, being normalized to

Received: April 22, 2019

Revised: May 27, 2019

Published: May 28, 2019

unity in the high-energy region (above 20 eV). Moreover, their absolute oscillator strengths for the molecular and dissociative photoionization were determined by combining time-of-flight (TOF) mass spectral data with the low-resolution photoabsorption results. More recently, photoionization mass spectrometry was used to obtain the fragmentation pattern of the pyridine from its interaction with photons of 23.0, 15.7, and 13.8 eV by Vall-lloera et al.¹¹ The partial ion yields for parent ion and the ion with mass to charge ratio 52 were also observed for photons between 8 and 30 eV. However, the authors report that no filter was used to avoid the second and higher order harmonics from the monochromator.

In the present work, absolute photoabsorption, photoionization, and neutral-decay cross sections and photoionization quantum yields were measured from 9.4 to 21.5 eV using a double-ion chamber technique.¹² This procedure enabled us to obtain these quantities directly in absolute scale. In addition, the dissociation pattern was obtained with a time-of-flight mass spectrometer (TOF-MS) using the photoelectron-photoion coincidence (PEPICO) technique,¹³ and absolute cross sections were derived for each ionic fragment detected in the mass spectrum. Photons with a high-purity spectral energy (low harmonic contamination) from the Brazilian Synchrotron Light Facility (LNLS) were used.

The organization of this paper is as follows: in section 2, we briefly describe the apparatus and experimental procedures. In section 3, we present our results and compare them with previous results available in the literature. Some conclusions are presented in section 4. Tables containing the numerical values of the present results are presented in the Supporting Information.

2. EXPERIMENT

Experiments were performed at the TGM Vacuum Ultraviolet Beamline^{14,15} of Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS).¹⁶ This beamline has three toroidal grating monochromators allowing energies between 7.3 and 310.0 eV with resolutions of $E/\Delta E \approx 500$ for 100 μm entrance and exit slits. An important feature of the TGM beamline is the krypton–neon and neon gas filters,^{17,18} which eliminate photons with energies higher than 14.00 and 21.56 eV, respectively. These filters ensure that there is no molecular fragmentation by higher harmonic orders while working with low-energy photons. The absolute energy scale was calibrated by observing the energy cutoff at the Ne absorption edge at each beamtime shift and the energy resolution was evaluated to be 50 meV at this edge.

The photoabsorption cross sections (σ_a) and the ionization quantum yield (η) measurements were performed above the ionization threshold using a double-ion-chamber spectrometer.¹² The experimental apparatus has already been used in our previous works^{19–21} and consists, basically, of a photoabsorption cell containing two subsequent ion collector electrodes of the same length ($L = 66.5 \pm 0.1$ mm) separated by a gap of 0.5 mm. An ion repeller electrode is positioned 8 mm above the ion collectors. The first collector is positioned 5 mm after the cell entrance slit of 1 mm diameter. In this configuration, the pressure gradient along the ion collector was assumed to be negligible. The incident photon beam of energy E with intensity $I_0(E)$ crosses the cell filled with the gas under study and the resulting currents i_1 and i_2 from each collector are measured by using two independent Keithley picoameters model 6514. A bias of typically 25–30 V is applied in

the repeller electrode until reaching the ion current saturation in both collectors. The absolute value of σ_a is then given by¹²

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

where n is the molecular number density determined by measuring the gas pressure assuming perfect-gas behavior. The gas pressure is determined by the use of an MKS Baratron manometer (model 624B01T), which provides absolute pressure values independent of the gaseous species with a factory quoted accuracy of 0.1%. The reliability of the spectrometer was checked by comparing results for Ar and Xe absorption cross sections with accurate values previously published²² in agreement better than 1%.

For the pyridine sample, the currents as a function of the photon energies were measured for several cycles with the energy step of 0.01 eV in the range 45–60 mTorr. Random errors such as pressure fluctuations of the pyridine sample during the energy scans contribute more significantly to the overall experimental error of the measured data. The uncertainty due to pressure fluctuations was evaluated to be less than 3.5%. Further, fluctuations in the ion currents measurements during the several scans was better than 1% and 2.5% for i_1 and i_2 , respectively. These contributions, combined in quadrature, provide an overall experimental uncertainty of 4% for the present absolute σ_a results. More details of the error analysis are presented in the Supporting Information.

Furthermore, with the knowledge of $I_0(E)$ it is possible to determine the η values by

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

where e is the electron charge. Following this, the absolute values of photoionization (σ_i) and neutral-decay (σ_n) cross sections are given by

$$\sigma_i(E) = \eta(E) \sigma_a(E) \quad (3)$$

and

$$\sigma_n(E) = \sigma_a(E) - \sigma_i(E) \quad (4)$$

$I_0(E)$ was determined from eq 2 by measuring i_1 and i_2 with the energy step of 0.1 eV for Xe and Ar and assuming that their $\eta(E)$ values are equal to unity.²³ The uncertainties in $I_0(E)$ values are 3.5% (see Supporting Information for details). Due to the occurrence of strong autoionizing structures in Xe below 13.44 eV,²⁴ $I_0(E)$ was determined only from 13.5 eV. The measurements were performed up to $E = 21.5$ eV due to the neon gas filter limit. Since the LNLS storage ring operates in the decay mode, these measurements were performed immediately before and after the measurements with the pyridine sample to evaluate the photon flux changes between the $I_0(E)$ and $\eta(E)$ determination. An average uncertainty around 10% in the η values was evaluated from several data set measurements. This value added in quadrature with the σ_a uncertainty results in an overall uncertainty around 11% for our absolute σ_i and σ_n results.

Additionally, the ionic branching ratios as a function of the photon energy were measured by a time-of-flight mass spectrometer (TOF-MS)¹³ based on the photoelectron–photoion coincidence (PEPICO) technique. The apparatus and methodology were already described in our previous

works.^{21,25–27} All ion-optics and detector potentials applied were in agreement with the values previously established for best performance of the present spectrometer.¹³ Thus, the absolute partial ionization cross sections (PICs) for each ionic fragment were obtained by the product of σ_i with the respective ionic branching ratio. The statistical uncertainties in the extraction of the peak areas from the mass spectra were typically around 3% over the entire energy range. Therefore, the experimental uncertainties of PICs are around 11.5%.

The pyridine is liquid at room temperature, and the sample was commercially obtained from Sigma-Aldrich with a purity better than 99.8%. The gaseous sample was obtained from the saturated vapor above the liquid sample in a vial attached to the gas handling system. Freeze–pump–thaw cycles were performed to eliminate atmospheric air and other volatile contaminants. All measurements were performed at room temperature.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The present results for σ_a , measured in the energy range 9.4–21.5 eV are shown in Figure 1. A first ionization potential (IP)

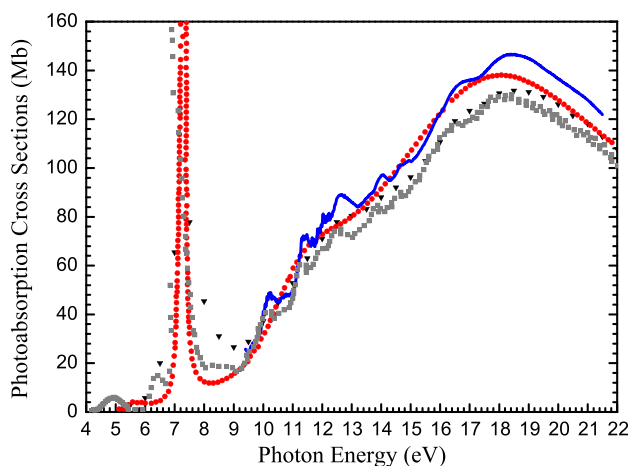


Figure 1. Photoabsorption cross section (σ_a) for pyridine in the VUV energy range: (blue line) present results; (gray square) high-resolution data of Tixier et al.;¹⁰ (black triangle) low-resolution data of Tixier et al.;¹⁰ (red circle) theoretical results of Tenorio et al.³³

of 9.26 ± 0.05 eV was observed in our measurements from direct observation of i_1 and i_2 currents, in good agreement with previous experimental data: 9.1215 ± 0.0007 ,²⁸ 9.1978 ± 0.0008 ,²⁹ 9.197 ,³⁰ 9.23 ,³¹ and 9.25 eV.³² In Figure 1 our results are compared with the low-resolution (~ 1 eV fwhm) and with the high-resolution (~ 50 meV fwhm) experimental data of Tixier et al.¹⁰ The latter data are reported by Tixier et al. only in a very compact graphical form, and the numerical values displayed here were extracted directly from Figure 2 of their paper.¹⁰ The theoretical results of Tenorio et al.³³ are also presented in Figure 1 for comparison. Our data reproduce well the profile and band structure reported by Tixier et al., but they are about 10% higher. A reason for the quantitative disagreement may reside in the different normalization procedure. The data of Tixier et al., reported with an uncertainty of 5%, were obtained on the valence shell TRK $S(0)$ sum rule,^{34,35} whereas the present data, with an uncertainty of around 4%, were obtained directly in absolute scale. However, we can observe a good agreement of our σ_a in

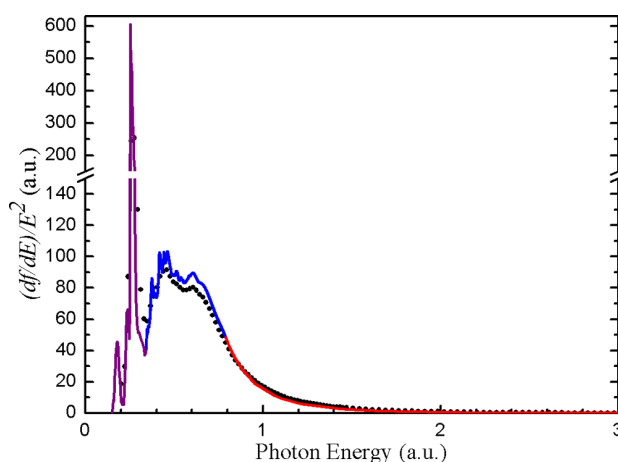


Figure 2. Comparison of the low-resolution photoabsorption spectrum obtained by Tixier et al.¹⁰ (black dots) with the combination of the high-resolution absorption recorded by Tixier et al. for low energies (purple line), the photoabsorption cross sections of the present study (blue line), and the extrapolation for high energies (red line), for the pyridine molecule.

most of the photon energy range, when we compare with the theoretical ones.

The use of different sum rules³⁴ on the outcome can be useful to verify the reliability of the results. The $S(-2)$ sum rule, which results in the static dipole polarizability values, is particularly useful since it is not very sensitive to the values of the cross sections in the region of higher energies, not covered by the present work. In order to apply the $S(-2)$ sum rule in the present data, they were completed by the high-resolution σ_a of the Tixier et al.¹⁰ from the excitation threshold up to 9.4 eV, and by using an extrapolation procedure for photon energies higher than 21.5 eV. For that, an asymptotic behavior of $\sigma_a \propto A \cdot E^{-2} + B \cdot E^{-3} + C \cdot E^{-4}$ was used. Figure 2 shows the $(df/dE)/E^2$ distribution obtained in comparison with the data of Tixier et al.¹⁰ A good agreement between our extrapolated and the Tixier et al. data for energy values above $0.79 E_h$ can be observed. The numerical integration of our $(df/dE)/E^2$ over the entire energy range gives a value of 61.3 au for the static dipole polarizability of pyridine, in quite good agreement with previous values of 61.95 au³⁶ and 64.11 au³⁷ obtained from electric double-refraction measurements, whereas Tixier et al.¹⁰ reported the value of 60.93 au obtained with a procedure similar to that of the present work.

The present results for $\eta(E)$ measured in the 13.5–21.5 eV energy range are shown in Figure 3 and compared with the results reported by Tixier et al.¹⁰ with an energy resolution of 1 eV. Our results are almost always greater than that of Tixier et al., except for energies between 18.0 and 18.5 eV. However, both curves present similar band structure positions around 16.0 and 17.5 eV. The presence of steep increases in the quantum ionization efficiency can indicate that the direct ionization process contributes dominantly to the ion yield in this energy range. Furthermore, our η reaches unity around 21.2 eV, while the Tixier et al. data had normalization applied at 24.0 eV. We point out that our data were obtained in the absolute scale according to eq 2. Additionally, the η reported by Tixier et al. shows a significant ion yield at 9.0 eV ($\eta = 0.07$), below the first ionization threshold observed by us (9.26 eV) and in the literature.

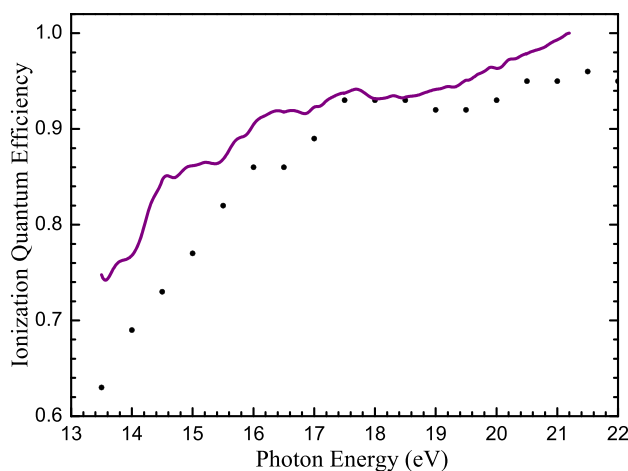


Figure 3. Comparison of the ionization quantum yields (in purple line) with the results extracted from the work of Tixier et al.¹⁰ (in black dots).

In Figure 4 we present our σ_a and η results together with the photoelectron spectra of Moghaddam et al.³⁸ and Šmialek et

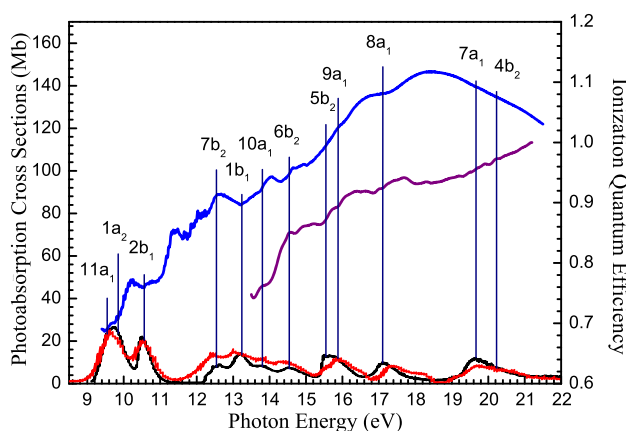


Figure 4. Comparison of the photoabsorption cross sections (blue line) and quantum ionization efficiency (purple line) with the photoelectrons spectra (PES) extracted from the refs 38 (red line) and 39 (black line), for the pyridine molecule.

al.³⁹ The comparison with studies involving photoelectron spectroscopy (PES) may enable a better understanding of the σ_a and η spectra. In particular, using a high-resolution double toroidal coincidence spectrometer, Šmialek et al. obtained the photoelectron (PES) and the threshold photoelectron (TPES) spectra, determining the ionization energies for the internal and external valence orbitals, and the Rydberg states associated with some valence orbitals of the pyridine molecule.

Note that the energy range that we measured σ_a covers the vertical ionization energy of 11a₁, 1a₂, 2b₁, 7b₂, 1b₁, 10a₁, 6b₂, 5b₂, 9a₁, 8a₁, 7a₁, and 4b₂ orbitals whereas the η region encompasses the last seven ones. In general, we have a good agreement between the structures observed in PES's and the ones observed in our results. Between 9.4 and 11.0 eV, three positive inflections are observed in the photoabsorption cross section (and corroborated by the analysis of its derivative) around 9.5 ± 0.1 , 9.8 ± 0.1 , and 10.5 ± 0.1 eV, which are similar to the ionization energies obtained by the photoelectron spectra. Additionally, it is observed that σ_a is rich in

vibrational structures. Between 11.2 and 12.2 eV several structures in σ_a are observed that are not presented in the PES spectrum. However, Šmialek et al. observe, only in their TPES (Figure 2 of such a paper), a structure around 11.32 eV that they assigned to a 4s Rydberg state, converging to the 7b₂ ionization energy (≈ 12.5 eV). In addition, the peak in the PES associated with the 1b₁ state represents a positive inflection in σ_a at 13.2 ± 0.1 eV.

In the photon energy region where the η is determined (13.5–21.5 eV), there are seven peaks in the photoelectron spectra of Šmialek et al.³⁹ and Moghaddam et al.³⁸ representing ionized electronic states. Around some of these peaks, we can observe the change of inclination in the quantum ionization efficiency, indicating the opening of photoionization channels. This including the 10a₁ and 6b₂ states, where we have verified peaks in η around energies 13.8 ± 0.1 and 14.6 ± 0.1 eV, values very close to those found by Šmialek et al. Additionally, a positive inclination is found in σ_a around 17.1 ± 0.1 eV that can be associated with 8a₁ ionization energy. It was not possible to observe changes in the inclinations of the photoabsorption cross section and photoionization quantum yield for energies greater than 19.0 eV.

With the knowledge of σ_a and η , we have determined photoionization (σ_i) and neutral-decay (σ_n) cross sections using eqs 3 and 4. Note that, besides direct ionization, σ_i also accounts for contributions from the autoionization processes. The σ_n include the cases where the exceeded energy can be dissipated by dissociation into neutral fragments, or by fluorescence, through vibrational–rotational degrees of freedom. In Figure 5, we show our experimental (σ_i) and (σ_n),

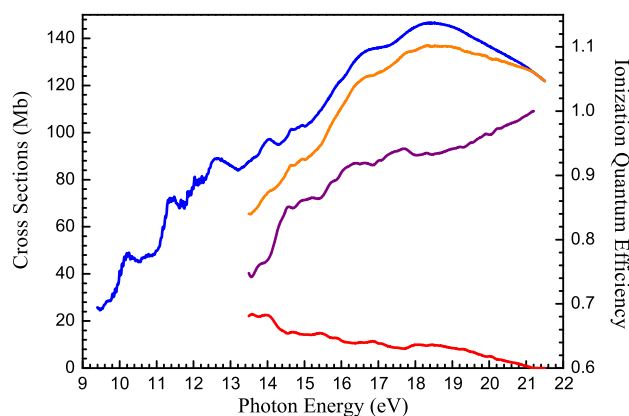


Figure 5. Present quantum ionization efficiency (η , purple line), photoabsorption (σ_a , blue line), photoionization (σ_i , orange line), and neutral-decay (σ_n , red line) cross sections.

jointly with σ_a and η , of pyridine in absolute scale. Some small bumps are seen at around 14.0 ± 0.1 , 15.4 ± 0.1 , and 16.9 ± 0.1 eV in neutral-decay cross sections. These mentioned bumps are located at photon energies slightly lower than the threshold of a new ionization channel in photoelectron spectroscopy (PES)^{38,39} and the quantum ionization efficiency (see previous detailed discussion). Therefore, they probably result from nonionizing decay of the superexcited states converging to the corresponding ionic states. The presence of steep increases in the photoionization cross section associated with the PES bands may indicate a dominant contribution of direct ionization processes. For high energies from 19.0 eV, σ_i and σ_a approach, while σ_n tends to zero. From 21.20 eV the

photoionization and photoabsorption spectra coincide and the neutral-decay reaches zero, so all photons absorbed by the molecule cause the ionization of an electron.

The pyridine mass spectra for different photon energies are shown in Figure 6, where the dependence of the ionic

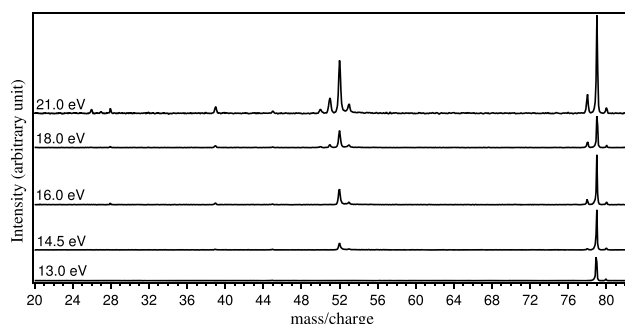


Figure 6. Pyridine mass spectra for different photon energies.

fragments with the energy can be observed. These spectra have a better resolution than the previous results^{10,11} enabling us to clearly identify all mass-to-charge ratio (m/q) peaks. At 21.0 eV, we can see the ions with m/q of 79 ($C_5H_5N^+$), 78 ($C_5H_4N^+$), 53 ($C_4H_5^+$ and/or $C_3H_3N^+$), 52 ($C_4H_4^+$ and/or $C_3H_2N^+$), 51 ($C_4H_3^+$ and/or C_3HN^+), 50 ($C_4H_2^+$ and/or C_3N^+), 39 ($C_3H_3^+$ and/or C_2HN^+), 28 ($C_2H_4^+$ and/or CH_2N^+), 27 ($C_2H_3^+$ and/or CHN^+), and 26 ($C_2H_2^+$ and/or CN^+). Additionally, ions with $m/q = 32, 45, \text{ and } 80$ are observed and they can be small impurities. The first is O_2^+ , representing a small air contamination. Thus, the ion with $m/q = 28$ should have a contribution of N_2^+ , which we treat appropriately. The last one, $m/q = 80$, represents the protonated pyridine ion ($C_5H_5N \cdot H^+$), which can have been formed by a hydrogen capture during the sample injection in the experimental chamber, because of the presence of the isotope ^{13}C or due to the molecular fragmentation of dimmers (see refs 27 and 40 and references therein for discussion). In the mass spectrum for 13.0 eV we can only observe the existence of the ions with $m/q = 79$ and 80, showing that the other nine dissociation channels are not yet open for this energy.

To analyze the energy threshold of each channel, the relative ion yield (RIY) spectrum, also called the branching ratio, was determined from the mass spectra of the pyridine. The branching ratios for ions with $m/q = 79, 78, 53, 52, 51, 50, 39, 28, 27, \text{ and } 26$ are displayed in Figure 7 for energies from 13.0 to 18.9 eV, in intervals of 0.1 eV, and for 21.0 eV. The parent ion ($m/q = 79$) channel was already open in 13 eV and the ion with $m/q = 27$ only appears between 18.9 and 21.0 eV. Consequently, the appearance energy of these two ions cannot be determined. Thus, we have estimated the opening energies of fragmentation channels for ions whose mass/charge ratios are 78, 53, 52, 51, 50, 39, 28, and 26 as being 13.3, 13.4, 13.3, 16.4, 16.3, 13.9, 18.3, and 17.9 eV, respectively. These appearance energy values present good agreement with the results previously published in the literature.^{10,11,32,41} In addition, we have observed a relationship between the appearance energy of some ionic fragments with σ_a , η and photoelectron results. For example, the opening energies of ions with $m/q = 78, 53, \text{ and } 52$ are closed to an inflection of σ_a and the peak associated with $1b_1$ state in PES. And the

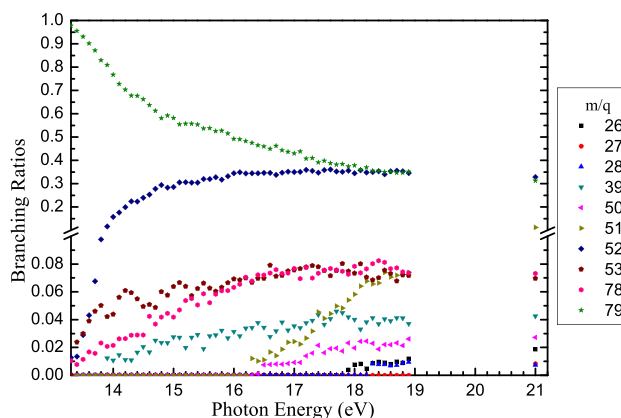


Figure 7. Relative production of ions with mass-to-charge ratios of 79, 78, 53, 52, 51, 50, 39, 28, 27, and 26 as a function of the photon energy.

appearance energy of the ion with $m/q = 39$ is around a change of slope of η and the peak of the $10a_1$ state.

Numerical values of branching ratios for some photon energies are shown in Table 1, jointly with the ones determined by Tixier et al.¹⁰ In general, their results suggest a higher probability for molecular fragmentation after ionization than our data, as observed for the branching ratio of the ion with $m/q = 79$. At 13 eV, our mass spectrum shows no fragmentation of the molecular ion (see Figure 6), while Tixier et al. already show the existence of ionic fragments with $m/q = 52$ and 53. Our data indicate that the structures with the six-membered rings are the most produced (with the sum of the branching ratios greater than 50%) up to 17.0 eV, whereas by the results of the Tixier et al. the ring breaking occurs with more intensity from approximately 15.5 eV. These observed discrepancies can be attributed to the difference in the photon energy (fwhm) and the TOF-MS resolutions of both experiments. The former may be responsible for the observed difference between the probability of fragmenting the molecule, while the latter may account for different relative percentages between ionic fragments with small mass-to-charge ratio differences.

Finally, the absolute PICs for each fragment are obtained by the product of absolute photoionization cross section (σ_i) with the respective branching ratios. These results are shown in Figure 8 and in the Supporting Information, in tabular form. Note that the PICs for the parent ion shows a decreasing tendency in the studied region, while the ion with $m/q = 52$ has its cross section increasing up to around 18.6 eV, where σ_i reaches its maximum. After this energy, the PICs having higher growth is for the ion of $m/q = 51$. This ionic fragment, together with the ion with $m/q = 51$, begins to be produced in a region where both σ_a and η have a maximum, around 16.5 eV (see Figure 4). It is important to point out that our PICs results differ from those of Tixier et al.,¹⁰ mainly due to the differences in the branching ratios, as discussed previously.

4. CONCLUSIONS

In the present work we have performed an experimental investigation of the interaction of high-purity vacuum-ultraviolet photons with pyridine in gas phase. The double-ion chamber technique was used to obtain reliable absolute photoabsorption cross sections, in the 9.4–21.5 eV energy range, and the ionization quantum yields in the 13.5–21.5 eV

Table 1. Relative Percentage of Ions with Different m/q for Specific Values of Photon Energies^a

energy (eV)	relative intensities																			
	26		27		28		39		50		51		52		53		78		79	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
13.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	7.3	0	2.1	0	0	0	90.5	100
13.5	0	0	0	0	0	0	1.2	0	0	0	0	0	16.3	2.9	3.1	3.0	0	1.1	79.5	93.0
14.0	0	0	0	0	0	0	1.8	1.1	0	0	0	0	25.2	15.7	4.5	4.4	2.7	2.2	65.8	76.6
14.5	0	0	0	0	0	0	2.8	2.1	0	0	0	0	31.5	24.0	4.4	4.9	4.0	2.9	57.3	66.1
15.0	0	0	0	0	0	0	3.3	2.8	0	0	0	0	35.6	28.5	5.0	6.4	4.9	4.2	50.8	58.1
15.5	0	0	0	0	0	0	3.8	1.9	0	0	0	0	38.4	32.0	4.9	6.6	6.3	5.9	45.7	53.6
16.0	0	0	0	0	0	0	4.0	3.1	0.8	0	1.5	0	39.1	34.4	4.8	6.9	7.0	6.3	41.6	49.2
16.5	0	0	0	0	0	0	4.3	3.4	1.2	0.8	2.9	1.1	40.5	34.6	4.9	7.0	7.5	7.2	37.5	45.9
17.0	0.3	0	0	0	0	0	4.5	3.5	1.8	0.9	4.6	2.4	41.1	34.9	5.7	7.6	6.9	7.7	36.2	42.9
17.5	0.8	0	0.1	0	0	0	4.5	3.7	2.3	1.6	6.5	4.1	39.6	35.8	6.0	7.5	7.1	7.6	31.2	39.7
18.0	1.0	0.8	0.2	0	0	0	4.6	4.0	2.7	2.0	7.8	5.8	39.6	34.5	5.9	7.3	7.2	7.8	29.2	37.8
18.5	1.4	0.9	0.4	0	0	0.8	4.4	4.0	2.9	2.2	9.2	7.4	39.0	34.0	5.6	7.5	7.1	8.1	27.7	35.0
21.0	3.6	1.9	1.2	0.8	0.03	0.7	4.6	4.3	3.6	2.7	14.0	11.2	35.2	32.9	4.9	7.0	6.3	7.3	23.7	31.2

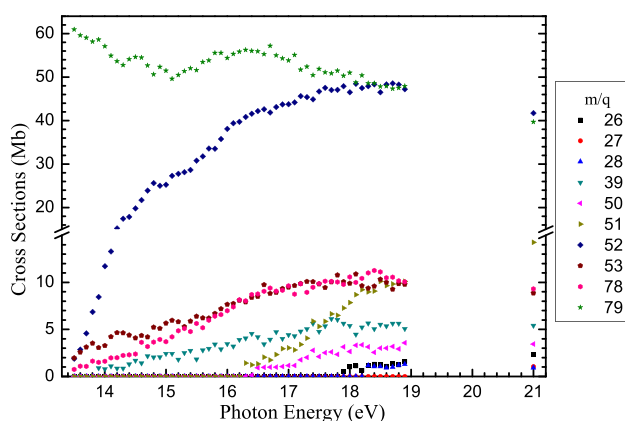
^aA - results from ref 10. B - present results.

Figure 8. Present partial photoionization cross sections.

range. From these data, photoionization and neutral-decay cross sections in absolute scale were derived. The static dipole polarizability of pyridine was also evaluated from the σ_a with good confidence. Moreover, the dissociative ionization was investigated through PEPICO technique for photons between 13.0 and 21.0 eV. We could also estimate the opening channel energies for most of the ionic fragments. Combining the results of the photoionization cross section and the branching rates, the partial ionization cross sections were then obtained for the observed ionic fragments. A generally good agreement is observed between our measured data and previous experimental results available in the literature. The results obtained in the present work contribute to the efforts to provide reliable interaction cross-section data for modeling interstellar/circumstellar environments where the interaction of photons with molecular species such as pyridine can play an important role in the energy balance of the medium.

■ ASSOCIATED CONTENT

■ Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.jpca.9b03778.

Detailed error analysis and auxiliary tables containing numerical values of σ_a , η , σ_i , σ_n , and relative ion yield for some selected photon energies (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: prudente@ufba.br.

ORCID

Manuela S. Arruda: 0000-0003-0841-098X

M. G. P. Homem: 0000-0002-6640-664X

R. R. T. Marinho: 0000-0001-5854-5589

A. C. F. Santos: 0000-0001-7402-6594

F. V. Prudente: 0000-0002-7088-189X

Present Address

△(B.C.C.) École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne CH-1015, Switzerland.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

This work has been supported by the Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS) under Proposals Nos. D05A-TGM-17121, D05A-TGM-17938, and D05A-TGM-20160004. The authors acknowledge the assistance from LNLS staff and the financial support from the Brazilian agencies CAPES (Finance Code 001), CNPq, FAPESP (2015/08258-2), and FAPESB.

■ REFERENCES

- (1) Martins, Z. The Nitrogen Heterocycle Content of Meteorites and Their Significance for the Origin of Life. *Life* **2018**, *8*, 28.
- (2) Parker, D. S. N.; Kaiser, R. I.; Kostko, O.; Troy, T. P.; Ahmed, M.; Sun, B.-J.; Chen, S.-H.; Chang, A. H. H. On the Formation of Pyridine in the Interstellar Medium. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 32000–32008.
- (3) Wasowicz, T. J.; Pranszke, B. Observation of the Hydrogen Migration in the Cation-Induced Fragmentation of the Pyridine Molecules. *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 964–971.
- (4) Ryszk, M.; Alizadeh, E.; Li, Z.; Ptasinska, S. Low-Energy Electron-Induced Dissociation in Gas-Phase Nicotine, Pyridine, and Methyl-Pyrrolidine. *J. Chem. Phys.* **2017**, *147*, 094303.
- (5) Dubuis, A. T.; Costa, F.; da Silva, F. F.; Limão-Vieira, P.; Oller, J. C.; Blanco, F.; García, G. Total Electron Scattering Cross Section from Pyridine Molecules in the Energy Range 10–1000 eV. *Chem. Phys. Lett.* **2018**, *699*, 182–187.
- (6) Ribeiro, F. A.; Rudek, B.; Cerqueira, H. B. A.; Oliveira, R. R.; Rocha, A. B.; Rocco, M. L. M.; Wolff, W. Fragment and Cluster Ions

from Gaseous and Condensed Pyridine Produced under Electron Impact. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 25762–25771.

(7) Nagasaka, M.; Yuzawa, H.; Kosugi, N. Intermolecular Interactions of Pyridine in Liquid Phase and Aqueous Solution Studied by Soft X-ray Absorption Spectroscopy. *Z. Phys. Chem.* **2018**, *232*, 705–722.

(8) Bolovinos, A.; Tsekeris, P.; Philis, J.; Pantos, E.; Andritsopoulos, G. Absolute Vacuum Ultraviolet Absorption Spectra of Some Gaseous Azabenzenes. *J. Mol. Spectrosc.* **1984**, *103*, 240–256.

(9) Goffart, C.; Momigny, J.; Natalis, P. Photoionization Studies by Total Ionization Measurements and Photoelectron Spectra: II. Pyridine. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **1969**, *3*, 371–384.

(10) Tixier, S.; Cooper, G.; Feng, R.; Brion, C. Measurement of Absolute Dipole Oscillator Strengths for Pyridine: Photoabsorption and the Molecular and Dissociative Photoionization in the Valence Shell (4–200 eV). *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2002**, *123*, 185–197.

(11) Vall-llosera, G.; Coreno, M.; Erman, P.; Huels, M. A.; Jakubowska, K.; Kivimäki, A.; Rachlew, E.; Stankiewicz, M. VUV Photoionisation of Free Azabenzenes: Pyridine, Pyrazine, Pyrimidine, Pyridazine and s-Triazine. *Int. J. Mass Spectrom.* **2008**, *275*, 55–63.

(12) Samson, J. A. R.; Yin, L. Precision Measurements of Photoabsorption Cross Sections of Ar, Kr, Xe, and Selected Molecules at 58.4, 73.6, and 74.4 nm. *J. Opt. Soc. Am. B* **1989**, *6*, 2326–2333.

(13) Burmeister, F.; Coutinho, L. H.; Marinho, R. R. T.; Homem, M. G. P.; de Moraes, M. A. A.; Mocellin, A.; Bjørneholm, O.; Sørensen, S. L.; Fonseca, P. T.; Lindgren, A.; et al. Description and Performance of an Electron-Ion Coincidence TOF Spectrometer Used at the Brazilian Synchrotron Facility LNLS. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2010**, *180*, 6–13.

(14) Rubens, A.; de Castro, B.; Fonseca, P. T.; Pacheco, J. G.; Verdugo, J. E.; Graeff, M. S. Z.; Fraguas, G. B. Design and Applications of a Toroidal Grating Beamline. *Braz. J. Phys.* **1993**, *23*, 53–65.

(15) Fonseca, P. T.; Pacheco, J. G.; d'A Samogin, E.; de Castro, A. R. B. Vacuum Ultraviolet Beam Lines at Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, the Brazilian Synchrotron Source. *Rev. Sci. Instrum.* **1992**, *63*, 1256–1259.

(16) LNLS - Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. <http://lnls.cnpm.br>, accessed May 17, 2019.

(17) Fonseca, P. T.; Faleiros, M. M.; Moraes, H. R.; Souza, L.; Rodrigues, G. L. P. M.; Chaves, D. S.; Ambrósio, C.; de Brito, A. N. Improvement on a New Concept of Beamline Delivering High Purity VUV Photons Starting at 7.3 eV. *J. Phys.: Conf. Ser.* **2013**, *425*, 122003.

(18) Cavasso Filho, R. L.; Homem, M. G. P.; Fonseca, P. T.; de Brito, A. N. A Synchrotron Beamline for Delivering High Purity Vacuum Ultraviolet Photons. *Rev. Sci. Instrum.* **2007**, *78*, 115104.

(19) Homem, M. G. P.; Iza, P.; Farenzena, L. S.; Cavasso-Filho, R. L.; Lee, M. T.; Iga, I. Cross-Section Measurements of Photoabsorption and Ionization Quantum Yields for Tetrahydrofuran in the Vacuum-Ultraviolet Energy Range. *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* **2009**, *42*, 235204.

(20) Homem, M. G. P.; López-Castillo, A.; Barbatti, M.; Rosa, L. F. S.; Iza, P.; Cavasso-Filho, R. L.; Farenzena, L. S.; Lee, M. T.; Iga, I. Experimental and Theoretical Investigations on Photoabsorption and Photoionization of Trimethylphosphate in the Vacuum-Ultraviolet Energy Range. *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 184305.

(21) Tanaka, H. K.; Prudente, F. V.; Medina, A.; Marinho, R. R. T.; Homem, M. G. P.; Machado, L. E.; Fujimoto, M. M. Photoabsorption and Photoionization Cross Sections for Formaldehyde in the Vacuum-Ultraviolet Energy Range. *J. Chem. Phys.* **2017**, *146*, No. 094310.

(22) Samson, J. A. R.; Stolte, W. C. Precision Measurements of the Total Photoionization Cross-Sections of He, Ne, Ar, Kr, and Xe. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2002**, *123*, 265–276.

(23) Hatano, H. Interaction of Vacuum Ultraviolet Photons with Molecules. Formation and Dissociation Dynamics of Molecular Superexcited States. *Phys. Rep.* **1999**, *313*, 109–169.

(24) Kortyna, A.; Darrach, M. R.; Howe, P.; Chutjian, A. High-Resolution Study of Xenon Autoionization Using Direct Vacuum-Ultraviolet Laser Excitation. *J. Opt. Soc. Am. B* **2000**, *17*, 1934–1942.

(25) Arruda, M. S.; Medina, A.; Sousa, J. N.; Mendes, L. A. V.; Marinho, R. R. T.; Prudente, F. V. Ionization and Fragmentation of Formamide Induced by Synchrotron Radiation in the Valence Region via Photoelectron Photoion Coincidence Measurements and Density Functional Theory Calculations. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 10300–10308.

(26) Arruda, M. S.; Marinho, R. R. T.; Maniero, A. M.; Mundim, M. S.; Mocellin, A.; Pilling, S.; de Brito, A. N.; Prudente, F. V. Theoretical-Experimental Study of Formic Acid Photofragmentation in the Valence Region. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 6693–6701.

(27) Arruda, M. S.; Medina, A.; Sousa, J. N.; Mendes, L. A. V.; Marinho, R. R. T.; Prudente, F. V. Communication: Protonation Process of Formic Acid from the Ionization and Fragmentation of Dimers Induced by Synchrotron Radiation in the Valence Region. *J. Chem. Phys.* **2016**, *144*, 141101.

(28) Lee, Y. R.; Kang, D. W.; Kim, H. L.; Kwon, C. H. One-Photon Mass-Analyzed Threshold Ionization (MATI) Spectroscopy of Pyridine: Determination of Accurate Ionization Energy and Cationic Structure. *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 174303.

(29) Riese, M.; Altug, Z.; Grottemeyer, J. Mass-Analyzed Threshold Ionization Spectroscopy of Pyridine. Structural Distortion in the First Excited State. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 4441–4448.

(30) Villa, E.; Amirav, A.; Lim, E. C. Single-Vibronic-Level and Excitation-Energy Dependence of Radiative and Nonradiative Transitions in Jet-Cooled S1 Pyridine. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 5393–5397.

(31) Wan, J.; Hada, M.; Ehara, M.; Nakatsuji, H. Electronic Excitation and Ionization Spectra of Azabenzenes: Pyridine Revisited by the Symmetry-Adapted Cluster Configuration Interaction Method. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 5117–5123.

(32) Eland, J.; Berkowitz, J.; Schulte, H.; Frey, R. Rates of Unimolecular Pyridine Ion Decay and the Heat of Formation of $C_4H_4^+$. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **1978**, *28*, 297–311.

(33) Tenorio, B. N. C.; Nascimento, M. A. C.; Rocha, A. B. Time-dependent density functional theory description of total photoabsorption cross sections. *J. Chem. Phys.* **2018**, *148*, No. 074104.

(34) Berkowitz, J. *Atomic and Molecular Photoabsorption: Absolute Total Cross Sections*; Academic Press: San Diego, 2002.

(35) Olney, T. N.; Cann, N. M.; Cooper, G.; Brion, C. E. Absolute Scale Determination for Photoabsorption Spectra and the Calculation of Molecular Properties Using Dipole Sum-Rules. *Chem. Phys.* **1997**, *223*, 59–98.

(36) Hurley, J.; Le Fèvre, R. J. W. Molecular Polarisability. Quinoxaline and Some of Its Derivatives. *J. Chem. Soc. B* **1967**, *0*, 824–827.

(37) Stuart, H. A.; Volkmann, H. Elektrischer Kerreffekt und Assoziation in Flüssigkeiten. I. Der Kerreffekt in Flüssigkeiten und Lösungen und seine Temperaturabhängigkeit. *Eur. Phys. J. A* **1933**, *83*, 444–460.

(38) Moghaddam, M. S.; Bawagan, A.; Tan, K.; Von Niessen, W. Study of the Electronic Structure of Pyridine by Synchrotron Photoelectron Spectroscopy. *Chem. Phys.* **1996**, *207*, 19–29.

(39) Śmialek, M. A.; MacDonald, M. A.; Ptasinska, S.; Zuin, L.; Mason, N. J. Photoelectron and Threshold Photoelectron Valence Spectra of Pyridine. *Eur. Phys. J. D* **2016**, *70*, 42.

(40) Arruda, M. S.; Medina, A.; Sousa, J. N.; Mendes, L. A. V.; Marinho, R. R. T.; Prudente, F. V. Ionization and Fragmentation of DCOOD Induced by Synchrotron Radiation at the Oxygen 1s Edge: The Role of Dimer Formation. *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 5325–5336.

(41) Jonsson, B.-Ö.; Lindholm, E.; Skerbele, A. The Electronic Structure of Pyridine. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **1969**, *3*, 385–396.

Referências Bibliográficas

- [1] D. Galante, E. P. Silva, F. Rodrigues, J. Horvath and M. G. Avellar, *Astrobiologia: uma ciência emergente* (Tikinet Edição Ltda, São Paulo-SP, 2016).
- [2] J. W. Schopf, *Life's origin: the beginnings of biological evolution* (Univ. of California Press).
- [3] I. Physikalisches Institut, <https://zeus.ph1.uni-koeln.de/cdms/molecules/extragalactic>, acessado em 15 jul. 2019.
- [4] B. C. Credidio, *Estudo das Seções de Choque Absolutas do Acetaldeído (Etanal) na Faixa do Ultravioleta de Vácuo*, Dissertação de mestrado, programa de pós-graduação em física, Universidade Federal da Bahia, Salvador-BA, (2017).
- [5] H. K. Tanaka, *Fotoionização de Moléculas de Interesse Biológico na Região do Ultravioleta de Vácuo*, Dissertação de mestrado, programa de pós-graduação em física, Universidade Federal da Bahia, Salvador-BA, (2012).
- [6] M. S. Arruda, *Estudo Teórico-Experimental dos Processos de Ionização e Fragmentação de Moléculas Orgânicas Induzidos por Radiação UVV e Raios-X Moles*, Tese de doutorado, Universidade Federal da Bahia, Salvador-BA, (2014).
- [7] LNLS - Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, <http://lnls.cnpem.br>, acessado em 14 nov. 2016.
- [8] R. R. Lucchese, D. K. Watson and V. McKoy, *Phys. Rev. A* 22 (1980) 421.
- [9] R. R. Lucchese and V. McKoy, *Phys. Rev. A* 21 (1980) 112.

-
- [10] E. M. Nascimento, Estudos Sobre a Fotoionização de Moléculas de Interesse Tecnológico na Região do VUV, Ph.D. thesis, Universidade Federal de São Carlos, (2003).
- [11] E. M. Nascimento, L. E. Machado, E. Ribeiro, L. M. Brescansin and M.-T. Lee, J. Braz. Chem. Soc 17 (2006) 162.
- [12] A. P. Natalense and R. R. Lucchese, J. Chem. Phys. 111 (1999) 5344.
- [13] F. Gianturco, R. Lucchese and N. Sanna, J. Chem. Phys. 100 (1994) 6464.
- [14] J. A. R. Samson and D. L. Ederer, Vacuum ultraviolet spectroscopy II (Academic press, EUA, 1999).
- [15] W. Demtroder, Atoms, Molecules, and Photons (Springer Verlag NY, EUA, 2006).
- [16] F. V. Prudente, Estudo do Processo de Fotodissociação de Moléculas, Dissertação de mestrado, Universidade de Brasília, Brasília-DF, (1996).
- [17] J. N. Sousa, Estudo Teórico dos Caminhos de Fragmentação Induzidos pela Fotoionização do Ácido Fórmico, Dissertação de mestrado, programa de pós-graduação em física, Universidade Federal da Bahia, Salvador-BA, (2013).
- [18] J. D. Jackson, Classical Electrodynamics (John Wiley and Sons, Inc), vol. 8 (IE-Wiley, New York, 1998).
- [19] D. J. Griffiths, Eletrodinâmica (Pearson Addison Wesley, 2011).
- [20] H. Goldstein, Classical mechanics (Pearson Education India, 2011).
- [21] O. D. R. Salmón, Estudo Teórico Computacional da Interação de Átomos com Fulerenos, Tese de mestrado, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro-RJ, (2005).
- [22] J. I. Steinfeld, Molecules and radiation: An introduction to modern molecular spectroscopy (Courier Corporation, 2012).

- [23] 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, programa de pós-graduação em física, Universidade Federal da Bahia, Salvador-BA, (2004).
- [24] P. F. Bernath, Spectra of atoms and molecules (Oxford university press, EUA, 2005).
- [25] F. V. Prudente, Superfícies de Energia Potencial e Dinâmica Molecular, Tese de doutorado, Universidade de Brasília, Brasília-DF, (1999).
- [26] N. H. Morgon and K. R. Coutinho, Métodos de química teórica e modelagem molecular (Editora Livraria da Física, São Paulo, 2007).
- [27] A. Messiah, Quantum Mechanics, vol. 2 (Dover Publications, New York, 1999).
- [28] J. J. Sakurai, J. Napolitano *et al.*, Modern quantum mechanics, vol. 185 (Pearson Harlow, 2014).
- [29] D. J. Griffiths and L. Freitas, Mecânica quântica (Pearson Prentice Hall, 2011).
- [30] A. S. Pinho, Cálculo as Seções de Choque para Espalhamento Inelástico de Elétrons por Moléculas de CO₂, CS₂ E OCS, Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, (2003).
- [31] D. F. Pastega, Colisão de elétrons de baixa energia com moléculas de acetona, acetaldeído e glicolaldeído, Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR, (2013).
- [32] J. R. Taylor, Scattering theory: the quantum theory of nonrelativistic collisions (Wiley, New York-EUA, 1972).
- [33] M. A. Scopel, Método das ondas distorcidas aplicado no espalhamento inelástico de elétrons por moléculas de metano, Tese de doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, (2009).

- [34] M. G. P. Homem, Seções de Choque Diferenciais Absolutas para o Espalhamento Elástico de Elétrons de Energias Baixas e Intermediárias por Moléculas Poliatômicas em Fase Gasosa, Tese de doutorado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, (2002).
- [35] T. C. Freitas, Espalhamento de Elétrons por Moléculas de Relevância Biológica: Fase Gasosa e Microssolvatação e Fase Condensada, Tese de doutorado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR, (2012).
- [36] L. S. Maioli, Espalhamento Elástico de Elétrons por Moléculas Prebióticas de $C_nH(2n+1)CN$ ($n = 1, 2, 3$ e 4) e por Moléculas de Nitrobenzeno, Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR, (2017).
- [37] Wikimedia Commons, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Sincrotron_pt.svg, acessado em 15 dez. 2017.
- [38] J. Schwinger, Phys. Rev. 75 (1949) 1912.
- [39] A. Rubens, B. de Castro, P. T. Fonseca, J. G. Pacheco, J. E. Verdugo, M. S. Z. Graeff and G. B. Fraguas, Braz. J. Phys. 23 (1993) 53.
- [40] P. T. Fonseca, J. G. Pacheco, E. d'A Samogin and A. R. B. de Castro, Rev. Sci. Instrum. 63 (1992) 1256.
- [41] P. T. Fonseca, M. M. Faleiros, H. R. Moraes, L. Souza, G. L. P. M. Rodrigues, D. S. Chaves, C. Ambrósio and A. N. de Brito, J. Phys: Conf. Series 425 (2013) 122003.
- [42] R. L. Cavasso Filho, M. G. P. Homem, P. T. Fonseca and A. N. de Brito, Rev. Sci. Instr. 78 (2007) 115104.
- [43] M. G. P. Homem, A. López-Castillo, M. Barbatti, L. F. S. Rosa, P. Iza, R. L. Cavasso-Filho, L. S. Farenzena, M. T. Lee and I. Iga, J. Phys. B 42 (2009) 235204.
- [44] M. Homem, A. López-Castillo, M. Barbatti, L. Rosa, P. Iza, R. Cavasso-Filho, L. Farenzena, M. Lee and I. Iga, J. Chem. Phys. 137 (2012) 184305.

- [45] H. K. Tanaka, F. V. Prudente, A. Medina, R. R. T. Marinho, M. G. P. Homem, L. E. Machado and M. M. Fujimoto, *J. Chem. Phys.* 146 (2017) 094310.
- [46] L. F. S. Rosa, Seções de Choque de Fotoabsorção e Espectrometria de Massas para a Molécula de Trimetil Fosfato na Região de Energia do Ultravioleta de Vácuo, Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, (2012).
- [47] J. A. R. Samson and L. Yin, *J. Opt. Soc. Am. B* 6 (1989) 2326.
- [48] J. A. R. Samson and W. C. Stolte, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* (2002) 265.
- [49] J. Berkowitz, *Atomic and Molecular Photoabsorption: Absolute Total Cross Sections* (Academic Press, San Diego, 2002).
- [50] Z. Martins, *Life* 8 (2018) 28.
- [51] D. S. N. Parker, R. I. Kaiser, O. Kostko, T. P. Troy, M. Ahmed, B.-J. Sun, S.-H. Chen and A. H. H. Chang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 32000.
- [52] GAMESS - The General Atomic and Molecular Electronic Structure System, <https://www.msg.chem.iastate.edu/gamess>, acessado em 7 out. 2017.
- [53] M. A. Śmiałek, M. A. MacDonald, S. Ptasińska, L. Zuin and N. J. Mason, *Eur. Phys. J. D* 70 (2016) 42.
- [54] T. J. Wasowicz and B. Pranszke, *J. Phys. Chem. A* 120 (2016) 964.
- [55] M. Ryszka, E. Alizadeh, Z. Li and S. Ptasińska, *J. Chem. Phys.* (2017) 094303.
- [56] A. T. Dubuis, F. Costa, F. F. da Silva, P. Limão-Vieira, J. Oller, F. Blanco and G. García, *Chem. Phys. Lett.* 699 (2018) 182.
- [57] F. A. Ribeiro, B. Rudek, H. B. A. Cerqueira, R. R. Oliveira, A. B. Rocha, M. L. M. Rocco and W. Wolff, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 (2018) 25762.
- [58] M. Nagasaka, H. Yuzawa and N. Kosugi, *Z. Phys. Chem* 232 (2018) 705.

- [59] A. Bolovinos, P. Tsekeris, J. Philis, E. Pantos and G. Andritsopoulos, *J. Mol. Spectrosc.* 103 (1984) 240.
- [60] C. Goffart, J. Momigny and P. Natalis, *Int. J. Mass Spectrom.* 3 (1969) 371.
- [61] S. Tixier, G. Cooper, R. Feng and C. Brion, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 123 (2002) 185.
- [62] G. Vall-llosera, M. Coreno, P. Erman, M. A. Huels, K. Jakubowska, A. Kivimäki, E. Rachlew and M. Stankiewicz, *Int. J. Mass Spectrom.* 275 (2008) 55.
- [63] J. A. R. Samson and L. Yin, *J. Opt. Soc. Am. B* 6 (1989) 2326.
- [64] F. Burmeister, L. H. Coutinho, R. R. T. Marinho, M. G. P. Homem, M. A. A. de Moraes, A. Mocellin, O. Bjorneholm, S. L. Sorensen, P. T. Fonseca, A. Lindgren and A. N. de Brito, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 180 (2010) 6.
- [65] Y. R. Lee, D. W. Kang, H. L. Kim and C. H. Kwon, *J. Chem. Phys.* 141 (2014) 174303.
- [66] M. Riese, Z. Altug and J. Grotemeyer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 4441.
- [67] E. Villa, A. Amirav and E. C. Lim, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 5393.
- [68] J. Wan, M. Hada, M. Ehara and H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* 114 (2001) 5117.
- [69] J. Eland, J. Berkowitz, H. Schulte and R. Frey, *Int. J. Mass Spectrom.* 28 (1978) 297.
- [70] B. N. C. Tenorio, M. A. C. Nascimento and A. B. Rocha, *J. Chem. Phys.* 148 (2018) 074104.
- [71] T. N. Olney, N. M. Cann, G. Cooper and C. E. Brion, *Chem. Phys.* 223 (1997) 59.
- [72] J. Hurley and R. J. W. Le Fèvre, *J. Chem. Soc. B* (1967) 824.
- [73] H. A. Stuart and H. Volkmann, *Z. Physik* 83 (1933) 444.
- [74] M. S. Moghaddam, A. Bawagan, K. Tan and W. Von Niessen, *Chem. Phys.* 207 (1996) 19.

-
- [75] M. S. Arruda, A. Medina, J. N. Sousa, L. A. V. Mendes, R. R. T. Marinho and F. V. Prudente, *J. Phys. Chem. A* 119 (2015) 10300.
- [76] M. S. Arruda, R. R. T. Marinho, A. M. Maniero, M. S. Mundim, A. Mocellin, S. Pilling, A. N. de Brito and F. V. Prudente, *J. Phys. Chem. A* 116 (2012) 6693.
- [77] M. S. Arruda, A. Medina, J. N. Sousa, L. A. V. Mendes, R. R. T. Marinho and F. V. Prudente, *J. Chem. Phys.* 144 (2016) 141101.
- [78] L. Serrano-Andres, M. Merchan, I. Nebot-Gil, B. O. Roos and M. Fulscher, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 6184.
- [79] A. B. Trofimov and J. Schirmer, *Chem. Phys.* 214 (1997) 153.
- [80] W. Butscher and K.-H. Thunemann, *Chem. Phys. Lett.* 57 (1978) 224.
- [81] D. C. Rawlings and E. R. Davidson, *Chem. Phys. Lett.* 98 (1983) 424.
- [82] D. C. Rawlings, E. R. Davidson and M. Gouterman, *Int. J. Quantum Chem.* 26 (1984) 237.
- [83] E. H. Van Veen, *Chem. Phys. Lett.* 41 (1976) 535.
- [84] W. M. Flicker, O. A. Mosher and A. Kuppermann, *J. Chem. Phys.* 64 (1976) 1315.
- [85] C. D. Cooper, A. D. Williamson, J. C. Miller and R. N. Compton, *J. Chem. Phys.* 73 (1980) 1527.
- [86] G. Horvath and A. I. Kiss, *Spectrochim. Acta A* 23 (1967) 921.
- [87] M. H. Palmer, I. C. Walker and M. F. Guest, *Chem. Phys.* 238 (1998) 179.
- [88] E. E. Rennie, C. A. F. Johnson, J. E. Parker, R. Ferguson, D. M. P. Holland and D. A. Shaw, *Chem. Phys.* 250 (1999) 217.
- [89] D. Shaw, D. Holland, M. MacDonald, A. Hopkirk, M. Hayes and S. McSweeney, *Chem. Phys.* 163 (1992) 387.

-
- [90] D. M. P. Holland, L. Karlsson and W. Von Niessen, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 113 (2001) 221.
- [91] A. B. Trofimov, I. L. Zaitseva, T. E. Moskovskaya and N. M. Vitkovskaya, Chem. Heterocycl. Compd. 44 (2008) 1101.
- [92] D. P. Chong, Can. J. Chem. 89 (2011) 1477.
- [93] A. Alparone, H. Reis and M. G. Papadopoulos, J. Phys. Chem. A 110 (2006) 5909.
- [94] A. Hinchliffe *et al.*, J. Phys. Chem. A 331 (1995) 109.
- [95] C. Le Fevre, R. Le Fevre, B. P. Rao and M. Smith, J. Chem. Soc. (1959) 1188.
- [96] K. Calder, R. Calvert, P. Lukins and G. Ritchie, Aust. J. Chem 34 (1981) 1835.
- [97] P. J. Derrick, L. Åsbrink, O. Edqvist, B.-Ö. Jonsson and E. Lindholm, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 6 (1971) 191.
- [98] P. J. Derrick, L. Åsbrink, O. Edqvist and E. Lindholm, Spectrochim. Acta A 27 (1971) 2525.
- [99] J. H. D. Eland, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 2 (1969) 471.
- [100] L. Åsbrink, C. Fridh and E. Lindholm, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 16 (1979) 65.
- [101] G. Bieri, L. Asbrink and W. v. Niessen, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 27 (1982) 129.
- [102] J. A. Sell and A. Kuppermann, Chem. Phys. Lett. 61 (1979) 355.
- [103] D. M. P. Holland, E. A. Seddon, A. B. Trofimov, E. V. Gromov, M. Wormit, A. Dreuw, T. Korona, N. de Oliveira, L. E. Archer and D. Joyeux, J. Mol. Spectrosc. 315 (2015) 184.
- [104] L. W. Pickett, J. Chem. Phys. 8 (1940) 293.
- [105] L. W. Pickett, N. J. Hoeflich and T.-C. Liu, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 4865.

-
- [106] W. C. Price and A. D. Walsh, *Proc. Royal Soc. Lond.* 179 (1941) 201.
- [107] B. Nordén, R. Håkansson, P. B. Pedersen and E. W. Thulstrup, *Chem. Phys.* 33 (1978) 355.
- [108] C. D. Cooper, A. D. Williamson, J. C. Miller and R. N. Compton, *J. Chem. Phys.* 73 (1980) 1527.
- [109] J. L. Roebbber, D. P. Gerrity, R. Hemley and V. Vaida, *Chem. Phys. Lett.* 75 (1980) 104.
- [110] A. D. O. Bawagan, B. J. Olsson, K. H. Tan, J. M. Chen and B. X. Yang, *Chem. Phys.* 164 (1992) 283.
- [111] H. Nakatsuji, O. Kitao and T. Yonezawa, *J. Chem. Phys.* 83 (1985) 723.
- [112] A. B. Trofimov and J. Schirmer, *Chem. Phys.* 224 (1997) 175.
- [113] M. Pastore, C. Angeli and R. Cimiraglia, *Chem. Phys. Lett.* 426 (2006) 445.
- [114] J. Wan, J. Meller, M. Hada, M. Ehara and H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 7853.
- [115] O. Christiansen and P. Jørgensen, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 3423.
- [116] E. E. Rennie, C. A. F. Johnson, J. E. Parker, D. M. P. Holland, D. A. Shaw, M. A. MacDonald, M. A. Hayes and L. G. Shpinkova, *Chem. Phys.* 236 (1998) 365.
- [117] R. G. Cooks, I. Howe, S. Tam and D. H. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 4064.
- [118] J. K. Terlouw, P. C. Burgers and J. L. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 225.
- [119] M. H. Palmer, I. C. Walker, C. C. Ballard and M. F. Guest, *Chem. Phys.* 192 (1995) 111.
- [120] N. De Oliveira, D. Joyeux, D. Phalippou, J.-C. Rodier, F. Polack, M. Vervloet and L. Nahon, *Rev. Sci. Instrum.* 80 (2009) 043101.

-
- [121] L. Nahon, N. de Oliveira, G. A. Garcia, J.-F. Gil, B. Pilette, O. Marcouillé, B. Lagarde and F. Polack, *J. Synchrotron Radiat.* 19 (2012) 508.
- [122] D. M. P. Holland, A. B. Trofimov, E. A. Seddon, E. V. Gromov, T. Korona, N. de Oliveira, L. E. Archer, D. Joyeux and L. Nahon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 21629.
- [123] T. Ridley, K. P. Lawley, M. H. Al-Kahali and R. J. Donovan, *Chem. Phys. Lett.* 390 (2004) 376.
- [124] P. J. Derrick, L. Åsbrink, O. Edqvist, B.-Ö. Jonsson and E. Lindholm, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 6 (1971) 161.
- [125] S. Millefiori and A. Alparone, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 2495.
- [126] G. R. Dennis, I. R. Gentle, G. L. Ritchie and C. G. Andrieu, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 79 (1983) 539.
- [127] M. H. Coonan, I. E. Craven, M. R. Hesling, G. L. Ritchie and M. A. Spackman, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 7301.
- [128] T. Munakata, K. Kuchitsu and Y. Harada, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 20 (1980) 235.
- [129] E. E. Rennie, D. M. P. Holland, D. A. Shaw, C. A. F. Johnson and J. E. Parker, *Chem. Phys.* 306 (2004) 295.
- [130] M. H. Palmer, I. C. Walker and M. F. Guest, *Chem. Phys.* 241 (1999) 275.
- [131] J. Wan, M. Hada, M. Ehara and H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* 114 (2001) 842.
- [132] A. S. Siegel, *Tetrahedron Lett.* 11 (1970) 4113.
- [133] J. W. Rabalais, L. O. Werme, T. Bergmark, L. Karlsson and K. Siegbahn, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 9 (1972) 185.
- [134] P. J. Derrick, L. Åsbrink, O. Edqvist, B.-Ö. Jonsson and E. Lindholm, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 6 (1971) 177.

- [135] L. Serrano-Andrés, M. Merchán, M. Fülcher and B. O. Roos, *Chem. Phys. Lett.* 211 (1993) 125.
- [136] W. Von Niessen, W. P. Kraemer and L. S. Cederbaum, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 8 (1976) 179.
- [137] F. Polack, D. Joyeux, J. Svatoš and D. Phalippou, *Rev. Sci. Instrum.* 66 (1995) 2180.
- [138] D. B. Jones, M. Mendes, P. Limão-Vieira, F. Ferreira da Silva, N. C. Jones, S. V. Hoffmann and M. Brunger, *J. Chem. Phys.* 150 (2019) 064303.
- [139] M. H. Palmer, T. Ridley, S. V. Hoffmann, N. C. Jones, M. Coreno, M. De Simone, C. Grazioli, M. Biczysko, A. Baiardi and P. Limão-Vieira, *J. Chem. Phys.* 142 (2015) 134302.
- [140] S. Eden, P. Limão-Vieira, S. V. Hoffmann and N. Mason, *Chem. Phys.* 323 (2006) 313.
- [141] J. J. Butler and T. Baer, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6764.
- [142] N. Kishimoto, H. Yamakado and K. Ohno, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 8204.
- [143] M.-T. Zhao, B. P. Singh and P. N. Prasad, *J. Chem. Phys.* 89 (1988) 5535.
- [144] B. Andlauer and C. Ottinger, *Z. Naturforsch. A* 27 (1972) 293.
- [145] A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory* (Courier Corporation, 2012).
- [146] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu and F. Laloë, *Quantum Mechanics*, vol. 2 (Wiley, 1977).
- [147] A. M. Manieiro, *Método de Partição Modificado e um Processo de Otimização de Base Atômica Aplicados a Sistemas Diatômicos*, Dissertação de doutorado, Universidade de Brasília, Brasília-DF, (1998).
- [148] R. R. Lucchese, G. Raseev and V. McKoy, *Phys. Rev. A* 25 (1982) 2572.
- [149] M. A. Scopel, *Método das ondas distorcidas aplicado no espalhamento inelástico de elétrons por moléculas de metano*, Tese de doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, (2009).