



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

Determinação Computacional da Seção de Choque de Ionização e do Parâmetro de Assimetria de Moléculas Orgânicas Heterocíclicas

Mariana Bezerra Mangabeira Simões de Medeiros

Salvador-BA
Agosto - 2023

Mariana Bezerra Mangabeira S. de Medeiros

Determinação Computacional da Seção de Choque de
Ionização e do Parâmetro de Assimetria de Moléculas
Orgânicas Heterocíclicas

Tese de Doutorado apresentada ao Programa
de Pós Graduação do Instituto de Física da
Universidade Federal da Bahia.

Orientador:

Prof. Dr. Frederico Vasconcellos Prudente

Coorientador:

Prof. Dr. Milton Massumi Fujimoto

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Salvador-BA

Agosto - 2023

*Dedico este trabalho ao
bem mais precioso que tive
na vida: minha avó Maria.*

Agradecimentos

À Deus por sempre me abençoar e iluminar os meus caminhos e pensamentos.

Agradeço a minha mãe Luzimar e ao meu pai Mário, pelo amor incondicional. Em especial a minha mãe, pelo acalanto de sempre, por todo amor e cuidado, por todo sacrifício feito para que eu chegasse até aqui e por ser o meu maior incentivo. Palavras nenhuma serão suficientes para te agradecer. Amo vocês!

Aos meus avós. Em especial a minha avó Maria (*in memorian*), por ter sido a minha mãe, o meu maior amor, a luz que me guia e por sempre acreditar em mim. Sei que de onde estiver, está cuidando de mim. Te amo eternamente minha vózinha!

Agradeço ao meu orientador Professor Frederico Vasconcellos Prudente, pela ajuda, por todos os ensinamentos, por acreditar em mim e não me deixar desistir. Sua tranquilidade e paciência foram essenciais para que eu pudesse finalizar esse trabalho. Agradeço também ao meu coorientador Professor Milton Massumi Fujimoto, pelos ensinamentos, parceria e discussões para construção deste trabalho. Obrigada por todos os ensinamentos durante esse período.

A Andréia, por toda paciência e disponibilidade em me ajudar, por tanto conhecimento compartilhado. Obrigada pela sua amizade, parceria, palavras de incentivo e por me fazer enxergar que eu sou capaz. Obrigada pelos finais de semana estudando e pelos momentos de descontração. Serei eternamente grata por tudo que fez por mim. Eu não conseguiria sem você!

À minha família, pelo amor e cuidado de sempre, pela força e incentivo, e por entenderem a minha ausência em diversos momentos. Agradeço em especial aos meus irmãos: Ítalo, Filipe e Geovanna; aos meus primos-irmãos: Priscila, David, Lucas e Mayara; aos meus tios: Antonia, Benedita, Elias, Enoque, Teófanos (*in memorian*) e Cida; Às minhas cunhadas, Cassinha e Márcia; Aos meus sobrinhos Arthur, Heitor, Mariah, Miguel, Isadora e Maria Antônia; E aos meus primos de coração, Rafael, Laura e Jaiane. Essa jornada foi mais leve por saber que tenho vocês. Obrigada por tudo!

Agradeço a minha amiga Rosana Andrade, que se tornou uma irmã. Compartilhamos

muitos momentos juntas. Foram 7 anos dividindo o lar, a vida, conquistas, frustrações, segredos (que logo eu esqueço, rs), amor, carinho, amizade e sobretudo respeito. Você esteve comigo em situações que jamais esquecerei. Obrigada por tudo. Amo você.

Agradeço Manuela e Nilton pela amizade e companheirismo, por toda ajuda e troca de conhecimento, pelas conversas nos horários do cafezinho, rs. Vocês foram essenciais nessa jornada. Obrigada por tudo.

A Elenilson, por toda amizade construída ao longo desses anos. Obrigada por enxergar em mim o que nem eu mesmo consigo. Sou grata pelas palavras de incentivo e trocas de conhecimento. Seu apoio me ajudou não só na construção desse trabalho como também no meu crescimento pessoal.

Aos amigos do Instituto de Física, agradeço pelos momentos de estudo, discussão, por partilharmos vários momentos de alegria. Agradeço especialmente a Mônica, Leonardo Cerqueira, Vinícius Nonato, Vinícius Mendonça (Wilson), Caio Guimarães, Wanderson, Eric Pinto, Wallas Nascimento, Técio e Alex e aos demais.

Agradeço aos professores do Instituto de Física que contribuíram para a minha formação acadêmica e ao meu grupo de pesquisa (LEMFF).

Agradeço aos funcionários do Instituto de Física, por serem sempre solícitos e pelas orientações dadas em todos esses anos. Agradeço especialmente a Marcos Paulo, tia Dal, Conceição, seu Nelson, Marli, Lúcia, Ana e Dayse.

As minhas amigas, Isabela e Adrianna, por toda amizade e amor ao longo de todos esses anos.

A Luana, que com todo profissionalismo me ajudou a entender que eu seria capaz de vencer mais essa etapa na minha vida. Obrigada.

Agradeço ao meu namorado Ítalo Rafael, por todo companheirismo, amor e apoio nesse último ano. Obrigada por tanto incentivo.

A CAPES pelo apoio financeiro.

Enfim, a todos que de alguma forma me ajudaram e estiveram presente ao longo de minha vida.

Resumo

Neste trabalho, estudamos o processo de fotoionização molecular, que ocorre quando o fóton incidente tem energia suficiente para provocar a ionização da molécula. Especificamente, realizamos um estudo teórico da fotoionização das moléculas heterocíclicas Pirrol (C_4H_5N) e Furano (C_4H_4O), com auxílio dos métodos Hartree-Fock Restrito (RHF) e da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) para realizar a descrição do alvo isolado. Em particular, determinamos as seções de choque de fotoionização e o parâmetro de assimetria. Os resultados foram obtidos através do pacote computacional ePolyScat-E. Para ambas as moléculas fizemos os cálculos das seções de choque de fotoionização, na aproximação de comprimento e velocidade, sem e com a inclusão do efeito de polarização (potencial de Perdew e Zunger - PZ), na faixa de energia entre 8,2 e 50 eV. A partir dos resultados encontrados, observamos que o desempenho dos dois métodos de cálculo em estrutura eletrônica usados neste trabalho foi similar. De forma geral, as seções de choque das moléculas estudadas possuem características em comum, na forma de comprimento diferem quantitativamente das curvas na forma de velocidade. Quando incluímos o potencial de polarização, a diferença entre as duas formas de seção de choque diminuiu, e há um deslocamento dos picos de ressonância das curvas para baixas energias. Percebe-se que a inclusão da polarização via potencial PZ não trouxe melhoras significativas aos nossos resultados quando comparados aos dados experimentais, as seções de choque na forma de velocidade sem polarização estavam em melhor acordo com o resultado experimental. Quanto ao parâmetro de assimetria, observamos que existem diferenças entre as curvas com e sem polarização, mas não existem diferenças significativas entre as curvas de comprimento e velocidade. Além disso, no que diz respeito às posições das ressonâncias, em geral, a curva do parâmetro de assimetria apresenta um mínimo, enquanto a de seção de choque de fotoionização apresenta um máximo. Este trabalho insere-se na pesquisa de métodos teóricos precisos que forneçam valores confiáveis de grandezas associadas ao processo de fotoionização e que possam orientar a busca de resultados experimentais envolvendo moléculas alvo em que esses resultados são escassos.

Palavras-chave: Fotoionização, Seção de choque, Parâmetro de Assimetria, Moléculas Heterocíclicas.

Abstract

In this work, we examined the process of molecular photoionization, which occurs when the incident photon has enough energy to ionize the molecule. Specifically, we conducted a theoretical study of the photoionization of the heterocyclic molecules Pyrrole (C_4H_5N) and Furan (C_4H_4O), using the Restricted Hartree-Fock (RHF) and Density Functional Theory (DFT) methods to describe the isolated target. Particularly, we determined the photoionization cross-sections and the asymmetry parameter. The results were obtained using the computational package ePolyScat-E. For both molecules, we performed calculations of the photoionization cross-sections in length and velocity approximation, both with and without the inclusion of the polarization effect (Perdew and Zunger potential - PZ), in the energy range between 8.2 and 50 eV. From the obtained results, we observed that the performance of the two electronic structure calculation methods used in this work was similar. In general, the cross-sections of the analyzed molecules have common characteristics, in length form they differ quantitatively from the curves in velocity form. When we included the polarization potential, the difference between the two forms of the cross-section was reduced, and there was a shift of the resonance features of the curves in lower energies. We note that the inclusion of polarization via the PZ potential did not significantly improve our results when compared to the experimental data; the cross-sections in velocity form without polarization were in better agreement with the experimental results. Regarding the asymmetry parameter, we observed differences between the curves with and without polarization, but there were no significant differences between the length and velocity curves. Additionally, concerning the resonance positions, the asymmetry parameter curve generally has a minimum, while the photoionization cross-section has a maximum. This work contributes to the research of accurate theoretical methods that provide reliable values of quantities associated with the photoionization process and can guide the search for experimental results involving target molecules for which such data is scarce.

Key-words: Photoionization, Cross-section, Asymmetry Parameter, Heterocyclic Molecules.

Lista de figuras

- 1 Representação esquemática do espalhamento por um potencial $V(x^0)$. . . p. 30
- 2 Fórmula estrutural da molécula do Pirrol. p. 52
- 3 Seções de choque de fotoionização do Pirrol, com a contribuição de todos os orbitais de valência, na forma de comprimento (L): linha preta, método HF sem polarização (SP); linha vermelha, método DFT sem polarização (SP); linha azul, método HF com polarização (CP) e linha roxa, método DFT com polarização (CP). p. 57
- 4 Seções de choque de fotoionização do Pirrol, com a contribuição de todos os orbitais de valência, na forma de velocidade (V): linha preta, método HF sem polarização (SP); linha vermelha, método DFT sem polarização (SP); linha azul, método HF com polarização (CP) e linha roxa, método DFT com polarização (CP). p. 58
- 5 Seções de choque de fotoionização do Pirrol, dos doze orbitais de valência, na forma de comprimento (L): linha preta, sem polarização (SP); linha azul, com polarização (CP) e na forma de velocidade (V): linha vermelha, sem polarização; linha roxa, com polarização. p. 60
- 6 Seções de choque de fotoionização do Pirrol, na forma de comprimento (L): linha preta, sem polarização (SP); linha vermelha, com polarização; na forma de velocidade (V): linha cinza, sem polarização; linha roxa, com polarização; e resultados experimentais: linha verde, seção de choque de ionização, e linha amarela, seção de choque de fotoabsorção. p. 62
- 7 Parâmetros de assimetria dos doze orbitais de valência mais externos do Pirrol, na forma de comprimento (BETA L): linha preta, sem polarização; linha roxa, com polarização; e na forma de velocidade (BETA V): linha azul, sem polarização; linha azul claro, com polarização. p. 67

8	Parâmetros de assimetria do Pirrol dos dois orbitais de valência mais externos. Na forma de comprimento: (linha rosa), sem polarização; (linha cinza) com polarização; e na forma de velocidade: (linha laranja), com polarização e (linha verde), sem polarização. (Quadrados pretos), resultado teórico da referência; (Quadrados roxos), resultado experimental da referência...	p. 68
9	Fórmula estrutural da molécula do Furano.	p. 69
10	Seções de choque de fotoionização do Furano com a contribuição dos doze orbitais de valência, na forma de comprimento (L): linha preta, sem polarização (SP); linha azul, com polarização (CP) e na forma de velocidade (V): linha vermelha, sem polarização; linha roxa, com polarização. . . .	p. 74
11	Seções de choque de fotoionização do Furano na forma de comprimento (LEN): (linha preta), sem polarização (SP); (linha azul), com polarização; na forma de velocidade (VEL): (linha vermelha), sem polarização; (linha roxa), com polarização; e (linha verde), resultado experimental. .	p. 75
12	Parâmetros de assimetria dos doze orbitais de valência do Furano, na forma de comprimento (BETA L): linha preta, sem polarização; linha azul, com polarização; e na forma de velocidade (BETA V): linha vermelha, sem polarização; linha roxa, com polarização.	p. 78
13	Parâmetros de assimetria do Furano dos cinco orbitais de valência, na forma de comprimento: (linha rosa), sem polarização; (linha cinza) com polarização; e na forma de velocidade: (linha laranja), com polarização e (linha verde), sem polarização. (Quadrados pretos), resultado teórico da referência; (Quadrados roxos), resultado experimental da referência... .	p. 79

Lista de tabelas

1	Potencial de Ionização (IP) dos 13 orbitais de valência do Pirrol.	p. 52
2	Cálculo para $R_{\max} = 5, 0; 7, 5; 10, 0; 12, 5$ e $15, 0 \text{ \AA}$	p. 53
3	Cálculo para $L_{\max} = 15, 20, 25$ e 30	p. 54
4	Cálculo para $L_{\max K} = 10, 15$ e 20	p. 55
5	Cálculo para $L_{\max A} = 15, 20$ e 25	p. 55
6	Potencial de Ionização (IP) dos 13 orbitais de valência do Furano.	p. 69
7	Cálculo para $R_{\max} = 5, 7, 5, 10, 12, 5$ e 15 \AA	p. 70
8	Cálculo para $L_{\max} = 15, 20, 25, 30$ e 35	p. 71
9	Cálculo para $L_{\max K} = 10, 15$ e 20	p. 72
10	Cálculo para $L_{\max A} = 15, 20$ e 25	p. 72

Sumário

1	Introdução	p. 11
2	Fotoionização Molecular	p. 15
2.1	Aspectos Gerais da Teoria de Espalhamento	p. 16
2.2	Seção de Choque	p. 17
2.3	Natureza da Radiação Eletromagnética	p. 18
2.4	Interação da Radiação com a Matéria	p. 21
2.5	Equação de Lippmann-Schwinger	p. 27
2.6	Espalhamento por um Alvo Molecular: Expansão em Estados Acoplados	p. 32
2.7	Cálculo da Matriz de Transição	p. 35
3	Cálculos em Estrutura Eletrônica Molecular	p. 37
3.1	Aproximação de Born-Oppenheimer	p. 37
3.2	Hartree-Fock	p. 39
3.2.1	Potencial de Interação com Funções Hartree-Fock	p. 43
3.3	Teoria do Funcional da Densidade	p. 44
3.3.1	Potencial de Interação com DFT	p. 46
3.4	Funções de Base	p. 46
4	Resultados	p. 49
4.1	Potencial de Correlação - Polarização	p. 49
4.2	Moléculas Alvo	p. 51
4.3	Molécula de Pirrol	p. 51

4.3.1	Teste de Convergência	p. 52
4.3.2	Comparação das Seções de Choque de Fotoionização Obtidas com os Métodos HF e DFT	p. 56
4.3.3	Seção de Choque de Fotoionização Obtida com o Método HF	p. 59
4.3.4	Parâmetro de Assimetria	p. 65
4.4	Molécula do Furano	p. 69
4.4.1	Testes de Convergência	p. 69
4.4.2	Seção de choque de fotoionização	p. 73
4.4.3	Parâmetro de Assimetria	p. 77
5	Conclusões e Perspectivas	p. 80
	Referências	p. 83

1 Introdução

O estudo dos processos de espalhamento tem sido de grande importância para compreender a estrutura da matéria em escala microscópica. De fato, uma parcela significativa do que se conhece sobre a interação entre partículas decorre da análise e interpretações dos resultados obtidos em tais experimentos. Uma linha de pesquisa dentro da teoria de espalhamento, que possui importância fundamental para área da Física Atômica e Molecular, é o estudo do fenômeno de interações entre fótons e moléculas.

Uma variedade de processos podem ocorrer quando ocorre a fotoabsorção, isto é, quando o fóton é absorvido pela molécula [1], entre eles podemos citar: fotodissociação, quando a molécula absorve radiação cuja energia seja suficiente para dissociá-la em seus componentes atômicos ou fragmentos moleculares; e a fotoionização, que ocorre quando o fóton incidente tem energia suficiente para provocar a ionização da molécula, ou seja, o campo de radiação eletromagnética fornece energia suficiente para que um elétron seja arrancado da molécula e ejetado para a região do contínuo de energia [2]. Em particular, é neste último processo que estamos interessados.

Ao lidar com o processo de fotoionização, surgem em algum momento questões naturais sobre os mecanismos subjacentes da fotoionização: qual é a probabilidade de formação de um íon; o que ocorre com o íon após a sua formação; qual a distribuição angular dos fotoelétrons; qual a relação existente entre o processo de fotoabsorção e fotoionização com outras propriedades físicas. Essas e outras perguntas podem ser respondidas via estudo experimental ou por abordagens teóricas, que usualmente envolvem tanto conceitos clássicos como conceitos e ferramentas da Mecânica Quântica.

No que se refere à parte experimental, a fotoionização foi observada pela primeira vez por Hertz em 1887 [3]. Nos anos que se seguiram as técnicas experimentais foram aprimoradas e deram origem à espectroscopia de fotoelétrons, que se divide em duas áreas relativas à região do espectro eletromagnético das fontes de radiação: raio X [4] e ultravioleta [5,6]. A espectroscopia de fotoelétrons está bem estabelecida e encontra-se descrita

em vários livros e trabalhos experimentais [7–13], ela constitui um meio importante para investigar a estrutura eletrônica dos íons atômicos e moleculares, além de fornecer evidências experimentais que têm possibilitado avanços significativos nos métodos teóricos de descrição dos sistemas eletrônicos em átomos e moléculas.

Do ponto de vista da teoria, Einstein em 1905 explicou pela primeira vez o efeito fotoelétrico, que de modo geral descreve a fotoionização de um átomo sob o efeito de uma radiação eletromagnética. Atualmente, devido sobretudo aos avanços da indústria de computadores, há na literatura diferentes métodos que se propõem a estudar o processo de fotoionização de átomos e moléculas, tais como: método de espalhamento múltiplos (MS- $X\alpha$) [14, 15], método de espalhamento múltiplos com amplitude atômica (MSAA) [14], método de frações continuadas (MCF) [16–19], método da matriz-R [20], método variacional iterativo de Schwinger (SVIM) [21–24] e o método que utiliza os Aproximantes de Padé para resolver as expressões variacionais de Schwinger [25]. Contudo, a existência dessa ampla diversidade de métodos teóricos não significa que a descrição teórica do processo de fotoionização molecular seja uma tarefa fácil. A solução desse problema ainda impõe diversos desafios: além de requerer considerável esforço computacional, uma vez que o aumento do esforço computacional está diretamente relacionado ao número de elétrons do sistema, uma das principais dificuldades está em descrever corretamente o alvo e, conseqüentemente, determinar o potencial de interação.

Inicialmente o potencial de interação é descrito dentro da aproximação Estático-Troca, empregando o método Hartree-Fock para descrever o alvo molecular. Essa formulação, considera, em geral, que a nuvem eletrônica da molécula alvo não sofre distorção devido ao campo elétrico do fotoelétron e inclui apenas os efeitos coulombianos e os efeitos de troca devido à indistinguibilidade dos elétrons. As discrepâncias existentes entre diferentes métodos teóricos podem estar associadas, entre outros fatores, à correta descrição dos efeitos de correlação eletrônica, não incluídos com o uso do HF. Entretanto, existem diversos métodos, além do Hartree-Fock que se propõe a incluir a correlação eletrônica, como a Teoria do Funcional da Densidade ou DFT¹. É importante mencionar que efeitos de correlação eletrônica e polarização da nuvem eletrônica podem ser adicionados à aproximação estático-troca através de potenciais modelos de correlação-polarização [26, 27].

Motivados pelas razões expostas, no presente trabalho realizamos um estudo teórico da seção de choque de fotoionização e do parâmetro de assimetria para moléculas heterocíclicas Pirrol e Furano, utilizando na aproximação estático-troca os métodos Hartree-Fock

¹Do inglês Density Functional Theory.

Restrito (RHF) [28–30] e Teoria do Funcional da Densidade (DFT) [28, 31] para realizar a descrição do alvo isolado. Os cálculos realizados com o método DFT foram feitos substituindo os orbitais de HF pelos orbitais de Kohn-Sham nas expressões para o potencial de interação. Além disso, também utilizamos o potencial de correlação-polarização de Perdew-Zunger nas nossas descrições para levar em conta o efeito de polarização [26].

É importante mencionar que os estudos envolvendo a fotoestabilidade de moléculas pré-bióticas simples, como o Pirrol e o Furano, 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 [32]. 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. Neste contexto, as moléculas heterocíclicas aromáticas são relevantes para entender a evolução química do universo, isto é, a modificação da matéria-prima para os planetas e para vida, uma vez que são importantes percussores de moléculas bióticas. Embora seja crescente as investigações dessa classe de moléculas, utilizando diferentes metodologias teóricas e técnicas experimentais, ainda existem muitos aspectos fundamentais a serem explorados como, por exemplo, as seções de choque de fotoionização e parâmetros de assimetria, para esclarecer os processos fotoquímicos dessa classe de moléculas, por exemplo, em meios interestelares [32–34].

Em particular, as moléculas do Pirrol e Furano são compostos heterocíclicos que possuem como heteroátomos o nitrogênio e oxigênio, respectivamente. Esses compostos são de grande importância, uma vez que as mesmas constituem unidades fundamentais para a formação de moléculas de interesse biológicos [35]. Além disso, o estudo dessas moléculas é essencial, em muitas áreas da química, bioquímica e tecnologia contemporâneas, dentre outras, despertando interesse de pesquisadores em entender processos como, por exemplo, síntese de compostos biologicamente ativos e na fabricação de pesticidas e polímeros inorgânicos [36–38]. Algumas propriedades microscópicas dessas moléculas têm sido bastante estudadas buscando investigar os desdobramentos dos processos fotoquímicos, isto é, fotoabsorção, fotoionização, fotofragmentação, decaimento neutro. É importante ressaltar que nosso grupo de pesquisa tem desenvolvido estudos teóricos e experimentais no Laboratório de Espectroscopia Molecular e Filmes Finos (LEMFF), no Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia, envolvendo propriedades fotoquímicos dessa classe dos compostos heteroaromáticos e outros grupos de moléculas.

Este trabalho está dividido da seguinte forma: no capítulo dois apresentamos os aspectos gerais do processo de espalhamento, depois tratamos da natureza da radiação

eletromagnética e da interação desta radiação com a matéria e definimos a seção de choque de fotoionização; no capítulo três descrevemos o problema molecular e os métodos em estrutura eletrônica Hartree-Fock Restrito (RHF) e Teoria do Funcional da Densidade (DFT); no capítulo quatro apresentamos os nossos resultados para as Seções de Choque de fotoionização e os Parâmetros de Assimetria das moléculas do Pirrol e Furano, na faixa de energia de 8,2 a 50 eV, e por fim apresentamos nossas conclusões e perspectivas.

2 Fotoionização Molecular

A interação da radiação com sistemas moleculares pode desencadear diversos processos. Quando o fóton que interage com uma molécula possui energia suficiente para promover a excitação dela, ele é absorvido e diz-se que ocorreu uma fotoabsorção. Por sua vez, a fotoabsorção pode originar a ionização da molécula, que ocorre quando um elétron é excitado para uma região do contínuo, deixando a molécula ionizada. Nesse processo, a molécula pode passar por um estado excitado intermediário neutro antes da ionização (autoionização) ou pode ser ionizada diretamente (fotoionização), quando o fóton possui energia maior que a energia de ionização de um determinado orbital molecular.

A probabilidade de ocorrer a fotoionização de uma molécula é expressa através da seção de choque de fotoionização, que do ponto de vista teórico pode ser obtido por meio do operador de dipolo conectando o estado inicial (estado fundamental da molécula neutra) ao estado final do sistema (íon molecular mais fotoelétron – elétron ejetado para um estado do contínuo). O estado final da molécula ionizada pode ser descrito de forma que os orbitais iônicos sejam forçados a serem idênticos aos do estado inicial da molécula, essa aproximação é conhecida como "caroço congelado" [39]. A função de onda do fotoelétron pode ser obtida através do cálculo de espalhamento elétron-molécula, ou seja, o orbital do fotoelétron será uma solução da equação de espalhamento, a denominada equação de Lippmann-Schwinger, que é a forma integral da equação de Schrödinger de um elétron sob a influência de um potencial efetivo gerado pelo íon. Nesse sentido, podemos tratar o processo de fotoionização como um "meio espalhamento".

Diante do exposto, neste capítulo iniciaremos abordando aspectos gerais do processo de espalhamento; logo depois trataremos da natureza da radiação eletromagnética e da interação desta radiação com a matéria, onde as seções de choque de fotoionização serão definidas; a seguir a equação Lippmann-Schwinger será apresentada, assim como a expansão em canais acoplados, expansão que permitirá reduzir o problema colisional elétron-molécula ao espalhamento de um elétron por um potencial efetivo; e por fim exporemos a metodologia empregada no cálculo da matriz de transição, necessária para obtenção das

seções de choque.

2.1 Aspectos Gerais da Teoria de Espalhamento

O processo em que uma partícula A é lançada em direção a uma partícula B é chamada de colisão. Essas partículas podem ser corpos macroscópicos ou microscópicos. Tratando-se da escala microscópica, de forma geral, os processos de colisão podem ser classificados da seguinte maneira:

1. Espalhamento elástico - Duas partículas A e B são espalhadas sem sofrerem mudanças nas suas estruturas internas. Neste processo o momento linear e a energia cinética das partículas se conservam:

$$A + B \rightarrow A + B.$$

2. Espalhamento inelástico - Duas partículas A e B após a colisão sofrem uma mudança nos seus estados quânticos internos. Representando por A' e B' os novos estados das partículas, temos:

$$A + B \rightarrow A' + B'$$

ou

$$A + B \rightarrow A + B'$$

ou

$$A + B \rightarrow A' + B.$$

3. Reações - As partículas A e B são transformadas em novas partículas devido à interação. No caso de reações envolvendo moléculas podem ocorrer a ionização ou dissociação molecular. Podem ocorrer:

$$A + B \rightarrow C + D$$

ou

$$A + B \rightarrow C_1 + \dots + C_n$$

ou

$$A + B \rightarrow C.$$

Cada uma das possíveis formas de fragmentação de um processo colisional é um canal de

espalhamento [40]. Neste trabalho, estamos particularmente interessados no processo de fotoionização molecular.

Um conceito fundamental nos processos colisionais é o de seção de choque, pois ela é proporcional à probabilidade de ocorrência de um determinado processo de espalhamento.

2.2 Seção de Choque

Uma medida da probabilidade da ocorrência de um processo colisional pode ser obtida em termos da seção de choque. Para um determinado tipo de processo de espalhamento elas podem ser definidas como a razão entre o número de eventos observados e o fluxo de partículas incidentes, por unidade de tempo e por número de centro espalhador [40].

Para um determinado experimento de espalhamento, o fluxo incidente de partículas sobre o alvo é dado por:

$$\phi_A = \frac{N_A}{S}, \quad (2.1)$$

onde N_A é o número médio de partículas por unidade de tempo que incidem perpendicularmente sobre um alvo de área S e espessura desprezível. Sendo n_B o número de centros espalhadores na superfície S e N_B a densidade superficial (média) de partículas do alvo, temos:

$$n_B = SN_B. \quad (2.2)$$

Denotando por N_{tot} o número total de partículas A espalhadas por unidade de tempo por um alvo espalhador, podemos escrever

$$N_{tot} = \phi_A n_B \sigma_{tot}, \quad (2.3)$$

em que σ_{tot} é a seção de choque total para o espalhamento da partícula A pela partícula B . Da equação anterior, tem-se:

$$\sigma_{tot} = \frac{N_{tot}}{\phi_A n_B}. \quad (2.4)$$

Nota-se que a seção de choque total envolve o fluxo incidente relativo ao alvo e nada nos diz sobre a distribuição das partículas espalhadas em função do ângulo do espalhamento, ela

considera as partículas espalhadas em todas as direções. Se o interesse está na distribuição das partículas espalhadas em função do ângulo de espalhamento deve-se obter a seção de choque diferencial, definida por [40]:

$$\frac{d\sigma(\theta, \varphi)}{d\Omega} = \frac{dN}{\phi_A n_B d\Omega}, \quad (2.5)$$

em que dN é a quantidade de partículas espalhadas sobre um determinado ângulo sólido $d\Omega$ na direção (θ, φ) .

A integração da equação (2.5) sobre todos os ângulos sólidos resulta na seção de choque integral, isto é,

$$\sigma = \int \frac{d\sigma(\theta, \varphi)}{d\Omega} d\Omega. \quad (2.6)$$

Neste trabalho estamos interessados na seção de choque de fotoionização para energia do fóton incidente na região de 8,2 a 50 eV. A acurada determinação da seção de choque de fotoionização de espécies moleculares tem fundamental importância para suprir grande parte das necessidades de aplicações práticas e também científicas. Tendo em vista que ainda há uma escassez de dados experimentais para muitas moléculas, os cálculos teóricos se tornam uma ferramenta indispensável para a produção de resultados confiáveis.

2.3 Natureza da Radiação Eletromagnética

Um dos aspectos teóricos fundamentais para o entendimento do problema de fotoionização é a natureza da radiação eletromagnética incidente. Dentro do modelo semi-clássico a radiação eletromagnética é tratada classicamente, ou seja, os campos elétrico e magnético são descritos pelas equações de Maxwell, no sistema gaussiano de unidades temos [41–43]:

$$\vec{r} \quad \vec{E} = 4\pi\rho \quad (2.7)$$

$$\vec{r} \quad \vec{B} = 0 \quad (2.8)$$

$$\vec{r} \quad \vec{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0 \quad (2.9)$$

$$\vec{r} \quad \vec{B} - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = \frac{4\pi}{c} \vec{j}, \quad (2.10)$$

em que \vec{E} é o campo elétrico, \vec{B} o campo magnético, ρ é a densidade de carga e \vec{J} é a densidade de corrente (ambas são fontes de campo eletromagnético).

Utilizando as equações de Maxwell e algumas relações matemáticas, podemos descrever os campos elétrico e magnético da seguinte forma:

$$\vec{B} = r \vec{A}, \quad (2.11)$$

$$\vec{E} = -r \phi - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}, \quad (2.12)$$

em que \vec{A} e ϕ são os denominados vetor potencial magnético e potencial elétrico escalar, respectivamente, que satisfazem as equações:

$$\vec{r}^2 \phi + \frac{1}{c} \frac{\partial r}{\partial t} \vec{A} = 4\pi\rho, \quad (2.13)$$

$$\vec{r}^2 \vec{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} - r \left(\vec{r} \cdot \vec{A} + \frac{1}{c} \frac{\partial \phi}{\partial t} \right) = \frac{4\pi}{c} \vec{j}. \quad (2.14)$$

As equações (2.11) e (2.12) indicam a existência de um campo escalar ϕ e de um campo vetorial \vec{A} , mas não restringe as suas formas. Podemos fazer escolhas adequadas de maneira a desacoplar e simplificar as equações (2.13) e (2.14). Nota-se, que em particular \vec{E} e \vec{B} permanecem inalterados pelas substituições $\vec{A}^\theta = \vec{A} + r \psi$ e $\phi^\theta = \phi - \frac{1}{c} \frac{\partial \psi}{\partial t}$, em que ψ é um potencial escalar qualquer. Esta propriedade é denominada invariância de Calibre, o que nos permite escolher o Calibre de Coulomb, dado por:

$$\vec{r} \cdot \vec{A} = 0. \quad (2.15)$$

O que nos leva a:

$$\vec{r}^2 \phi = 4\pi\rho, \quad (2.16)$$

$$\vec{r}^2 \vec{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} - \frac{1}{c} \vec{r} \frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{4\pi}{c} \vec{j}. \quad (2.17)$$

Considerando o vácuo como meio de propagação da onda eletromagnética, ou seja, na ausência de fontes e correntes, temos:

$$\vec{r}^2 \phi = 0, \quad (2.18)$$

$$\vec{r}^2 \vec{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} - \frac{1}{c} \vec{r} \frac{\partial \phi}{\partial t} = 0. \quad (2.19)$$

Por (2.18) pode-se tomar $\phi = 0$, dessa forma a equação (2.19) se torna:

$$\vec{r}^2 \vec{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} = 0. \quad (2.20)$$

A equação (2.20) admite soluções na forma de ondas planas do tipo:

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \vec{A}_0^{\theta} \exp^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} + \vec{A}_0 \exp^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}. \quad (2.21)$$

na qual k é o número de onda e ω é a frequência angular.

A equação (2.21) pode ser reescrita como:

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = A_0 \cos[\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t] \hat{\epsilon}, \quad (2.22)$$

em que $\hat{\epsilon}$ é o versor na direção de oscilação do potencial vetor. Logo, substituindo a equação (2.22) nas equações (2.11) e (2.12), obtemos as seguintes expressões para os campos elétrico e magnético:

$$\vec{E} = -\frac{\omega}{c} A_0 \sin(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \hat{\epsilon}, \quad (2.23)$$

$$\vec{B} = A_0 (k \hat{u} \times \hat{\epsilon}) \sin(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t). \quad (2.24)$$

A amplitude A_0 pode ser obtida de forma semi-clássica, assumindo que a densidade de energia associada a radiação eletromagnética contida em uma região de volume V (calculada classicamente) é igual a energia do número de fótons com frequência angular ω contida no mesmo volume (calculada usando argumentos da mecânica quântica). A amplitude é dada por:

$$A_0 = 2c \left(\frac{2\pi \sim N}{\omega V} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (2.25)$$

em que N é o número de fótons contidos no volume V .

2.4 Interação da Radiação com a Matéria

Uma vez que tratamos da radiação eletromagnética incidente, devemos tratar da interação dessa radiação com a matéria. Este tratamento será feito de forma semi-clássica, já que o fóton (radiação) foi tratado de forma clássica e a molécula (matéria) será tratada quanticamente. Dentro desse modelo, o Hamiltoniano quântico para um campo eletromagnético interagindo com um sistema de N elétrons, é dado por [42]:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\sim^2 \vec{r}_i^2}{2m} + H_c + \sum_i^N \left[\frac{i \sim e}{2mc} (\vec{r}_i \cdot \vec{A}_i + \vec{A}_i \cdot \vec{r}_i) + \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}_i \cdot \vec{A}_i \right] + H_R, \quad (2.26)$$

em que H_c representa a interação Coulombiana e H_R a energia do campo eletromagnético na ausência da matéria, dado por

$$H_R = \frac{1}{2} \int (j\vec{E}^2 + j\vec{B}^2) d^3\vec{r}. \quad (2.27)$$

Em 2.26, o Hamiltoniano da matéria é expresso por:

$$H_0 = \sum_1^N \frac{\sim^2 \vec{r}_i^2}{2m} + H_c, \quad (2.28)$$

enquanto o Hamiltoniano de interação da radiação com a matéria pode ser reescrito como

$$H_I = \sum_i^N \left(\frac{e}{mc} \vec{A}_i \cdot \vec{p}_i + \frac{e^2}{2mc} \vec{A}_i \cdot \vec{A}_i \right), \quad (2.29)$$

onde \vec{p}_i é o momento associado ao i -ésimo elétron.

Considerando a interação de campo fraco [43], ou seja, campos de radiação de fraca

intensidade, podemos desprezar o termo $\vec{A}_i - \vec{A}_i$ na equação (2.29), e assim reescrevemos o Hamiltoniano de interação como:

$$H_I = \frac{e}{2mc} A_0 \sum \hat{\epsilon} \vec{p}_i \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t). \quad (2.30)$$

O Hamiltoniano de interação H_I , equação (2.30), é o responsável pelo acoplamento de um sistema no estado inicial ψ_i para um estado final ψ_f . A seção de choque para a transição entre esses estados é definida como a razão entre o número de transições do estado i para o estado f por unidade de tempo e por fluxo de energia incidente.

Fazendo a restrição que apenas um elétron participe do processo e usando a aproximação de dipolo elétrico, que se baseia nos casos em que o comprimento de onda da radiação incidente é muito maior do que as dimensões moleculares [44], de forma que $e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \approx 1$, o Hamiltoniano de interação pode ser reescrito como:

$$H_I = \frac{e}{mc} A_0 \hat{\epsilon} \hat{p}_i \cos(\omega t). \quad (2.31)$$

Considerando H_I como uma pequena perturbação no sistema, e com o auxílio das seguintes relações de comutação

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

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

podemos escrever o elemento de matriz de transição dependente do tempo entre os estados inicial e final como:

$$\langle \psi_f | H_I | \psi_i \rangle = \frac{iA_0\omega_{fi}}{c} \hat{\epsilon} \langle \psi_f | e^{i\vec{r} \cdot \vec{p}} | \psi_i \rangle \cos \omega t, \quad (2.34)$$

onde, $\omega_{fi} = E_f - E_i$ é a energia fornecida pelo fóton, sendo E_i e E_f as energias do estado da matéria (energia da molécula/íon).

De acordo com a teoria de perturbação e com a aproximação de ondas giratórias [45], a amplitude de probabilidade em primeira ordem $C^{(1)}(t)$ pode ser escrita como:

$$C^{(1)}(t) = \frac{A_0 \omega_{fi}}{\hbar c} \langle \psi_i | j e \vec{r} | \psi_f \rangle \left[\frac{1 - e^{i(\omega_{fi} - \omega)t}}{\omega_{fi} - \omega} \right]. \quad (2.35)$$

Portanto, a probabilidade de transição entre os estados ψ_i e ψ_f é dado por:

$$|C^{(1)}(t)|^2 = \frac{A_0^2 \omega_{fi}^2}{2 \hbar^2 c^2} \langle \psi_i | j e \vec{r} | \psi_f \rangle \langle \psi_f | j e \vec{r} | \psi_i \rangle \frac{\sin^2 \left[(\omega_{fi} - \omega) \frac{t}{2} \right]}{(\omega_{fi} - \omega)^2}, \quad (2.36)$$

onde \hat{e} é a direção da luz polarizada. Usando a definição da função delta de Dirac, no limite que o tempo tende ao infinito, a equação (2.36) pode ser reescrita como:

$$|C^{(1)}(t)|^2 = \frac{A_0^2 \omega_{fi}^2}{2 \hbar^2 c^2} \langle \psi_i | j e \vec{r} | \psi_f \rangle \langle \psi_f | j e \vec{r} | \psi_i \rangle t \delta(\omega_{fi} - \omega). \quad (2.37)$$

O que possibilita escrever a taxa de probabilidade de transição por unidade de tempo como:

$$\begin{aligned} K_{fi} &= \frac{d}{dt} |C^{(1)}(t)|^2 \\ &= \frac{2\pi N \omega_{fi}^2}{\hbar V \omega} \langle \psi_i | j e \vec{r} | \psi_f \rangle \langle \psi_f | j e \vec{r} | \psi_i \rangle \delta(\omega_{fi} - \omega). \end{aligned} \quad (2.38)$$

Como definido, podemos calcular a seção de choque para absorção de um fóton como a razão entre a taxa de transição por unidade de tempo para absorção de um fóton e o fluxo da radiação incidente:

$$\sigma(\omega) = \frac{4\pi \omega_{fi}^2}{\hbar c \omega} \langle \psi_i | j e \vec{r} | \psi_f \rangle \langle \psi_f | j e \vec{r} | \psi_i \rangle \delta(\omega_{fi} - \omega). \quad (2.39)$$

Integrando, finalmente encontramos a seção de choque de transição entre os estados Ψ_i e Ψ_f :

$$\sigma(\omega_{fi}) = \frac{4\pi^2 \omega_{fi}}{\hbar c} \langle \psi_i | j e \vec{r} | \psi_f \rangle \langle \psi_f | j e \vec{r} | \psi_i \rangle. \quad (2.40)$$

Como o Hamiltoniano não-perturbado comuta com o operador momento de dipolo, temos

pelo resultado da mecânica quântica (em unidades atômicas) [46–48]:

$$i \hbar \psi_i j r \hat{\epsilon} j \psi_f i = \omega_{fi} \hbar \psi_i j \vec{r} \hat{\epsilon} j \psi_f i, \quad (2.41)$$

ou seja, os elementos da matriz de dipolo podem ser obtidos de duas formas, conhecidas como velocidade ($i \hbar \psi_i j r \hat{\epsilon} j \psi_f i$) e comprimento ($\omega_{fi} \hbar \psi_i j \vec{r} \hat{\epsilon} j \psi_f i$). As formas de comprimento e velocidade são equivalentes quando as funções de onda utilizadas são autofunções exatas do Hamiltoniano da matéria.

Por sua vez, a seção de choque de fotoionização duplamente diferencial induzida por uma radiação linearmente polarizada é dada por:

$$\frac{d^2 \sigma^{L,V}}{d\Omega_{\hat{k}} d\Omega_{\hat{\epsilon}}} = \frac{4\pi^2 E}{c} |I_{\vec{k},\hat{\epsilon}}^{L,V}|^2, \quad (2.42)$$

em que E é a energia do fotoelétron e $I_{\vec{k},\hat{\epsilon}}^{L,V}$ são elementos de matriz de dipolo. Os termos $I_{\vec{k},\hat{\epsilon}}^L$ e $I_{\vec{k},\hat{\epsilon}}^V$ são chamados de coeficientes dinâmicos de fotoionização de comprimento e velocidade, dados respectivamente por:

$$I_{\vec{k},\hat{\epsilon}}^L = \rho_{\vec{k}} \langle \psi_i j \vec{r} \hat{\epsilon} j \psi_{f,\vec{k}} \rangle \quad (2.43)$$

e,

$$I_{\vec{k},\hat{\epsilon}}^V = \frac{\rho_{\vec{k}}}{E} \langle \psi_i j r \hat{\epsilon} j \psi_{f,\vec{k}} \rangle. \quad (2.44)$$

Para potenciais centrais e reais, as funções de onda das equações (2.43) e (2.44) podem ser expandidas em ondas parciais, o que possibilita expandir os elementos de matriz de dipolo como:

$$I_{\vec{k},\hat{\epsilon}}^{L,V} = \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_{l,m,\mu} I_{l,m,\mu}^{L,V} Y_{lm}(\hat{k}) Y_{1\mu}(\hat{\epsilon}), \quad (2.45)$$

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

$$I_{lm\mu}^L = k^{\frac{1}{2}} \hbar \psi_{i,l,m} j r_{\mu} j \psi_{f,k,lm} i \quad (2.46)$$

e,

$$I_{lm\mu}^V = \frac{k^{\frac{1}{2}}}{E} \hbar \psi_{i,l,m} j r_{\mu} j \psi_{f,k,lm} i, \quad (2.47)$$

onde r_μ e $r_{-\mu}$ são as componentes esféricas dos operadores \vec{r} e \vec{r}^* e a depender da polarização circular ($\mu = \pm 1$) e polarização linear ($\mu = 0$), temos [49, 50]:

$$r_0 = z, \quad (2.48)$$

$$r_{\pm 1} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}}(x \pm iy) \quad (2.49)$$

e

$$r_0 = \frac{\partial}{\partial z}, \quad (2.50)$$

$$r_{\pm 1} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\partial}{\partial x} \pm i \frac{\partial}{\partial y} \right). \quad (2.51)$$

A seção de choque de fotoionização medida no referencial do laboratório para uma molécula em fase gasosa, livremente orientada é obtida integrando a equação (2.42) sobre todas as orientações da molécula com referência a uma direção fixa, que é usualmente a direção de polarização da luz [50]. Assim a equação (2.42) resulta em:

$$\frac{d\sigma^{L,V}}{d\Omega_{\hat{k}}} = \frac{1}{8\pi^2} \int \frac{d^2\sigma^{L,V}}{d\Omega_{\hat{k}}d\Omega_{\hat{e}}} d\alpha \sin(\beta) d\beta d\gamma, \quad (2.52)$$

onde α , β e γ são os ângulos de Euler que relacionam os dois sistemas de referência. Integrando o lado direito da equação anterior sobre todas as direções da molécula, a seção de choque diferencial, no referencial do laboratório, para a luz linearmente polarizada é dada por:

$$\frac{d\sigma^{L,V}}{d\Omega_{\hat{k}}} = \frac{\sigma^{L,V}}{4\pi} [1 + \beta_{\hat{k}}^{L,V} P_2(\cos \theta)], \quad (2.53)$$

onde θ é o ângulo entre a direção de polarização da luz e o momento do fotoelétron, $P_2(\cos \theta)$ é o polinômio de Legendre de ordem 2 ($P_2(\cos \theta) = \frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2}$), de forma que [51]:

$$\frac{d\sigma^{L,V}}{d\Omega_{\hat{k}}} = \frac{\sigma^{L,V}}{4\pi} \left[1 + \frac{3\beta_{\hat{k}}^{L,V}}{2} \left(\cos^2 \theta - \frac{1}{3} \right) \right], \quad (2.54)$$

a quantidade $\beta_{\hat{k}}^{L,V}$ dá a distribuição angular dos fotoelétrons e é conhecida como parâmetro

de assimetria, e $\sigma^{L,V}$, é a seção de choque total medida sobre todas as orientações da moléculas e dos elétrons:

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

Uma vez que a seção de choque não pode ser negativa, já que se relaciona com uma probabilidade,

$$\frac{3\beta_k^{L,V}}{2} \left(\cos^2 \theta - \frac{1}{3} \right) > 0, \quad (2.56)$$

isso implica que o valor do parâmetro de assimetria está limitado ao intervalo $-\frac{2}{3} < \beta < \frac{2}{3}$ e pode ser escrito como:

$$\beta_k^{L,V} = \frac{3}{5} \left[\sum_{l,m,\mu} jI_{l,m,\mu}^{L,V} j^2 \right]^{-1} (1, 1, 0, 0) \sum_{l,m,\mu} \sum_{l^0,m^0,\mu^0} \left(I_{l,m,\mu}^{L,V} \right) I_{l,m,\mu}^{L,V} \\ (1, 1, 0, 0) \left[(2l+1)(2l^0+1) \right]^{\frac{1}{2}} (1, 1, \mu^0, \mu) \\ (l, l^0, 0, 0) (l, l^0, m, m^0) \quad (2.57)$$

onde $(l_1, l_2, m_1, m_2; L, M)$ são coeficientes de Clebsch-Gordan [50]. Nota-se que o parâmetro de assimetria depende apenas da energia do fóton e não depende da direção do fotoelétron.

Para a luz não-polarizada pode-se considerar que ela é equivalente a uma combinação linear de dois feixes de luz polarizados incoerentes de igual intensidade vibrando ao longo dos eixos ortogonais x e y, de forma que a seção de choque diferencial é escrita neste caso como a soma de duas seções de choque diferenciais igualmente ponderadas, tendo a forma:

$$\frac{d\sigma^{L,V}}{d\Omega_k} = \frac{\sigma^{L,V}}{4\pi} \left[1 + \frac{1}{2} \beta_k^{L,V} P_2(\cos \theta_z) \right]. \quad (2.58)$$

Pode-se mostrar que para luz incidente com polarização circular tem-se a mesma distribuição angular de fotoelétrons que a luz incidente não-polarizada [52]. Desta forma, nota-se que polarizações alternantes da luz incidente não fornecem nenhuma informação dinâmica adicional sobre o processo de fotoionização, embora a seção de choque diferencial sofra pequenas mudanças, ela pode sempre ser expressa em termos dos mesmos parâmetros

dinâmicos σ e β que aparecem na equação (2.53).

2.5 Equação de Lippmann-Schwinger

Para determinar a seção de choque de fotoionização precisamos determinar os elementos de matriz, que dependem do estado inicial ligado e do estado final de espalhamento do elétron ejetado, que são dados nas equações (2.46) e (2.47). Para encontrar esse estado é preciso resolver a equação de Lippmann-Schwinger.

Partiremos do pressuposto de que o Hamiltoniano de um e^- sob a influência de um potencial pode ser escrito como:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \quad (2.59)$$

onde \hat{V} é o operador potencial espalhador e \hat{H}_0 é o operador energia cinética, dado por:

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m}. \quad (2.60)$$

Na ausência de \hat{V} , o autoestado do operador energia será o estado da partícula livre, sendo assim, temos:

$$\hat{H}_0 j\phi i = E j\phi i, \quad (2.61)$$

onde E é a energia da partícula livre e $j\phi i$ o seu autoestado. Podemos obter uma solução para a equação de Schrödinger com o Hamiltoniano completo, equação 2.59, mas com o mesmo autovalor do Hamiltoniano da partícula livre, \hat{H}_0 :

$$(\hat{H}_0 + \hat{V})j\psi i = E j\psi i. \quad (2.62)$$

Sendo assim, vamos procurar uma solução para a equação 2.62, tal que na ausência de V ($V \neq 0$), tenhamos $j\psi i \neq j\phi i$, uma vez que $j\phi i$ é a solução da equação de Schrödinger da partícula livre com o mesmo autovalor de $j\psi i$.

Supondo uma solução do tipo:

$$j\psi i = j\phi i + \frac{1}{E - \hat{H}_0} \hat{V} j\psi i, \quad (2.63)$$

temos que se $V = 0$, $j\psi_i = j\phi_i$, satisfazendo assim a condição de contorno do problema. Além disso, podemos verificar que (2.63) satisfaz a equação (2.62).

Como \hat{H}_0 possui espectro contínuo, nota-se que há uma singularidade no operador $\frac{1}{E - \hat{H}_0}$. Uma maneira de contornar esse problema é incluir um fator no denominador que torne E levemente complexo, ou seja, define-se:

$$j\psi^{(\pm)}_i = j\phi_i + \frac{1}{E - \hat{H}_0 \mp i\varepsilon} \hat{V} j\psi^{(\pm)}_i, \quad (2.64)$$

onde $\varepsilon \rightarrow 0^+$ e o significado do sinal (\pm) está associado a função de onda emergente (+) ou incidente (-). Essa equação é conhecida como a Equação de Lippmann-Schwinger (ELS).

Escolhendo a representação das coordenadas, ou seja, multiplicando à esquerda a equação (2.64) por $\langle x |$, temos:

$$\langle x | j\psi^{(\pm)}_i = \langle x | j\phi_i + \left\langle x \left| \frac{1}{E - \hat{H}_0 \mp i\varepsilon} \hat{V} \right| \psi^{(\pm)} \right\rangle. \quad (2.65)$$

Usando a relação de completeza:

$$\int d^3x^\theta |x^\theta\rangle \langle x^\theta| = 1, \quad (2.66)$$

obtemos:

$$\langle x | j\psi^{(\pm)}_i = \langle x | j\phi_i + \int d^3x^\theta \left\langle x \left| \frac{1}{E - \hat{H}_0 \mp i\varepsilon} \right| x^\theta \right\rangle \langle x^\theta | \hat{V} j\psi^{(\pm)}_i. \quad (2.67)$$

Essa equação é uma equação integral para o espalhamento. Considerando $j\phi_i$ um estado de onda-plana com momento p ,

$$\langle x | j\phi_i = \frac{e^{i p \cdot x}}{(2\pi)^{3/2}}, \quad (2.68)$$

a ELS na representação das coordenadas terá a forma:

$$h_X j \psi^{(j)}_i = \frac{e^{\frac{i}{\hbar} p \cdot x}}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}} + \int d^3 x^\theta \left\langle x \left| \frac{1}{E - \hat{H}_0 - i\varepsilon} \right| x^\theta \right\rangle h_X j \hat{V} j \psi^{(j)}_i, \quad (2.69)$$

que nas coordenadas do momento, torna-se:

$$h_P j \psi^{(j)}_i = h_P j \phi_i + \int d^3 p^\theta \left\langle p \left| \frac{1}{E - \hat{H}_0 - i\varepsilon} \right| p^\theta \right\rangle h_P j \hat{V} j \psi^{(j)}_i. \quad (2.70)$$

Considerando a equação (2.67), chamaremos o núcleo da ELS de $G(x, x^\theta)$, ou seja:

$$G(x, x^\theta) = \frac{\hbar^2}{2m} \left\langle x \left| \frac{1}{E - \hat{H}_0 - i\varepsilon} \right| x^\theta \right\rangle, \quad (2.71)$$

em que o termo $\frac{\hbar^2}{2m}$ foi introduzido por conveniências. Usando na equação (2.71) a relação de completude dos momentos, temos:

$$\begin{aligned} G(x, x^\theta) &= \frac{\hbar^2}{2m} \int d^3 p^\theta \int d^3 p^{\theta\theta} h_X j p^{\theta\theta}_i \left\langle p^\theta \left| \frac{1}{E - \hat{H}_0 - i\varepsilon} \right| p^{\theta\theta} \right\rangle h_P j x^{\theta\theta}_i \quad (2.72) \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \int d^3 p^\theta \int d^3 p^{\theta\theta} \frac{e^{\frac{i}{\hbar} p \cdot x}}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}} \left\langle p^\theta \left| \frac{1}{E - \hat{H}_0 - i\varepsilon} \right| p^{\theta\theta} \right\rangle \frac{e^{-\frac{i}{\hbar} p^{\theta\theta} \cdot x^\theta}}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}} \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3 p^\theta \frac{e^{\frac{i}{\hbar} p^\theta \cdot x}}{E - \frac{p^{\theta 2}}{2m} - i\varepsilon} \int d^3 p^{\theta\theta} e^{-\frac{i}{\hbar} p^{\theta\theta} \cdot x^\theta} \delta(p^\theta - p^{\theta\theta}). \end{aligned}$$

Aplicando a propriedade da filtragem, obtemos:

$$G(x, x^\theta) = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3 p^\theta \frac{e^{\frac{i}{\hbar} p^\theta \cdot (x - x^\theta)}}{E - \frac{p^{\theta 2}}{2m} - i\varepsilon}. \quad (2.73)$$

Escrevendo $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, notando $p^\theta = \hbar q$ e utilizando o teorema dos resíduos, temos:

$$G(x, x^\theta) = \frac{1}{4\pi} \frac{1}{j_X - x^\theta_j} e^{ik_j x - x^\theta_j}, \quad (2.74)$$

conhecida como a função de Green da equação de Helmholtz.

Substituindo a equação (2.74) na equação (2.67), obtemos:

$$h\chi_j\psi^{(\prime)}i = h\chi_j\phi i - \frac{2m}{\hbar^2} \int d^3x^\theta \frac{e^{ik_jx^\theta}}{4\pi j\chi} \frac{e^{ix^\theta_j}}{x^\theta_j} h\chi^\theta_j \hat{V} j\psi^{(\prime)}i. \quad (2.75)$$

A partir dessa equação podemos interpretar que a função de estado $h\chi_j\psi^{(\prime)}i$ na presença do centro espalhador é escrita como uma soma da função de estado $h\chi_j\phi i$ (ente incidente) e um termo que representa o efeito do espalhamento.

Considerando o caso específico em que \hat{V} é um potencial local, escrito como:

$$h\chi^\theta_j \hat{V} j\chi^\theta i = V(x^\theta) \delta(x^\theta - x^\theta), \quad (2.76)$$

e aplicando a relação da completeza das coordenadas, temos:

$$\begin{aligned} h\chi^\theta_j \hat{V} j\psi^{(\prime)}i &= \int d^3x^\theta h\chi^\theta_j \hat{V} j\chi^\theta i h\chi^\theta j\psi^{(\prime)}i \\ &= \int d^3x^\theta V(x^\theta) \delta(x^\theta - x^\theta) h\chi^\theta j\psi^{(\prime)}i \\ &= V(x^\theta) h\chi^\theta j\psi^{(\prime)}i. \end{aligned} \quad (2.77)$$

Assim, a equação (2.75) se torna:

$$h\chi_j\psi^{(\prime)}i = h\chi_j\phi i - \frac{2m}{\hbar^2} \int d^3x^\theta \frac{e^{ik_jx^\theta}}{4\pi j\chi} \frac{e^{ix^\theta_j}}{x^\theta_j} V(x^\theta) h\chi^\theta j\psi^{(\prime)}i. \quad (2.78)$$

Nessa equação, χ está direcionado para o ponto de observação, sendo ele muito maior que a variável de integração x^θ ($j\chi \gg jx^\theta$), que é limitada pelo alcance do potencial $V(x^\theta)$ (Figura 1).

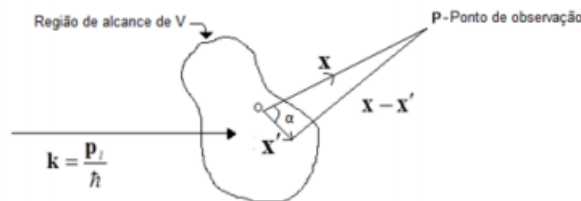


Figura 1: Representação esquemática do espalhamento por um potencial $V(x^\theta)$.

Reescrevendo os termos da equação (2.78) em outra notação, $r = jx_j$, $r^\theta = jx^\theta_j$ e sendo α o ângulo entre x e x^θ , o que nos dá $r = r^\theta$, temos que:

$$jx = x^\theta_j = r \hat{r} \cdot x^\theta, \quad (2.79)$$

onde $\hat{r} = \frac{x}{r}$. É usual também definir

$$k^\theta = k \hat{r} \quad (2.80)$$

com k^θ representando então o vetor de propagação para ondas que atingem o ponto de observação determinado por x .

Usando (2.79) e (2.80), tem-se que se r for grande:

$$e^{ikjx \cdot x^\theta_j} = e^{ik(r \hat{r} \cdot x^\theta)} = e^{ikr} e^{ik^\theta \cdot x^\theta}. \quad (2.81)$$

Por outro lado, é legítimo substituir $\frac{1}{jx \cdot x^\theta_j}$ por $\frac{1}{r}$ para r grande e podemos em lugar de ρ usar o vetor de onda $k = \frac{\rho}{r}$, o que nos dá:

$$hX_j k_i = \frac{e^{ik \cdot x}}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}}. \quad (2.82)$$

Levando esses resultados em (2.78), segue que:

$$\begin{aligned} hX_j \psi^{+i} \Big|_{r_i \rightarrow 1} &= hX_j k_i \frac{2m}{\hbar^2} \int d^3x^\theta \frac{e^{ikr}}{4\pi r} V(x^\theta) hX^\theta_j \psi^{+i} \\ hX_j \psi^{+i} \Big|_{r_i \rightarrow 1} &= hX_j k_i \frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} \frac{e^{ikr}}{r} \int d^3x^\theta e^{ik^\theta \cdot x^\theta} V(x^\theta) hX^\theta_j \psi^{+i} \\ hX_j \psi^{+i} &= \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \left[e^{ik \cdot x} + \frac{e^{ikr}}{r} f(k^\theta, k) \right]. \end{aligned} \quad (2.83)$$

O segundo membro dessa equação mostra a onda plana original na direção de propagação

k sendo a onda esférica emergente de amplitude $f(k^\theta, k)$, descrita por:

$$f(k^\theta, k) = \frac{1}{4\pi} (2\pi)^3 \frac{2m}{\hbar^2} \hbar k^\theta \hat{V} j\psi^+ i = 2\pi^2 T_{k^\theta, k}, \quad (2.84)$$

onde

$$T_{k^\theta, k} = \frac{2m}{\hbar^2} \hbar k^\theta \hat{V} j\psi^+ i.$$

são os elementos de matriz de transição.

Pode-se mostrar que $\hbar k^\theta j\psi^+ i$ corresponde a onda plana original na direção de propagação k mais uma onda esférica se aproximando do centro espalhador (*incoming*).

2.6 Espalhamento por um Alvo Molecular: Expansão em Estados Acoplados

A equação de Schrödinger independente do tempo, para um sistema composto por uma molécula com N elétrons, M núcleos e um elétron é dada por:

$$H j\Psi(x_1, x_2, \dots, x_n; x) i = E j\Psi(x_1, x_2, \dots, x_n; x) i, \quad (2.85)$$

em que E é a energia total do sistema, $j\Psi(x_1, x_2, \dots, x_n; x) i$ é a função de estado do sistema elétron-alvo; x_1, x_2, \dots, x_n representam coletivamente as coordenadas espaciais (\vec{r}_i) e de spin ($\vec{\xi}$) dos N elétrons da molécula; x representa as coordenadas espaciais (\vec{r}_e) e de spin do elétron incidente e H é o operador Hamiltoniano do sistema, dado por:

$$\hat{H} = \hat{H}_{mol} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_e}^2 + \sum_{i=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 j\vec{r}_e \vec{r}_i} - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 j\vec{r}_e \vec{R}_{Aj}}. \quad (2.86)$$

O primeiro termo representa o Hamiltoniano eletrônico molecular,

$$\hat{H}_{mol} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 j\vec{r}_i \vec{R}_{Aj}} \right) + \sum_{\substack{i,j \\ i>j}}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 j\vec{r}_i \vec{r}_j}, \quad (2.87)$$

o segundo termo da equação (2.86) representa o operador energia cinética do elétron incidente, os dois últimos termos compõem o potencial de interação entre o elétron incidente e o alvo molecular com N elétrons e M núcleos, cujas coordenadas espaciais estão representadas por R_A .

O problema de espalhamento por alvo molecular é de difícil solução. Uma possibilidade é utilizar a expansão em canais acoplados, com o intuito de reduzir o problema de espalhamento por um alvo molecular ao problema de um elétron espalhado por um potencial efetivo, descrito na seção anterior. Deste modo, a expansão para a solução da equação (2.85) pode ser escrita como:

$$j\Psi i = \sum_{n=0}^1 A f j\psi_n i \quad jF_n i g, \quad (2.88)$$

em que A é o operador antisimetrizador, $jF_n i$ é a função de onda associada ao elétron do espalhamento e $j\psi_n i$ é o vetor de estado que satisfaz a,

$$\hat{H}_{mol} j\psi_n i = \varepsilon_n j\psi_n i, \quad (2.89)$$

onde ε_n é a energia do alvo no estado n .

Substituindo a expansão (2.88) na equação (2.85), temos:

$$\sum_{n=0}^1 H[A f j\psi_n i \quad jF_n i g] = E \sum_{n=0}^1 A f j\psi_n i \quad jF_n i g, \quad (2.90)$$

substituindo nessa equação a expressão de H (eq.2.86) e multiplicando à esquerda por $h\psi_m j$, temos:

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^1 [h\psi_m j H_{mol} A f j\psi_n i \quad jF_n i g + h\psi_m j \left(\frac{\hbar^2}{2m_e} r_{re}^2 \right) A f j\psi_n i \quad jF_n i g + h\psi_m j V A f j\psi_n i \quad jF_n i g] \\ = E \sum_{n=0}^1 f h\psi_m j A j j\psi_n i \quad jF_n i g, \end{aligned} \quad (2.91)$$

em que V representa o potencial de interação (dois últimos termos da eq.2.86).

Integrando a expressão acima e com o uso de $E = \varepsilon_n + \frac{k_n^2}{2}$, chega-se a um conjunto de equações acopladas de 1-elétron, que em unidades atômicas é expresso por:

$$(r_{re}^2 + k_n^2)jF_n i = \sum_{m=0}^1 U_{nm}jF_m i \quad (2.92)$$

onde U_{nm} representa a matriz do potencial de interação reduzido, $U = 2V$:

$$\hat{U}_{nm}jF_m i = \langle \psi_m | V A j f | \psi_n \rangle jF_m i g. \quad (2.93)$$

As equações (2.92) são equivalentes à equação de Lippmann-Schwinger e, para um número ρ de canais, obtém-se o sistema com ρ equações acopladas, ou seja:

$$jF_n i = j\phi_n i + \sum_{m=0}^{p-1} G_n U_{nm} jF_m i, \quad (n = 0, 1, \dots, p-1) \quad (2.94)$$

onde G_n é a função de Green da partícula livre para o n -ésimo canal e $j\phi_n i$ é o correspondente vetor de estado da partícula livre.

Considerando o caso monocanal, em que $m = n = 0$, a equação (2.92) se reduz a:

$$(r_{re}^2 + k_0^2)jF_0 i = U_{00}jF_0 i, \quad (2.95)$$

com a ELS equivalente:

$$jF i = j\phi i + G_0 U jF i, \quad (2.96)$$

em que G_0 é a função de Green para a partícula livre para o caso monocanal e renomeou-se $jF_0 i$ como $jF i$, $j\phi_0 i$ por $j\phi i$ e U_{00} por U , que é o potencial de interação. Usualmente, utiliza-se o modelo de potencial composto por duas partes: uma denominada potencial estático, que descreve as interações eletrostáticas médias entre os elétrons do alvo e o elétron incidente, assim como a interação do elétron incidente e os núcleos do alvo; a segunda parte do potencial, denominada potencial de troca, surge devido a indistinguibilidade entre o elétron incidente e os elétrons do alvo. Esse modelo é denominado estático-troca (U_{SE}).

Porém, é usual incluir potenciais modelos de correlação e polarização para considerar a influência que o elétron incidente causa na molécula, de modo que o potencial de interação pode ser escrito da seguinte forma:

$$U_{int}(\vec{r}) = U_{SEP}(\vec{r}) \quad (2.97)$$

onde U_{SEP} é a parte do potencial com contribuições de estático-troca e de correlação-polarização.

As expressões para os potenciais estático-troca dependem do tipo de método em estrutura eletrônica utilizado para descrever o alvo. Neste trabalho, utilizaremos o potencial obtido das funções de onda Hartree-Fock utilizada na descrição do alvo e uma adaptação do mesmo usando DFT. No próximo capítulo os métodos de estrutura eletrônica utilizados neste trabalho serão apresentados junto com as expressões do potencial de interação.

2.7 Cálculo da Matriz de Transição

A matriz de transição, introduzida no final da seção 2.5, pode ser escrita como:

$$T_{k^0,k} = \hbar k^0 \int U j F \quad i, \quad (2.98)$$

em que U é o potencial reduzido e no caso de um espalhamento por um alvo molecular pode se utilizar o formalismo *two-potential* [53], que nos permite particionar o potencial em duas parcelas:

$$U = U_1 + U_2. \quad (2.99)$$

Dessa forma, a matriz de transição (2.98) pode ser reescrita como a soma de duas parcelas:

$$T_{k^0,k} = T_1 + T_2, \quad (2.100)$$

em que,

$$T_1 = \hbar k^0 \int U_1 j \phi i \quad (2.101)$$

e

$$T_2 = h\phi jU_2 jF \quad i, \quad (2.102)$$

onde a função total de espalhamento pode ser obtida utilizando a equação (2.96). Nas equações (2.101) e (2.102) ϕ é solução da equação de espalhamento dada por:

$$[r^2 + k^2 \quad U_1] \phi(\vec{r}) = 0. \quad (2.103)$$

Os potenciais U_1 e U_2 são escolhidos arbitrariamente, em nossos cálculos, como:

$$U_1 = U_{est} + U_{tro}^{loc} + U_{cp} \quad (2.104)$$

e

$$U_2 = U_{tro} \quad U_{tro}^{loc}, \quad (2.105)$$

onde na equação (2.104), U_{est} é o potencial estático reduzido, U_{tro}^{loc} é o potencial de troca local reduzido, e U_{cp} é o potencial de correlação-polarização reduzido, ao passo que, na equação (2.105), U_{tro} é o potencial de troca exata reduzido.

A equação (2.103) pode ser solucionada através de procedimentos numéricos, desde que U_1 seja composto por potenciais totalmente locais. Utiliza-se o método de Runge-Kutta para resolver a equação (2.103) e obter T_1 e ϕ , e a solução de T_2 é obtida a partir da equação de Lippmann-Schwinger (2.96) combinada com os Aproximantes de Padé [53, 54].

3 Cálculos em Estrutura Eletrônica Molecular

A área da física molecular obteve um significativo avanço teórico com o desenvolvimento da mecânica quântica, que se baseia, dentre outros aspectos, em estudar a estrutura microscópica de moléculas e sólidos. Por meio da Equação de Schrödinger, elaborada em meados de 1926, pelo físico austríaco que a intitulou (Prêmio Nobel em 1933), adviram inúmeras possibilidades para se perquirir cientificamente e com profundidade a estrutura eletrônica dos materiais. Essa equação fundamental na mecânica quântica, em junção com o desenvolvimento na área computacional, assentiu um avanço em física molecular a partir da segunda metade do século 20 [55].

Neste capítulo é feita uma descrição do problema molecular e uma apresentação dos aspectos básicos dos métodos teóricos Hartree-Fock Restrito (RHF) e Teoria do Funcional da Densidade (DFT), que serão utilizados, em conjunto com a solução da ELS, para se obter a seção de choque de fotoionização e o parâmetro de assimetria das moléculas de interesse.

3.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Um dos interesses da mecânica quântica molecular é encontrar soluções aproximadas da equação de Schrödinger independente do tempo, que é dada por:

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R})\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (3.1)$$

onde \hat{H} é o operador Hamiltoniano sem interação de spin, Ψ é a função de onda do sistema, $\vec{r} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ são as coordenadas dos elétrons, $\vec{R} = (\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M)$ são as coordenadas dos núcleos e E é a energia total do sistema. O Hamiltoniano da equação (3.1), em unidades atômicas é descrito como:

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N r_i^2 + \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} r_A^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{j\vec{r}_i \cdot \vec{r}_{jj}} + \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{j\vec{r}_i \cdot \vec{R}_{Aj}} + \frac{1}{2} \sum_{A \neq B}^M \frac{Z_A Z_B}{j\vec{R}_A \cdot \vec{R}_{Bj}}, \quad (3.2)$$

em que, o primeiro termo da direita da equação (3.2) corresponde à energia cinética dos elétrons, o segundo termo representa a energia cinética dos núcleos, o terceiro termo a repulsão elétron-elétron, o quarto termo a interação elétron-núcleo, e o último termo a interação entre os núcleos.

Devido ao elevado número de partículas envolvidas, pode ser inviável o cálculo computacional para este Hamiltoniano, o que torna necessário aproximações. Uma aproximação para esse tipo de problema foi proposta por Born e Oppenheimer [56, 57], que consiste em congelar o movimento nuclear. Esta aproximação, que é conhecida na literatura como Aproximação de Born-Oppenheimer, baseia-se no fato de que os núcleos e os elétrons se movem com velocidades bem diferentes, devido à grande diferença entre suas massas. Por esse motivo, pode-se considerar que os elétrons se movem em um campo de núcleos fixos. Como consequência, a energia cinética dos núcleos é desprezada e a energia potencial de repulsão núcleo-núcleo é considerada constante [28]. Portanto, adotando tal aproximação, é possível desacoplar o movimento eletrônico do movimento dos núcleos, o que permite reescrever a equação (3.1) em uma parte relacionada ao movimento eletrônico e outra ao movimento nuclear. Desta forma, para descrever o movimento eletrônico no campo eletrostático dos núcleos, devemos resolver equação de Schrödinger com o Hamiltoniano eletrônico dado por:

$$\hat{H}_{ele} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N r_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{j\vec{r}_i \cdot \vec{r}_{jj}} + \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{j\vec{r}_i \cdot \vec{R}_{Aj}}. \quad (3.3)$$

Ele depende diretamente das coordenadas dos elétrons \vec{r} , e parametricamente das coordenadas dos núcleos, \vec{R} . Sendo assim, podemos escrever a equação de Schrödinger como

$$H_e \psi_e(\vec{r}; \vec{R}) = \varepsilon_e \psi_e(\vec{r}; \vec{R}), \quad (3.4)$$

onde ε_e é a energia associada aos elétrons e ψ_e autoestado do Hamiltoniano eletrônico.

Dessa forma, a energia total do sistema é dada por

$$E_{total} = \varepsilon_e + \frac{1}{2} \sum_{A \neq B}^M \frac{Z_A Z_B}{j \vec{R}_A \vec{R}_B j}. \quad (3.5)$$

Abandonar o movimento dos núcleos diante do movimento dos elétrons tornou a equação de Schrödinger do sistema mais simples em relação a original, porém sua solução ainda não é trivial, permanecendo sem solução exata e sendo necessário fazer outras aproximações. Sendo assim, na literatura existem diversas teorias apropriadas para a descrição de sistemas de muitos corpos. Dentre essas teorias pode-se destacar o método Hartree-Fock e a Teoria do Funcional da Densidade (Density Functional Theory ou DFT).

3.2 Hartree-Fock

Ainda que a aproximação de Born-Oppenheimer simplifique a equação de Schrödinger, ela ainda continua sendo de difícil solução por se tratar de um sistema de muitos elétrons. Um dos métodos aproximados mais conhecidos para resolver um problema de muitos elétrons é o método de Hartree-Fock (HF) [28, 29, 58]. Esse método além de fornecer soluções aproximadas para átomos e moléculas, serve também como ponto de partida para aproximações mais precisas, que incluem efeitos da correlação eletrônica. A equação de Schrödinger, em unidades atômicas, para o movimento eletrônico é:

$$\left\{ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N r_i^{-2} \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right\} \psi_e(\vec{r}; \vec{R}) = \varepsilon \psi_e(\vec{r}; \vec{R}). \quad (3.6)$$

A presença da energia potencial de repulsão elétron-elétron é a principal complicação para cálculos de estrutura eletrônica pois não permite separar a equação de N elétrons em equações de 1-elétron. No entanto, como primeira aproximação para resolver a equação analiticamente, pode-se considerar que a função de onda de N-elétrons pode ser descrita a partir de um produto de N funções de 1-elétron, denominadas de funções spin-orbitais, φ_i . Essa aproximação é denominada de produto de Hartree, e é representada matematicamente por:

$$\psi = \varphi_1(1)\varphi_2(2)\varphi_3(3)\dots\varphi_n(n), \quad (3.7)$$

sendo cada spin-orbital definido como o produto de uma função orbital ϕ_i por uma função

de spin (α ou β):

$$\varphi_i = \begin{cases} \phi_i\alpha(1) \\ \phi_i\beta(2) \end{cases} . \quad (3.8)$$

Se nenhuma restrição for feita aos orbitais moleculares, o método é denominado Hartree-Fock não Restrito (UHF) e geralmente é conveniente para sistemas de camada aberta. Por outro lado, se houver a restrição de que cada orbital espacial seja associado a dois elétrons um com spin α e outro com spin β , neste caso o método é chamado Hartree-Fock Restrito (RHF), geralmente usado para sistemas de camada fechada [29]. Foi esse último método que empregamos neste trabalho.

A função de onda descrita pela equação (3.7) possui erros conceituais. Como se trata de sistemas fermiônicos, as funções de onda devem ser antissimétricas perante a troca de coordenadas de dois elétrons para não violar o princípio da exclusão de Pauli. Uma forma prática de se construir uma função de onda antissimétrica é por meio de um determinante de Slater [31, 56]. Para um sistema de n elétrons representado por n spin-orbitais a função de onda poderá ser escrita como:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) & \dots & \varphi_1(n) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) & \dots & \varphi_2(n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_n(1) & \varphi_n(2) & \dots & \varphi_n(n) \end{vmatrix}, \quad (3.9)$$

onde os φ são os spin-orbitais e $1/(N!)^{\frac{1}{2}}$ é uma constante de normalização da função ψ .

Para obter os spin-orbitais moleculares que compõem o determinante de Slater, utiliza-se o método variacional, ou seja, a função de onda exata será aquela que conduzirá a um mínimo do funcional da energia (valor médio do operador Hamiltoniano), dado por:

$$E[\varphi] = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}. \quad (3.10)$$

Substituindo a equação (3.9) na equação (3.10) chegamos na equação:

$$E[\varphi] = \sum_a h\varphi_a | h | \varphi_a \rangle + \frac{1}{2} \left(\sum_{a,b} h\varphi_a \varphi_b | \varphi_a \varphi_b \rangle + h\varphi_a \varphi_b | \varphi_b \varphi_a \rangle \right) \quad (3.11)$$

onde

$$h(i) = -\frac{1}{2} r_i^{-2} - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (3.12)$$

é o Hamiltoniano do i -ésimo elétron. Fazendo $\delta E = 0$ e mantendo a condição de ortonormalidade

$$h\varphi_a | \varphi_b \rangle = \delta_{ab}, \quad (3.13)$$

temos um conjunto de equações conhecidas como equações de Hartree-Fock:

$$F(i)\varphi_a(i) = \varepsilon_a \varphi_a(i), \quad (3.14)$$

com

$$F(i) = h(i) + \sum_b [J_b(i) - K_b(i)], \quad i = 1, 2, 3, \dots \quad (3.15)$$

que é o operador de Fock. Na equação (3.15), J_b é o operador de Coulomb e K_b operador de Troca, e são expressos, respectivamente, por:

$$J_b(i)\varphi_a(i) = \left\langle \varphi_b(j) | \frac{1}{r_{ij}} | \varphi_b(j) \right\rangle \varphi_a(i) \quad (3.16)$$

e

$$K_b(i)\varphi_a(i) = \left\langle \varphi_b(j) | \frac{1}{r_{ij}} | \varphi_a(j) \right\rangle \varphi_b(i). \quad (3.17)$$

O que torna o método HF viável é que ele equivale a resolver o problema de N elétrons, resolvendo N problemas de um elétron. Como o operador de Fock depende das funções de

onda que precisam ser determinadas, a equação (3.14) é resolvida de forma autoconsistente (SCF-Self Consistent Field) [28], ou seja, fornece-se uma forma inicial para as funções de onda, que são usadas para construir o operador de Fock, resolve-se a equação (3.14), determinando novos conjuntos φ_i e as energias orbitais ε . Com os φ_i assim determinados procede-se à construção de um novo operador de Fock e obtêm-se novos conjuntos φ_i e ε_i ; esse processo iterativo é repetido até que, dentro da aproximação desejada, se obtenha uma convergência nas soluções.

A equação de HF pode ser resolvida numericamente para sistemas atômicos ou moleculares com poucos elétrons, porém para sistemas maiores este tipo de solução não é viável. Uma alternativa é expandir a parte espacial dos spin-orbitais moleculares em termos de um conjunto de funções de base conhecidas $f\zeta_\nu(i)g$,

$$\phi_a = \sum_{\nu} C_{a\nu}\zeta_{\nu}. \quad (3.18)$$

O método variacional é aplicado aos parâmetros lineares $C_{a\nu}$, o que nos leva a equação matricial de Hartree-Fock-Roothaan (HFR) [30, 59]:

$$FC = SC\varepsilon, \quad (3.19)$$

em que ε é uma matriz diagonal que contém as energias orbitais, F é a matriz de Fock, C é a matriz dos coeficientes e S é a matriz de superposição. Os elementos F e S são dados por:

$$F_{\mu\nu} = h\zeta_{\mu}(i)jF(i)j\zeta_{\nu}(i)l, \quad (3.20)$$

$$S_{\mu\nu} = h\zeta_{\mu}(i)j\zeta_{\nu}(i)l. \quad (3.21)$$

No método HF cada elétron se move sob influência de um campo médio produzido por todos os elétrons. Porém, os detalhes das interações particulares entre cada par de

elétrons ficam perdidos. Isso implica em uma discrepância entre a energia exata do sistema e a obtida pelo limite do método HF, E_{HF} . É habitual se definir essa discrepância como energia de correlação [60]:

$$E_{corr} = E_{exata} - E_{HF}. \quad (3.22)$$

Buscando formas de recuperar a energia de correlação, faz-se necessário o uso de outros métodos aproximativos. Uma alternativa ao método HF é a Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Um motivo principal para a grande utilização dessa teoria é que além de levar em conta a energia de correlação eletrônica, ela também pode ser menos exigente computacionalmente, quando comparada a outros métodos que se propõem a incluir a energia de correlação eletrônica, como Interação de Configurações (CI) [61] ou métodos perturbativos de Møller-Plesset [62].

3.2.1 Potencial de Interação com Funções Hartree-Fock

Na aproximação de Hartree-Fock o potencial de interação, 2.93, é separado em duas partes, potencial estático (V_{est}) e potencial de troca (V_{tro}), dados por:

$$V_{est}^{HF}(\vec{r})F(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n \left(2 \int \frac{\phi_i(\vec{r}^{\vec{0}})\phi_i(\vec{r}^{\vec{0}})}{j\vec{r} \quad \vec{r}^{\vec{0}}j} d\vec{r}^{\vec{0}} + \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{j\vec{r} \quad \vec{R}_{Aj}} \right) F(\vec{r}) \quad (3.23)$$

e

$$V_{tro}^{HF}(\vec{r})F(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n \left(2 \int \frac{\phi_i(\vec{r}^{\vec{0}})F(\vec{r}^{\vec{0}})}{j\vec{r} \quad \vec{r}^{\vec{0}}j} d\vec{r}^{\vec{0}} \right) \phi_i(\vec{r}), \quad (3.24)$$

com $\phi_i(\vec{r}^{\vec{0}})$ representando os orbitais moleculares obtidos com o método Hartree-Fock e $F(\vec{r})$ a função de estado do fotoelétron ejetado, que será determinada resolvendo a equação de LS.

3.3 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade ou DFT¹, tem sido usada de forma ampla no estudo das propriedades eletrônicas (particularmente o estado fundamental) de sistemas contendo muitos elétrons, especificamente átomos, moléculas e sólidos. Com esta teoria, as propriedades de um sistema conseguem ser estudadas utilizando funcionais apropriados da densidade eletrônica.

A propriedade na qual se baseia a DFT é a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ [63], que descreve a distribuição de carga em uma molécula, sólido ou em outros sistemas físicos. Assim, uma maneira de resolver o problema de muitos elétrons interagentes é tomar como variável básica do problema não a função de onda de muitos elétrons, mas a densidade eletrônica do sistema. Este método fundamenta-se na existência de um funcional, a energia total, que pode ser escrito como

$$E[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + \int \nu(r)\rho(r)dr + E_{xc}[\rho], \quad (3.25)$$

onde o primeiro termo é a energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes, o segundo é o termo de Hartree, o terceiro é o termo que envolve o potencial externo $\nu(r)$, e o termo $E_{xc}[\rho]$ contém a energia de troca e a energia de correlação de um sistema interagente com densidade $\rho(r)$. Uma das questões do método é que a fórmula funcional exata para $E_{xc}[\rho]$ não é conhecida.

Na tentativa de resolver esse problema, Kohn e Sham [64], em 1965, foram os primeiros a apresentar uma estratégia para o cálculo de estrutura eletrônica de sistemas envolvendo muitas partículas com o uso de $E[\rho]$. O formalismo de Kohn-Sham deve seu sucesso ao fato de que ele não trabalha exclusivamente em termos da densidade eletrônica, mas também usa um tipo especial de função de onda de um elétron, conhecida como orbital de Kohn-Sham. Desta forma, o problema de encontrar a energia do estado fundamental é resolvido através do método variacional. A densidade deve satisfazer o princípio estacionário ($\delta E_\nu[\rho] = 0$), sujeita à restrição:

$$\int \rho_s(r)dr = N, \quad (3.26)$$

¹Do inglês Density Functional Theory.

obtendo, assim, um conjunto de equações denominadas equações de Kohn e Sham (KS),

$$\left(\frac{1}{2}r^2 + \nu_{s,0}(r) \right) \phi_i = \varepsilon_i \phi_i, \quad (3.27)$$

onde ϕ_i são as autofunções de uma partícula, ε_i são os autovalores de Kohn e Sham, e $\nu_{s,0}(r)$ é o potencial efetivo dado por:

$$\nu_{s,0}(r) = \nu_0(r) + \int \frac{\rho(r^\theta)}{j r^\theta} dr^\theta + \nu_{xc}, \quad (3.28)$$

no qual ν_{xc} é o potencial de troca-correlação e está relacionado com o funcional de energia de troca-correlação (E_{xc}) por:

$$\nu_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(r)}. \quad (3.29)$$

Como não se conhece a forma analítica exata de E_{xc} é necessário usar aproximações. Usualmente os funcionais de troca e correlação são classificados em três gerações: Aproximação da Densidade Local - LDA² [64], Aproximação do Gradiente Generalizado - GGA³ [65,66] e aproximação não local (híbridos DFT, meta-GGA e etc.) que utiliza uma parte do termo de troca do método Hartree-Fock com os funcionais de troca e correlação de gradiente generalizado. Neste trabalho, utilizamos o funcional híbrido B3LYP [63,67,68], que tem obtido sucesso em cálculos para propriedades eletrônicas, como potencial de ionização, estados eletrônicos e gaps de energia. Esse funcional possui termos de troca desenvolvido por Beck e o termo de correlação desenvolvido por Lee, Yang e Parr, e três parâmetros que otimizam a sua performance.

Assim como o método Hartree-Fock, as equações de Kohn-Shan são resolvidas de maneira autoconsistente. A grande vantagem de se aplicar a DFT em relação aos métodos baseados em função de onda, como nos métodos pós-HF, é que podemos reduzir um problema de $3N$ variáveis em um problema de apenas três variáveis. Com isso, há um ganho em velocidade de processamento computacional.

²Do inglês Local Density Approximation.

³Do inglês Generalized Gradient Approximation.

3.3.1 Potencial de Interação com DFT

O potencial de interação obtido com o método DFT foi determinado substituindo os orbitais de HF pelos orbitais de Kohn-Sham nas expressões 3.23 e 3.24:

$$V_{est}^{DFT}(\vec{r})F(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n \left(2 \int \frac{\phi_i(\vec{r}^{\vec{\theta}})\phi_i(\vec{r}^{\vec{\theta}})}{j_{\vec{r}} r^{\vec{\theta}j}} d\vec{r}^{\vec{\theta}} + \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{j_{\vec{r}} R_{Aj}} \right) F(\vec{r}) \quad (3.30)$$

e

$$V_{tro}^{DFT}(\vec{r})F(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n \left(2 \int \frac{\phi_i(\vec{r}^{\vec{\theta}})F(\vec{r}^{\vec{\theta}})}{j_{\vec{r}} r^{\vec{\theta}j}} d\vec{r}^{\vec{\theta}} \right) \phi_i(\vec{r}), \quad (3.31)$$

onde $\phi_i(\vec{r}^{\vec{\theta}})$ são os orbitais de KS.

3.4 Funções de Base

O uso de conjunto de funções de base é uma aproximação comum em essencialmente todos os métodos *ab initio*. Nesta seção será descrito, de forma breve, alguns aspectos relativos aos conjuntos de funções de base. As funções de onda que descrevem orbitais atômicos e moleculares podem ser construídas a partir da combinação linear de funções linearmente independentes, denominadas conjunto de base.

A escolha de um conjunto de funções de base adequado é de extrema importância para a precisão dos cálculos de propriedades físicas e químicas de sistemas atômicos e moleculares. Há dois tipos de funções de bases comumente usadas em cálculos de estrutura eletrônica: funções tipo Slater - STO ⁴ inspirada nos orbitais hidrogenóides e funções tipo Gaussiana -GTF⁵, mas em princípio pode-se usar qualquer tipo de funções de base.

Em cálculos de estruturas eletrônica moleculares torna-se inviável o uso de STO ($e^{-\zeta r}$) devido às dificuldades dos cálculos, principalmente na solução de integrais multieletrônicas cujo cálculo numérico tem um alto custo computacional e não há soluções analíticas disponíveis para os cálculos das integrais de três e quatro centros. Para contornar esse problema pode-se usar funções do tipo gaussiana, pois as GTF (e^{-x^2}) possuem uma propriedade que simplifica muito os cálculos moleculares: o produto de duas funções gaussianas é outra gaussiana. Embora sejam convenientes do ponto de vista computacional, as GTF têm

⁴Do inglês Slater Type Orbital.

⁵Do inglês Gaussian Type Function

características específicas que diminuem a sua utilidade como funções de base, uma delas é a forma da porção radial do orbital.

A fim de combinar as melhores características das funções STF (forma radial adequada, conseqüentemente melhor descrição) e GTF (eficiência computacional), os cálculos de campo autoconsistente - SCF utilizam uma combinação linear de GTF como funções de base para reproduzir o mais fielmente possível uma STF. Desta forma, tem-se:

$$\chi_j = \sum_j d_{ij} g_i, \quad (3.32)$$

onde as funções g são Gaussianas normalizadas e centradas no mesmo átomo; d são os coeficientes da combinação linear escolhidos de modo a ajustar a curva do somatório das funções de base para garantir a melhor semelhança destas com as STF. As funções χ são denominadas funções Gaussianas contraídas (CGTFs - Contracted GTF) e as funções g são chamadas funções Gaussianas primitivas.

Os conjuntos de funções de base podem ser classificados quanto ao seu tamanho. Uma base é denominada como mínima quando o orbital atômico é descrito apenas por uma única função. Já uma base com duas funções, é denominada Dupla Zeta, (*Double Zeta* - *DZ*, o termo zeta vem do fato dos expoentes das funções de base STF serem sempre denotados pela letra grega ζ), e uma base com três funções é denominada Tripla Zeta (*Triple Zeta* - *TZ*), e assim sucessivamente.

Geralmente, os orbitais atômicos das camadas mais internas contribuem pouco para as propriedades físicas e químicas associados às ligações químicas, de modo que não há um ganho real em descrever os orbitais de caroço com mais de um conjunto contraído. Porém, os orbitais de valência que participam das ligações químicas necessitam de uma melhor descrição. Assim, usualmente eles são descritos com dois, três, ou mais conjuntos de funções. Nesse caso, as funções são denominadas duplo-zeta de valência, triplo-zeta de valência, etc. Tem-se ainda a possibilidade de incluir nas funções de base, funções de polarização e as funções difusas. As funções de polarização ajudam a descrever a deformação que surgem nos orbitais mais externos, que participam de ligações químicas. Por outro lado, o uso de funções difusas são importantes sempre que elétrons estão fracamente ligados ou em propriedades que necessitam de uma melhor descrição da parte mais externa dos orbitais de valência, como polarizabilidade. É importante ressaltar que existe uma variedade enorme de conjuntos de funções de base disponíveis na literatura [28, 69, 70].

Neste trabalho, usamos a base aug-cc-pVTZ, que é uma base Tripla Zeta de Valência polarizada (*Valence Triple Zeta plus Polarization functions - pVTZ*), aumentada (*Augmented-aug*) com funções difusas, calculada a partir de métodos que incluem a correlação eletrônica (*cc - correlation consistent*) [70, 71].

4 Resultados

Neste capítulo apresentamos nossos resultados para a seção de choque e para o parâmetro de assimetria no estudo do processo de fotoionização das moléculas Pirrol e Furano. O passo inicial para o cálculo da seção de choque de fotoionização das moléculas em estudo foi determinar as funções de estado que descrevem o alvo molecular e sua energia total. Empregamos para isso os métodos Hartree-Fock e DFT com o funcional de troca-correlação B3LYP e com uso da função de base aug-cc-pVTZ [70, 71]. O programa computacional utilizado nessa fase inicial foi o Gaussian 03 [72]. Após a obtenção da função de onda que descreve a molécula, resolvemos a ELS com o auxílio dos Aproximantes de Padé e logo após determinamos a seções de choque colisionais e o parâmetros de assimetria. O pacote computacional utilizado nesta fase foi o ePolyScat-E [73].

Com o objetivo de aumentar a acurácia dos resultados é possível na teoria de espalhamento a inclusão de potenciais modelo ao potencial de interação, com o objetivo de considerar efeitos que não são levados em consideração de forma completa pelo método HF como a correlação eletrônica e a polarização da nuvem eletrônica das moléculas alvo. É possível encontrar na literatura diversas estratégias e modelos para inclui sugestões de potenciais de correlação -polarização, dentre os quais citaremos na próxima seção o que foi utilizado neste trabalho.

4.1 Potencial de Correlação - Polarização

A descrição do processo de espalhamento do fotoelétron via método Hartree-Fock nos leva a um potencial de interação dividido em duas partes, a parte estática que representa a interação coulombiana média entre o elétron ejetado e os demais elétrons da molécula e a parte de troca, que surge devido indistinguibilidade dos elétrons e à antissimetria da função de onda eletrônica [29, 74]. Contudo, efeitos de muitos corpos, como correlação eletrônica e polarização da molécula são importantes para uma correta descrição do processo de fotoionização, tendo em vista os efeitos da correlação eletrônica existente entre o elétron

ejetado e os demais elétrons da molécula e os efeitos perturbativos do elétron ejetado sobre a nuvem eletrônica da molécula ionizada (polarização da nuvem eletrônica). Como no pacote computacional *epolyScat-E* utiliza um único determinante de Slater para descrever a estrutura eletrônica da molécula alvo e sua interação com o elétron ejetado, utiliza-se de forma *ad hoc* potenciais modelo de correlação-polarização para incluir tais efeitos. Neste trabalho o potencial modelo utilizado foi o de Perdew e Zunger (PZ) [26]. Esse potencial é dividido em dois termos, um de curto alcance e outro de longo alcance. A parte de correlação (curto alcance) é dada por:

$$V_{co}(r) = \begin{cases} 0,3111 \ln r_s & 0,0584 + 0,00133r_s \ln r_s & 0,0084r_s & , r_s < 1 \\ \frac{\gamma(1 + \frac{7}{6}\beta_1 r_s^{\frac{1}{2}} + \frac{4}{3}\beta_2 r_s)}{1 + \beta_1 r_s^{\frac{1}{2}} + \beta_2 r_s^2} & & & , r_s \geq 1 \end{cases} \quad (4.1)$$

onde $\gamma = 0,1423$, $\beta_1 = 1,0529$, $\beta_2 = 0,3334$ e $r_s = [3/4\pi\rho(r)]^{\frac{1}{3}}$, em que $\rho(r)$ é a densidade de carga molecular. Por sua vez, o potencial de polarização (longo alcance) é dado por:

$$V_{pol}(r) = \frac{1}{2} \frac{\alpha_0}{r^4}, \quad (4.2)$$

onde α_0 é a polarizabilidade do íon molecular.

Desta forma, o potencial de correlação-polarização V_{cp} é a composição de V_{co} para regiões internas e V_{pol} para regiões externas [27]. Os pontos de transição entre estes dois potenciais são definidos como o primeiro ponto de cruzamento das funções radiais de cada um dos potenciais, para cada componente da expansão em ondas parciais de ambos V_{cp} e V_{pol} . Ou seja:

$$V_{co-pol} = \begin{cases} V_{co}, & \text{para } r < r_c \\ V_{pol}, & \text{para } r \geq r_c \end{cases} \quad (4.3)$$

em que r_c é o primeiro ponto da coordenada radial onde os termos de correlação e polarização se cruzam.

4.2 Moléculas Alvo

Do vasto grupo de estruturas que os compostos orgânicos adotam, muitos contêm anéis como um de seus componentes. Esses compostos podem ser classificados como heterocíclicos quando o anel contém pelo menos um heteroátomo ou seja, um átomo diferente do carbono como, por exemplo, N, S, P, Se, O, etc. Os compostos heterocíclicos constituem mais da metade de todos os compostos orgânicos conhecidos, incluindo muitas classes de produtos naturais, e são bastante relatados na literatura em vista de seus interessantes aspectos estruturais e funcionais, os quais possibilitam diversas aplicações em áreas biológicas e tecnológicas [75–77].

Nos últimos anos, uma extensa e sistemática investigação foi dedicada ao estudo teórico e experimental de processos associados à excitação eletrônica e ionização de biomoléculas induzidas por fótons de alta energia [78,79]. Em busca de entender a fotoestabilidade das moléculas Pirrol e Furano realizamos um estudo teórico para determinar a seção de choque de fotoionização e o parâmetro de assimetria destas moléculas. De modo geral, as moléculas em estudo apresentam uma estrutura geométrica planar pertencentes ao grupo de simetria C_{2v} cujos orbitais moleculares apresentam as seguintes representações irredutíveis: a_1 , a_2 , b_1 e b_2 [80].

Na sequência serão apresentados nossos resultados para as moléculas em estudo juntamente com os dados experimentais [13] determinados pelo nosso grupo de pesquisa, o LEMFF (Laboratório de Espectroscopia Molecular e Filmes Finos) e outros resultados encontrados na literatura. Inicialmente apresentaremos os aspectos gerais de cada molécula, em seguida exporemos os resultados dos testes de convergência e logo após apresentaremos os resultados para as seções de choque e o parâmetro de assimetria.

4.3 Molécula de Pirrol

O pirrol é um molécula heterocíclica nitrogenada (C_4H_5N), com um anel formado de cinco membros, possui cinco orbitais ρ e seis elétrons π que contribuem para sua aromaticidade. Cada carbono no Pirrol contribui com um orbital ρ e um elétron π e o nitrogênio contribui com dois elétrons π . Os átomos do anel apresentam hibridização sp^2 [35]. A fórmula estrutural dessa molécula, gerada no programa gráfico MacMolPlt [81], está apresentada na figura 2, e os treze orbitais de valência com suas respectivas energias de ionização calculadas pelos dois métodos de estrutura eletrônica apresentados no capítulo

anterior, estão descritos na tabela 1, juntamente com os dados experimentais [82].

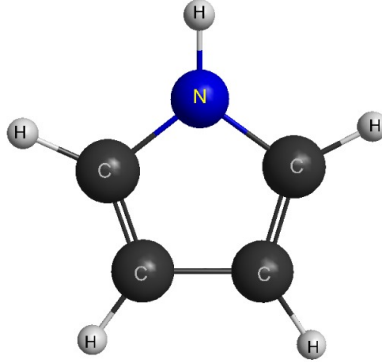


Figura 2: Fórmula estrutural da molécula do Pirrol.

Tabela 1: Potencial de Ionização (IP) dos 13 orbitais de valência do Pirrol.

Orbitais	1a ₂	2b ₁	9a ₁	6b ₂	1b ₁	5b ₂	8a ₁	7a ₁	4b ₂	6a ₁	3b ₂	5a ₁	4a ₁
IP _{HF} (eV)	8,2	9,4	14,3	15,0	15,5	15,9	16,2	20,2	20,9	21,7	26,7	28,4	35,2
IP _{DFT} (eV)	6,0	6,8	10,2	10,8	11,2	11,6	11,8	15,0	15,5	16,2	19,7	21,2	26,7
IP (eV)	8,2	9,2	12,8	12,9	13,5	14,3	14,8	17,4	18,0	18,8	22,3	23,8	29,5

Investigações envolvendo a molécula do Pirrol têm sido realizadas de maneira extensiva por meio de vários métodos teóricos [83–86] e técnicas experimentais [87–89] em diversas faixas de energia. Neste trabalho foi feito um estudo teórico da seção de choque de fotoionização na faixa de energia de 8,2 a 50 eV, com passos de 0,25 eV, bem como uma comparação com trabalhos teóricos e experimentais encontrados na literatura. A seguir, apresentaremos os resultados teóricos das seções de choque de fotoionização do Pirrol com e sem polarização.

4.3.1 Teste de Convergência

No pacote computacional *epolyScat-E* devido à utilização de método numérico e da expansão em ondas parciais para a obtenção da solução de espalhamento é preciso realizar vários testes visando definir alguns parâmetros, tais como máximo r na grade numérica e os máximos valores de $l^\theta s$ para a expansão em ondas parciais para as funções de onda, potenciais de interação e grandezas dinâmicas de espalhamento que auxiliam no processo de

convergência e, conseqüentemente, na determinação da seção de choque de fotoionização. Esses testes foram realizados utilizando o método Hartree-Fock (base aug-cc-pVTZ) para a descrição do alvo, sem inclusão do termo de polarização. As seções de choque foram calculadas para o orbital $1a_2$.

Os parâmetros testados foram o R_{\max} , número real que especifica o valor máximo r em Å na grade numérica radial para a função de onda de espalhamento e potenciais de interação, L_{\max} , número inteiro único que é o máximo l a ser usado para as funções de onda, $L_{\max K}$, número inteiro que determina o valor máximo l para expansão da matriz K de espalhamento e o $L_{\max A}$, número inteiro que especifica o truncamento da expansão da onda parcial para r da função de onda radial. Em todos os testes envolvendo esses parâmetros, foram calculadas as seções de choque de fotoionização com o operador de dipolo de comprimento, velocidade e mista, cuja unidade de medida escolhida é o megabarn ($\text{Mb} = 10^{-22} \text{m}^2$), para três valores de energias, isto é, 8,36 eV, 14,21 eV e 20,21 eV.

Inicialmente, o primeiro parâmetro a ser variado foi o R_{\max} , num intervalo entre 5 e 15 Å, com passos de 2,5 Å, conforme é apresentado na tabela 2. Analisando esta tabela, nota-se que o valor da seção de choque não sofreu tantas variações. Assim, levando em consideração o tempo computacional, adotamos o valor de $R_{\max} = 10$ Å.

Tabela 2: Cálculo para $R_{\max} = 5, 0; 7, 5; 10, 0; 12, 5$ e $15, 0$ Å.

R (Å)	Energia (eV)	σ_L (Mb)	σ_{MIX} (Mb)	σ_V (Mb)	Tempo (s)
5	8,36	26,68	22,45	19,06	3854,05
	14,21	13,53	12,16	10,96	
	20,21	5,34	4,88	4,50	
7,5	8,36	25,82	22,09	18,97	4879,35
	14,21	13,65	12,19	10,95	
	20,21	5,82	5,13	4,54	
10	8,36	25,73	22,03	18,95	6278,00
	14,21	13,66	12,19	10,95	
	20,21	5,84	5,14	4,54	
12,5	8,36	25,73	22,03	18,95	7573,10
	14,21	13,66	12,19	10,95	
	20,21	5,84	5,14	4,54	
15	8,36	25,73	22,03	18,95	8329,64
	14,21	13,65	12,19	10,95	
	20,21	5,84	5,14	4,54	

Depois de definido o parâmetro $R_{\max} = 10 \text{ \AA}$, foram feitos testes para calcular o L_{\max} e o $L_{\max l}$, no qual $L_{\max l}$ é utilizado como $2 \cdot L_{\max}$. O parâmetro L_{\max} é utilizado para a expansão das funções de onda molecular e do contínuo. Para este cálculo fizemos quatro testes, em que o primeiro valor de L_{\max} compreende o intervalo entre 15 e 30, com passos de 5, como pode ser visto na tabela 3. Analisando a tabela é possível observar que a seção de choque de fotoionização se mostra mais estável para energias mais altas, com pouca alteração no tempo computacional, comparando com outros valores. Sendo assim, escolhemos como melhor parâmetro para os nossos cálculos o $L_{\max} = 30$ e, conseqüentemente, $L_{\max l} = 60$.

Tabela 3: Cálculo para $L_{\max} = 15, 20, 25$ e 30 .

L_{\max}	Energia (eV)	σ_L (Mb)	σ_{MIX} (Mb)	σ_V (Mb)	Tempo (s)
15	8,36	27,14	23,01	19,59	1362,26
	14,21	13,86	12,30	11,01	
	20,21	5,91	5,12	4,48	
20	8,36	26,18	22,34	19,15	3205,11
	14,21	13,71	12,23	10,97	
	20,21	5,84	5,11	4,51	
25	8,36	25,73	22,03	18,95	8416,34
	14,21	13,65	12,19	10,95	
	20,21	5,84	5,14	4,54	
30	8,36	25,47	21,85	18,83	13767,76
	14,21	13,63	12,18	10,95	
	20,21	5,85	5,16	4,57	

Em seguida, calculamos o $L_{\max K}$, que é o máximo valor de L utilizado na expansão de ondas parciais da matrix K . Para esse parâmetro fizemos três testes no intervalo entre 10 e 20, com passos de 5 e mantemos os outros parâmetros fixos. Estes resultados são apresentados na tabela 4. É possível notar que não houve alteração nas seções de choque na faixa de energia analisada. Assim, optamos pelo $L_{\max K} = 10$, por apresentar o menor tempo computacional. O último teste foi para $L_{\max A}$ variando entre 15 e 25 e os valores podem ser vistos na tabela 5. Também não houve alteração significativa na seção de choque e, portanto, escolhemos o $L_{\max A} = 15$ por apresentar o menor tempo computacional.

Portanto, para determinar a seção de choque de fotoionização do Pirrol, usamos os seguintes parâmetros: $R_{\max} = 10$, $L_{\max} = 30$, $L_{\max l} = 60$, $L_{\max K} = 10$ e $L_{\max A} = 15$.

Tabela 4: Cálculo para $L_{\max K} = 10, 15$ e 20 .

$L_{\max K}$	Energia (eV)	σ_L (Mb)	σ_{MIX} (Mb)	σ_V (Mb)	Tempo (s)
10	8,36	25,50	21,88	18,86	24176,19
	14,21	13,63	12,18	10,95	
	20,21	5,85	5,16	4,57	
15	8,36	25,50	21,88	18,86	17105,42
	14,21	13,63	12,18	10,95	
	20,21	5,85	5,16	4,57	
20	8,36	25,50	21,88	18,86	17684,47
	14,21	13,63	12,18	10,95	
	20,21	5,85	5,16	4,57	

Tabela 5: Cálculo para $L_{\max A} = 15, 20$ e 25 .

$L_{\max A}$	Energia (eV)	σ_L (Mb)	σ_{MIX} (Mb)	σ_V (Mb)	Tempo (s)
15	8,36	25,48	21,86	18,84	3898,82
	14,21	13,63	12,18	10,95	
	20,21	5,85	5,16	4,57	
20	8,36	25,48	21,86	18,84	7259,87
	14,21	13,63	12,18	10,95	
	20,21	5,85	5,16	4,57	
25	8,36	25,48	21,86	18,84	9319,81
	14,21	13,63	12,18	10,95	
	20,21	5,85	5,16	4,57	

4.3.2 Comparação das Seções de Choque de Fotoionização Obtidas com os Métodos HF e DFT

Em busca de novos métodos para aprimorar a acurácia das seções de choque de fotoionização calculadas, foi feito um estudo preliminar utilizando a DFT como alternativa ao método HF, pois no DFT leva-se em conta a energia de correlação eletrônica da molécula alvo. Salientamos que no presente estudo não estamos considerando, na descrição do problema de espalhamento, uma formulação DFT. O procedimento que adotamos é considerar os orbitais moleculares, soluções da equação de Kohn-Sham, no lugar dos orbitais HF, no cálculo do elétron ejetado e nas integrais envolvidas para obter a seção de choque de fotoionização.

Com o intuito de comparar o desempenho da DFT com o método HF, Figuras 3 e 4, fazemos as comparações entre as curvas teóricas de comprimento e velocidade, sem e com polarização. Na Figura 3 temos as seções de choque de fotoionização na forma de comprimento e na figura 4, as seções de choque de fotoionização na forma de velocidade. Nota-se que em ambos os gráficos a mudança de método não afetou de maneira significativa os resultados, ou seja, não houve um aprimoramento dos resultados com o uso da DFT. Uma mudança mais sensível foi nos resultados para a forma de velocidade, onde os valores obtidos com a DFT são um pouco mais baixos que os valores obtidos empregando os orbitais HF, principalmente em torno da ressonância localizada em torno de 15 eV (cálculo com polarização) e 17 eV (cálculo sem polarização).

Considerando que os resultados na forma comprimento e velocidade, no limite do cálculo exato, deveriam concordar, observamos nas duas figuras que os resultados HF para as duas formas ficam mais próximos do que os resultados DFT. Isso nos leva a considerar que a metodologia aqui considerada para introduzir a correlação na descrição da molécula alvo não trouxe ganhos.

É importante ressaltar que os cálculos realizados com o método DFT foram feitos substituindo os orbitais de HF diretamente pelos orbitais de Kohn-Sham na atual implementação do ePolyScat-E, ou seja, a descrição completa do processo de fotoionização a partir da representação do DFT para a molécula não foi feita. De certa forma, adaptamos as expressões obtidas com orbitais obtidos no nível HF, uma vez que não desenvolvemos a expressão do potencial de interação com função de onda no nível do DFT. Ou seja, ainda permanece aberta a possibilidade de introduzir uma formulação DFT mais profunda para tratar problemas de fotoionização, que eventualmente poderá trazer algum impacto efetivo em estudos desta natureza.

Tendo em vista que as curvas das seções de choque de fotoionização obtidas com o uso dos métodos DFT e HF foram similares, a partir de agora seguiremos as nossas análises apenas com o método HF, devido a implementação do ePolyScat-E ser feita para o nível HF e também devido ao menor custo computacional para a obtenção da função de onda molecular.

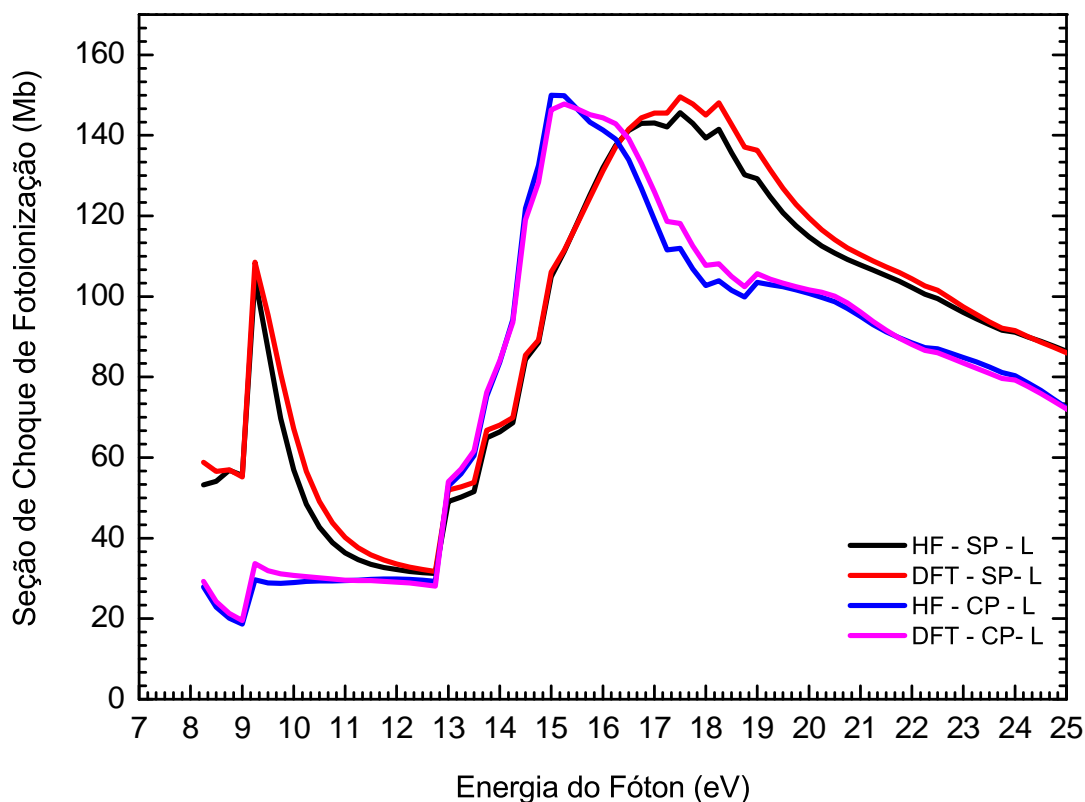


Figura 3: Seções de choque de fotoionização do Pirrol, com a contribuição de todos os orbitais de valência, na forma de comprimento (L): linha preta, método HF sem polarização (SP); linha vermelha, método DFT sem polarização (SP); linha azul, método HF com polarização (CP) e linha roxa, método DFT com polarização (CP).

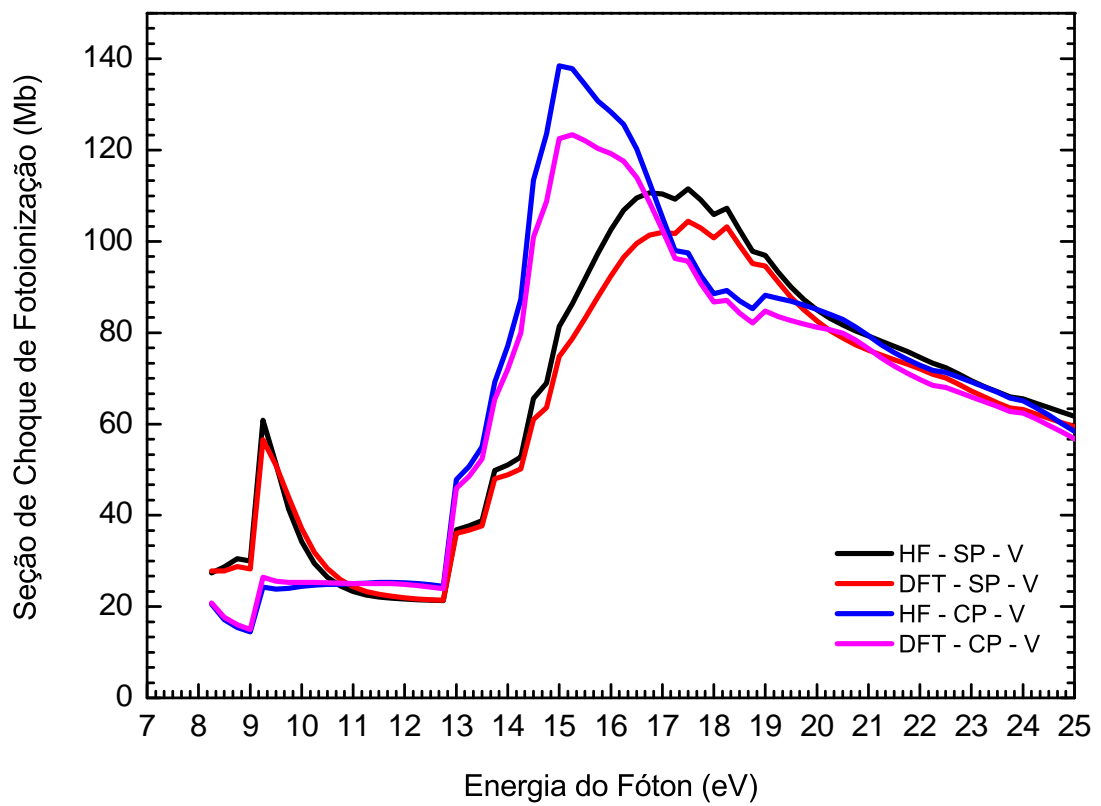


Figura 4: Seções de choque de fotoionização do Pirrol, com a contribuição de todos os orbitais de valência, na forma de velocidade (V): linha preta, método HF sem polarização (SP); linha vermelha, método DFT sem polarização (SP); linha azul, método HF com polarização (CP) e linha roxa, método DFT com polarização (CP).

4.3.3 Seção de Choque de Fotoionização Obtida com o Método HF

A probabilidade de ocorrer a fotoionização de um determinado orbital molecular para uma determinada energia do fóton está relacionada à seção de choque total de fotoionização desse orbital. A seção de choque total de fotoionização é obtida com a soma das seções de choque das possíveis transições do elétron de cada orbital molecular da molécula alvo para os possíveis orbitais do contínuo (seções de choque parciais). As transições permitidas por dipolo entre orbitais da molécula alvo e funções de onda do elétron ejetado são obtidas através da tabela de multiplicação do grupo pontual C_{2v} [90].

A Figura 5 apresenta os resultados das seções de choque de fotoionização de comprimento e velocidade, com e sem polarização, para cada um dos doze orbitais de valência de menor energia da molécula do Pirrol. É importante ressaltar que neste trabalho foram feitos cálculos para os treze orbitais de valência, porém apresentamos doze, uma vez que o valor da seção de choque parcial para o último orbital não trouxe contribuições relevantes (valores muito pequenos). Para o potencial de correlação-polarização adotamos o modelo proposto por Perdew e Zunger [26], e a polarizabilidade esférica utilizada foi de 54.87 u.a [91].

Observa-se para os resultados sem a inclusão do efeito de polarização, que o orbital $1a_2$ possui a maior seção de choque de comprimento, com o valor de 56,87 Mb para o valor de energia de 8,75 eV, enquanto a maior seção de choque de velocidade é para o orbital $2b_1$, com o valor de 34,03 Mb para o valor de energia de 9,25 eV. Com a inclusão do efeito de polarização, tem-se que o orbital $9a_1$ possui os maiores valores de seções de choque de comprimento (48,10 Mb) e velocidade (45,64 Mb) para um valor de energia de 15 eV. Nota-se ainda que para altas energias (a partir de 30,00 eV), os valores das seções de choque diminuem e ocorre uma concordância entre as curvas de comprimento e velocidade, tanto sem quanto com polarização, e, como esperado, os valores das seções de choque para os orbitais mais internos, $3b_2$ e $5a_1$, são praticamente nulos em toda faixa de energia do fóton incidente.

Vemos claramente que a contribuição de orbitais mais internos para a seção de choque de fotoionização se torna menos importante para orbitais mais internos. O efeito de polarização afeta basicamente a posição de ressonância, que ocorre nos picos da seção de choque, deslocando-os para valores menores da energia do fóton incidente por cerca de 2 a 3 eV.

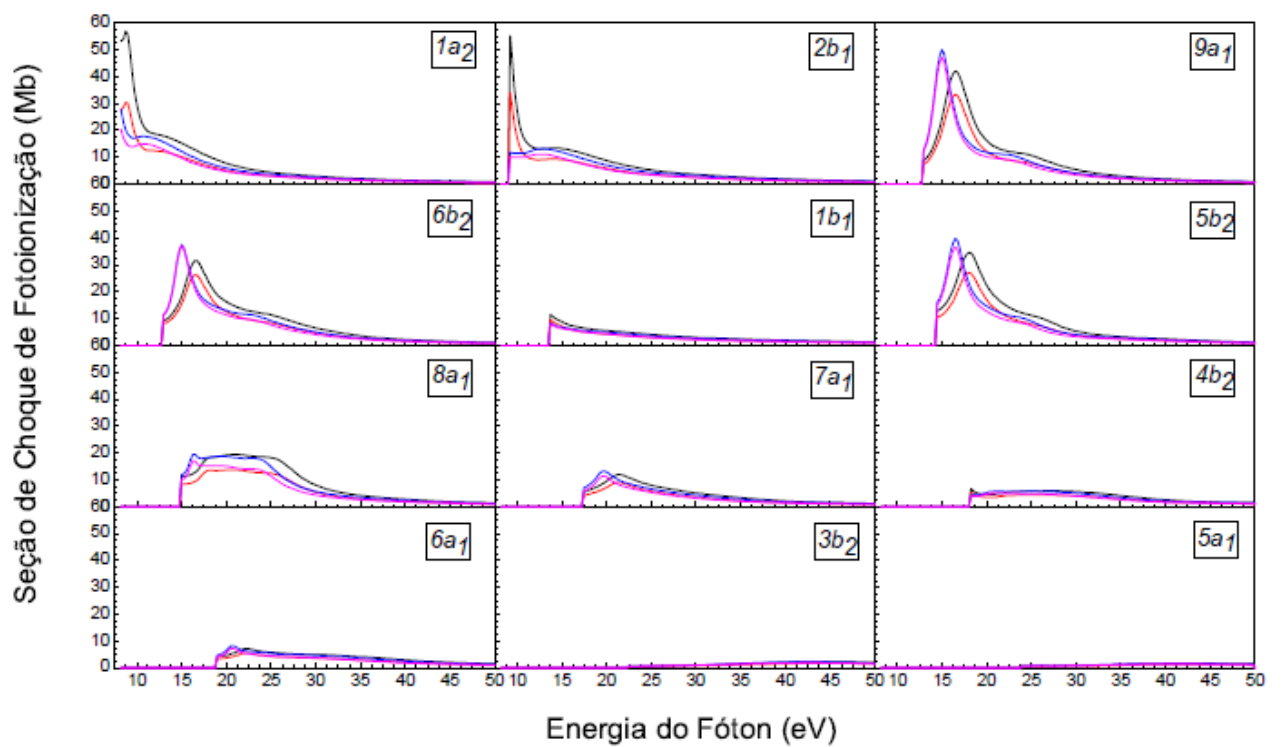


Figura 5: Seções de choque de fotoionização do Pirrol, dos doze orbitais de valência, na forma de comprimento (L): linha preta, sem polarização (SP); linha azul, com polarização (CP) e na forma de velocidade (V): linha vermelha, sem polarização; linha roxa, com polarização.

Na Figura 6, tem-se a soma das seções de choque de fotoionização de todos os orbitais de valência ($1a_2 + 2b_1 + 9a_1 + 6b_2 + 1b_1 + 5b_2 + 8a_1 + 7a_1 + 4b_2 + 6a_1 + 3b_2 + 5a_1$), na forma de comprimento e velocidade, sem polarização e com polarização, comparadas com o resultado experimental obtido por nosso grupo de pesquisa tanto para a seção de choque de fotoionização como de fotoabsorção [13]. A seção de choque resultante dessa soma corresponde a probabilidade de ocorrer a fotoionização da molécula do Pirrol a uma determinada energia.

De forma geral as curvas apresentam perfis semelhantes, exceto em torno do primeiro limiar de ionização, onde para as curvas sem polarização nota-se um uma cúspide na seção de choque, que é devido aos orbitais $1a_2$ e $2b_1$, conforme a figura 5. Com a inclusão do efeito de polarização, essa estrutura deixa de existir e dá lugar a um leve mínimo em torno 9 eV. Isso acontece pois ao incluir a polarização, as estruturas devido aos orbitais $1a_2$ e $2b_1$ são deslocadas abaixo do limiar conforme pode ser observado na figura 5. Essencialmente, o fenômeno de ressonância consiste na formação de um estado quase ligado, no qual o fotoelétron fica temporariamente aprisionado em uma região da molécula. Como a seção de choque de fotoionização indica a probabilidade de ocorrer a ionização da molécula para uma dada energia do fóton incidente, ela aumenta significativamente quando ocorre a ressonância, já que o fotoelétron está temporariamente ligado a molécula, aumentando a probabilidade de transição e tornando mais fácil a sua remoção. Desta forma, na curva da seção de choque em função da energia do fóton incidente teremos estruturas pronunciadas (picos) para uma determinada faixa de energia do fóton (região de ressonância) [92–95], conseqüentemente as ressonâncias podem ser identificadas pela presença dessas estruturas na curva. A energia em que a estrutura está centrada corresponde à energia da ressonância e a sua largura, em energia, está associada ao tempo de vida da ressonância, conforme dado pelo princípio da incerteza [40].

No que diz respeito às ressonâncias, temos para os cálculos sem polarização, que o primeiro pico está em torno de 9,2 eV e possui valores de seção de choque de comprimento de 104,5 Mb (contribuições de 52,83% do orbital $2b_1$ e 47,17% do orbital $1a_2$) e de velocidade de 60,8 Mb (contribuições de 55,96% do orbital $2b_1$ e 44,1% do orbital $1a_2$). Quanto ao segundo pico, ele está localizado em torno de 17,5 eV e possui valores de seção de choque de comprimento de 145,6 Mb (maiores contribuições dos orbitais $9a_1$ com 24%, $5b_2$ com 22,2%, $6b_2$ com 18,7% e $8a_1$ com 11,5%) e de velocidade de 111,5 Mb (maiores contribuições dos orbitais $9a_1$ com 24,4%, $5b_2$ com 22,9%, $6b_2$ com 19,8% e $8a_1$ com 11,8%). Tratando-se dos cálculos com polarização, o primeiro pico, como mencionado, foi atenuado, não ficando evidente na figura apresentada, enquanto o segundo pico está lo-

calizado em torno de 15 eV e possui valores de seção de choque de comprimento de 149,9 Mb (maiores contribuições dos orbitais $9a_1$ com 33,4%, $6b_2$ com 25%, $5b_2$ com 13,1% e $1a_2$ com 8,1%) e de velocidade de 138,5 Mb (maiores contribuições dos orbitais $9a_1$ com 34,1%, $6b_2$ com 26,7%, $5b_2$ com 13,4% e $8a_1$ com 7,2%).

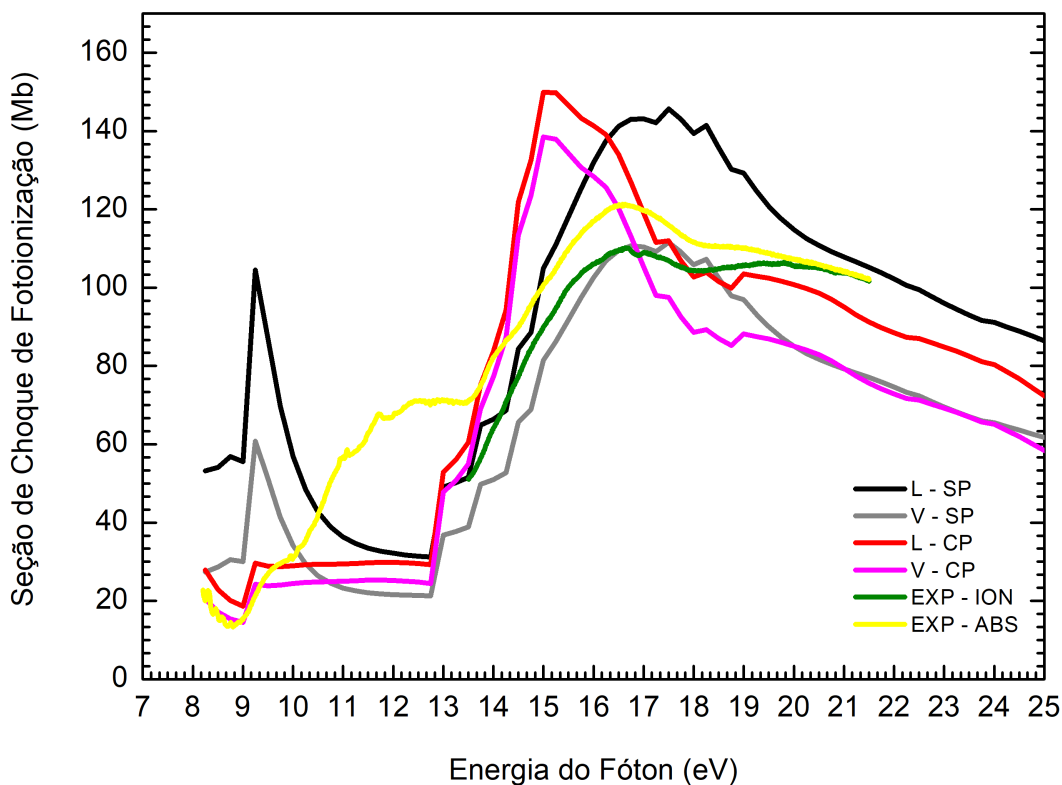


Figura 6: Seções de choque de fotoionização do Pirrol, na forma de comprimento (L): linha preta, sem polarização (SP); linha vermelha, com polarização; na forma de velocidade (V): linha cinza, sem polarização; linha roxa, com polarização; e resultados experimentais: linha verde, seção de choque de ionização, e linha amarela, seção de choque de fotoabsorção [13].

Um aspecto interessante em considerar, ou não, a polarização nos cálculos é a mudança da posição dos picos e, também, a importância de cada orbital na composição da ressonância. Por exemplo, enquanto no cálculo sem polarização o orbital $9a_1$ e $5b_2$ contribuem de forma semelhante, quando é incluída a polarização o orbital $9a_1$ se destaca com mais de 33%, enquanto a contribuição do orbital $5b_2$ diminui para aproximadamente 13%, ficando abaixo da contribuição do orbital $6b_2$ (aproximadamente 25%).

O comportamento da mudança da localização dos picos de ressonância, quando introduzida a polarização, também é observada em resultados teóricos para a seção de choque do espalhamento de elétrons pela molécula de Pirrol [96]. Neste estudo teórico os autores

empregaram o método multicanal de Schwinger implementado com pseudopotenciais. Por outro lado, quando analisamos a curva experimental de fotoabsorção (linha amarela da Figura 6), que deve ser sempre maior ou igual a curva da seção de choque de fotoionização, percebe-se que não existe pico na região em torno do primeiro limiar de ionização, o que sugere que a presença deste pico nas nossas curvas teóricas sem polarização reflete um comportamento não físico. Também é perceptível que os resultados sem polarização apresentam um segundo pico de ressonância em torno de 17,5 eV, enquanto que os resultados com polarização são deslocados cerca de 2,5 eV para energias mais baixas. O que justifica a energia de ressonância mais baixa é que ao incluirmos os efeitos de polarização da nuvem eletrônica via potencial de polarização as energias dos estados da molécula são reduzidas.

Ainda da análise gráfica, nota-se que as seções de choque na forma de comprimento diferem daquelas na forma de velocidade. Contudo, como dito no capítulo 2, espera-se que as curvas na forma de comprimento e velocidade sejam iguais quando as funções de onda utilizadas para determinar as seções de choque são autofunções exatas do Hamiltoniano eletrônico. Porém como utilizamos aproximações, as seções de choque de comprimento e velocidade não devem coincidir [93,97]. Entende-se que o grau de concordância entre as duas formas da seção de choque é um teste necessário, mas não suficiente para avaliar a precisão dos resultados de um método [97]. Nesse sentido, a diferença entre as seções de choque de comprimento e velocidade pode ser encarada como uma medida da qualidade dos cálculos das funções de onda utilizadas [49]. Na literatura, embora essa discussão tenha perdurado por um tempo razoável, não houve nenhum estudo que apontasse qual a aproximação de dipolo é mais acurada para comparação com dados experimentais.

Percebe-se nos nossos resultados que a diferença entre as duas formas de seções de choque diminuiu com a inclusão do potencial de polarização PZ, porém as seções de choque de fotoionização na forma de velocidade sem polarização estão em melhor acordo com o resultado experimental, principalmente na região em torno de 17 eV. Quando analisamos a seção de choque experimental de fotoabsorção, que deve ser maior ou igual às de fotoionização, notamos que na maior parte da faixa de energia (9,2 eV à 22 eV) as seções de choque de fotoionização de velocidade sem polarização são as únicas que possuem valores abaixo das de fotoabsorção. Além disso, nota-se que para baixas energias (entre 8,0 eV e 9,2 V), a curva da seção de choque de fotoionização com polarização na forma de velocidade concorda quantitativamente e qualitativamente com a curva experimental de fotoabsorção, enquanto todas as outras possuem valores superiores, o que não é fisicamente esperado.

Apesar da inclusão da polarização via potencial PZ não trazer melhoras significativas aos nossos resultados quando comparados aos dados experimentais na região do pico de ressonância em torno de 17 eV, isso pode ser um indicativo que o potencial de polarização utilizado não é adequado para o tipo de aproximação utilizada (HF) neste trabalho. Contudo, próximo do limiar de ionização, o comportamento da seção de choque para os dois orbitais mais externos ($1a_2$ e $2b_1$) só fica adequado com a inclusão do efeito de polarização como mostra a comparação com a seção de choque de absorção. Isto indica que o potencial de polarização é importante na região próximo ao limiar de ionização, mas este potencial não simula de forma adequada a polarização deste tipo de molécula para energias mais altas no cálculo de fotoionização, tendo em vista que ao se introduzir esse modelo de potencial nos nossos cálculos o pico das seções de choque foram deslocados para energias mais baixas além do pico da curva experimental, sugerindo que o potencial polarização pode ter sido incluída em excesso para o processo. Neste sentido, destacamos que na nova versão do programa `epolyScat-E`, os autores introduziram um parâmetro de escalonamento do potencial de correlação-polarização PZ, de forma a permitir melhor balancear a inclusão desta correção. Entretanto, essa funcionalidade só ficou disponível após nossos cálculos estarem finalizados.

4.3.4 Parâmetro de Assimetria

Segundo Kinsinger e Taylor [98], uma das tarefas mais difíceis na espectroscopia de fotoelétrons é a atribuição das bandas observadas aos vários níveis de energia do íon. As energias observadas no espectro de fotoelétrons são comparadas com as energias dos orbitais determinados a partir de cálculos teóricos. Entretanto, existem dificuldades nesse tipo de abordagem, especialmente quando diferentes métodos e níveis de cálculos teóricos fornecem ordenações diferentes dos níveis de energia. A base do método utilizado para sanar essas dificuldades está relacionada à expressão da seção de choque diferencial de fotoionização [98–101], que por sua vez depende do parâmetro de assimetria. Portanto, a acurada determinação deste parâmetro está associada à correta interpretação das intensidades e da distribuição angular do espectro de fotoelétron.

Na Figura 7 temos os parâmetros de assimetria de comprimento e velocidade, sem e com polarização, dos doze orbitais de valência. Esse parâmetro de assimetria é calculado considerando a equação 2.57 apresentada no Capítulo 2. Observa-se que há uma diferença entre as curvas obtidas nos cálculos sem e com a inclusão da polarização por meio do potencial PZ. O efeito de polarização afeta β mais significativamente para energias abaixo de 30 eV, indicando que o efeito pode afetar levemente a distribuição angular do fotoelétron. Quanto as curvas de comprimento e velocidade não há diferenças significativas entre elas.

Os perfis das curvas dos parâmetros de assimetria para os orbitais $1a_2$, $2b_1$ e $1b_1$ crescem rapidamente com a energia e finalmente atinge um valor assintótico médio de aproximadamente 1,62. Estudos anteriores mostram que o comportamento do parâmetro de assimetria reflete o caráter σ ou π do orbital a partir do qual ocorre a ionização [35,102,103], e ele pode ser usado para identificar (caracterizar) orbitais moleculares [104]. Os orbitais citados ($1a_2$, $2b_1$ e $1b_1$) são do tipo π , e nossos resultados concordam com o que se tem na literatura: os parâmetros de assimetria para os orbitais π aumentam mais rapidamente em função da energia do fóton incidente em comparação ao comportamento dos orbitais σ ($9a_1$, $6b_2$, $5b_2$, $8a_1$, $7a_1$, $4b_2$, $6a_1$, $3b_2$, $5a_1$, $4a_1$), que tendem a permanecer constante ou variar pouco; os valores de β para a ionização dos orbitais π são usualmente 0,2 a 1,0 unidade mais alto do que para a ionização dos orbitais σ [105]. Além disso, é possível observar pelos nossos resultados, que as curvas dos parâmetros de assimetria associados aos orbitais σ possuem um comportamento oscilante e existem diferenças em magnitude e forma em seus perfis.

Quanto à posição da ressonância, notamos que a curva do parâmetro de assimetria possui comportamento inverso da seção de choque de fotoionização. Por exemplo, o orbital

que mais contribuiu para a ressonância em torno de 17,5 eV (com polarização - 15eV) foi o $9a_1$, percebe-se que a curva do parâmetro de assimetria para esse orbital possui um mínimo vale enquanto a seção de choque tem um pico em torno dessa energia, com valor de β em torno de zero, tanto para as curvas com polarização quanto para sem polarização. Como o parâmetro de assimetria fornece a distribuição angular do fotoelétron ejetado na fotoionização, esse resultado pode sugerir que para energias do fóton incidente em torno da energia de ressonância o fotoelétron é ejetado preferencialmente em uma direção perpendicular à direção de polarização da luz.

Na Figura 8 temos as nossas curvas dos parâmetros de assimetria para os dois orbitais de valência mais externos comparadas aos resultados teóricos [106] e dados experimentais encontrados na literatura [36]. Nestas referências são apresentados somente resultados para os dois últimos orbitais de ionização ($1a_2$ e $2b_1$). Isso porque no espectro de fotoelétrons, existe uma superposição entre os diferentes orbitais, trazendo uma indeterminação na assinatura de cada orbital envolvido. As curvas apresentam o mesmo perfil, entretanto os nossos valores estão em melhor concordância com o resultado teórico. É possível observar que os resultados teóricos, incluindo o deste trabalho, apresentam uma intensidade menor do que a curva experimental a partir de 20 eV.

Essa comparação com os resultados experimental e teórico da literatura indica a qualidade de nossos cálculos realizados. Em particular, nas curvas retiradas da literatura observamos um crescimento contínuo nos parâmetros de assimetria, enquanto nossos resultados obtidos sem a inclusão do termo de polarização apresenta um mínimo (comportamento típico de uma ressonância). Por outro lado, nossos resultados com a inclusão da polarização têm o resultado comparável com os dados prévios. Isso corrobora nossa análise realizada anteriormente de que, para regiões logo após o limiar de ionização, a inclusão do potencial de correlação-polarização introduz uma melhora na descrição do processo de fotoionização.

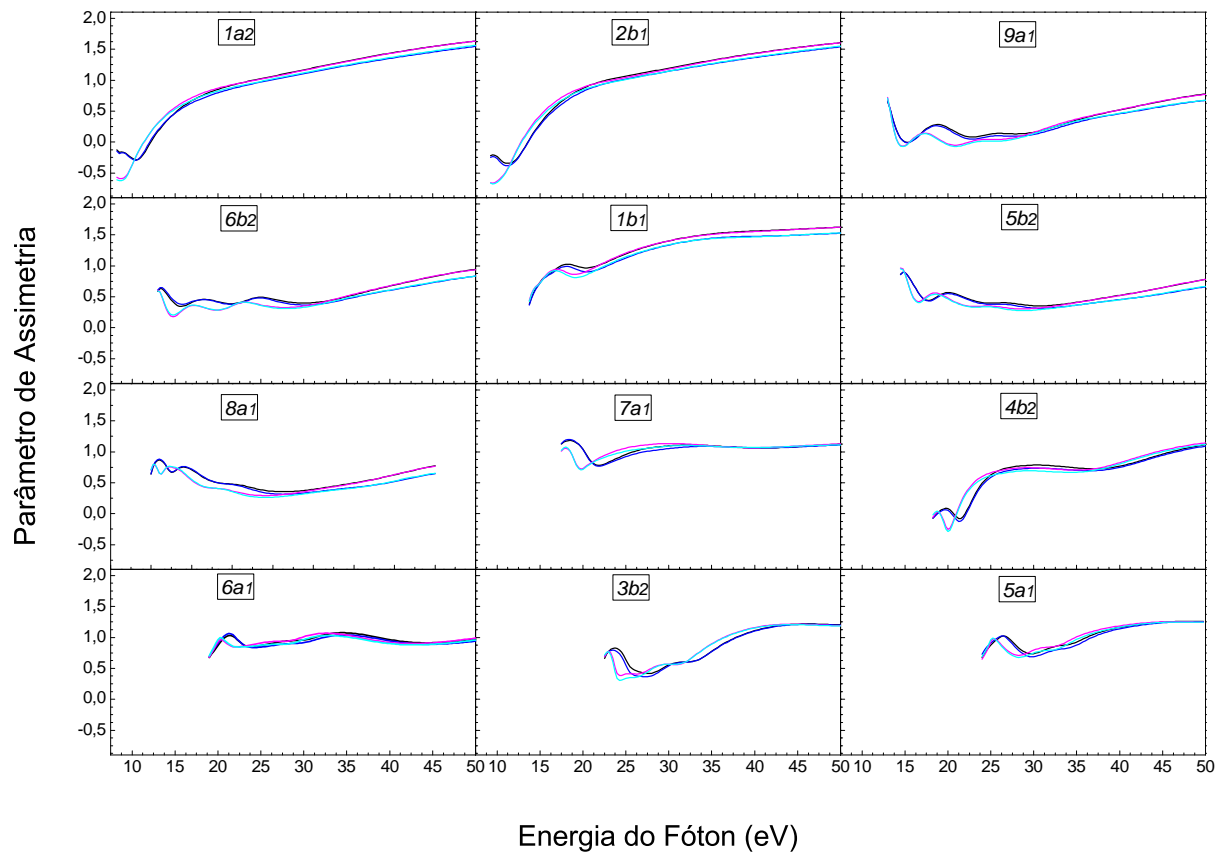


Figura 7: Parâmetros de assimetria dos doze orbitais de valência mais externos do Pirrol, na forma de comprimento (BETA L): linha preta, sem polarização; linha roxa, com polarização; e na forma de velocidade (BETA V): linha azul, sem polarização; linha azul claro, com polarização.

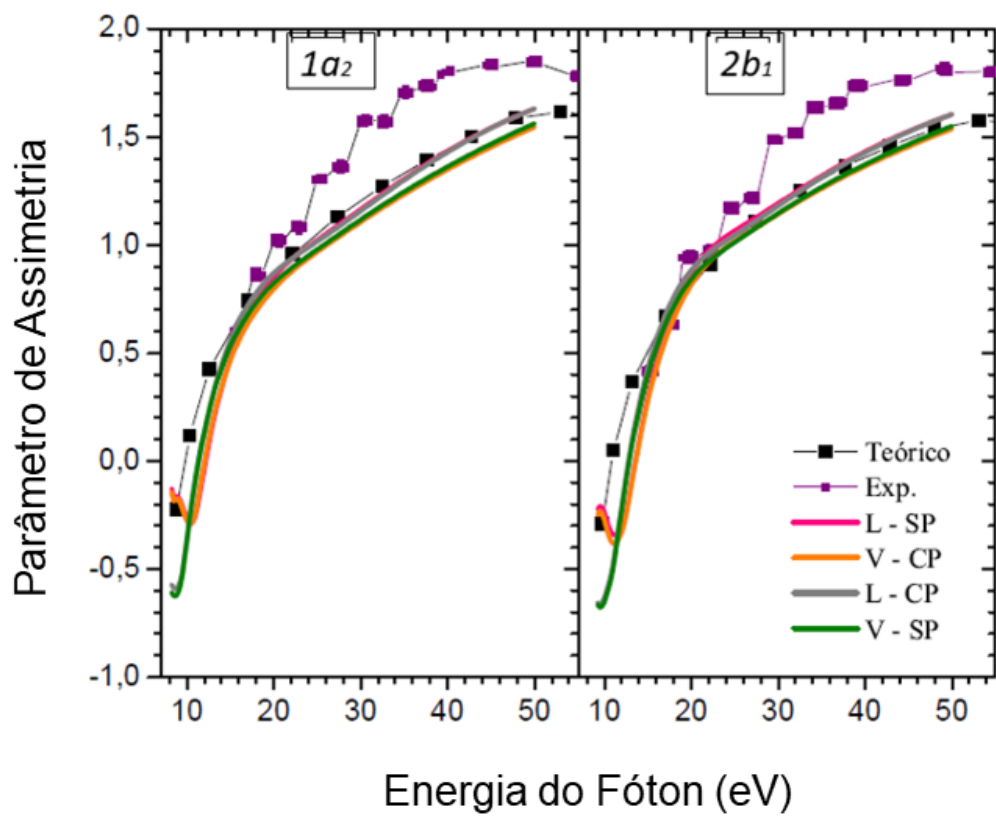


Figura 8: Parâmetros de assimetria dos dois orbitais de valência mais externos do Pirrol, na forma de comprimento: linha rosa, sem polarização; linha cinza com polarização; e na forma de velocidade: linha laranja, com polarização e linha verde, sem polarização. Quadrados pretos, resultado teórico da referência [106]; Quadrados roxos, resultado experimental da referência [36].

4.4 Molécula do Furano

O Furano é uma molécula heterocíclica e possui a forma estrutural semelhante ao Pirrol. Nesse caso é feita a substituição do átomo de nitrogênio pelo átomo de oxigênio (C_4H_4O). A fórmula estrutural dessa molécula, gerada no programa gráfico MacMolPlt [81], está apresentada na figura 9, e os treze orbitais de valência com suas respectivas energias de ionização calculadas pelo método HF estão descritos na tabela 6, juntamente com os dados experimentais [82].

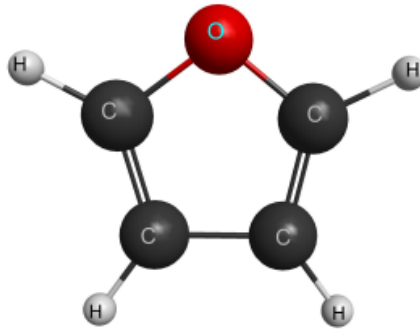


Figura 9: Fórmula estrutural da molécula do Furano.

Tabela 6: Potencial de Ionização (IP) dos 13 orbitais de valência do Furano.

Orbitais	1a ₂	2b ₁	9a ₁	8a ₁	6b ₂	5b ₂	1b ₁	7a ₁	6a ₁	4b ₂	3b ₂	5a ₁	4a ₁
IP _{HF} (eV)	8,7	10,9	14,7	15,4	15,7	16,6	17,3	20,1	21,3	21,9	27,3	29,5	39,7
IP (eV)	8,9	10,4	13,0	13,8	14,4	15,1	15,3	17,5	18,7	19,5	23,3	24,9	34,1

O Furano é conhecido por ser formado durante o processamento térmico de alimentos e foi classificado como um possível cancerígeno para os humanos pela agência internacional para pesquisas sobre câncer (IARC-*International Agency for Research on Cancer*) [107] e por esse motivo está no campo de interesse da indústria de nutrição [108]. Além disso, devido ao seu lançamento na atmosfera, é de interesse para a ciência do meio ambiente [109].

4.4.1 Testes de Convergência

Assim como o Pirrol, fizemos os testes de convergência para os parâmetros do ePolyScat-E R_{\max} , L_{\max} , $L_{\max K}$, e $L_{\max A}$. Em todos os testes envolvendo esses parâmetros foi calculado a seção de choque de fotoionização de comprimento, velocidade e mista, para quatro valores de energias, isto é, 9,19, 12,19, 15,19 e 18,19 eV.

O parâmetro R_{\max} foi variado no intervalo entre 5 e 15 Å, com passos de 2,5 Å, conforme é apresentado na tabela 7. Analisando esta tabela, percebe-se que a convergência da seção de choque foi obtida para $R_{\max} = 7,5$ Å, porém como não há uma diferença significativa entre o tempo computacional para o $R_{\max} = 7,5$ Å e $R_{\max} = 10$ Å, adotamos $R_{\max} = 10$ Å para os nossos cálculos.

Tabela 7: Cálculo para $R_{\max} = 5, 7, 5, 10, 12, 5$ e 15 Å.

R (Å)	Energia (eV)	σ_L (Mb)	σ_{MIX} (Mb)	σ_V (Mb)	Tempo (s)
5	9,19	19,64	16,85	14,96	12305,18
	12,19	19,77	17,11	14,97	
	15,19	14,51	12,06	10,09	
	18,19	9,22	7,68	6,43	
7,5	9,19	19,62	16,84	14,96	14815,77
	12,19	19,71	17,06	14,95	
	15,19	14,48	12,05	10,08	
	18,19	9,25	7,70	6,44	
10	9,19	19,62	16,84	14,96	16378,05
	12,19	19,71	17,06	14,94	
	15,19	14,48	12,05	10,08	
	18,19	9,25	7,70	6,44	
12,5	9,19	19,62	16,84	14,96	18584,00
	12,19	19,71	17,06	14,94	
	15,19	14,48	12,05	10,08	
	18,19	9,25	7,70	6,44	
15	9,19	19,62	16,84	14,96	17862,03
	12,19	19,71	17,06	14,94	
	15,19	14,48	12,05	10,08	
	18,19	9,25	7,70	6,44	

Para o cálculo de L_{\max} , fizemos cinco testes, variando este parâmetro entre 15 e 35, com passos de 5, os resultados estão exibidos na tabela 8. Analisando a tabela é possível observar um comportamento similar ao obtido com a molécula do Pirrol. Desta forma, escolhemos para os nossos cálculos o $L_{\max} = 30$ e, conseqüentemente, $L_{\max I} = 60$.

Quanto ao parâmetro $L_{\max K}$ fizemos três testes no intervalo entre 10 e 20, com passos de 5, apresentados na tabela 9. É possível notar que para o primeiro valor adotado, $L_{\max K} = 10$, obteve-se a convergência da seção de choque. Assim, optamos por adotar esse parâmetro para os nossos cálculos, por apresentar o menor tempo computacional.

Tabela 8: Cálculo para $L_{\max} = 15, 20, 25, 30$ e 35 .

L_{\max}	Energia (eV)	σ_L (Mb)	σ_{MIX} (Mb)	σ_V (Mb)	Tempo (s)
15	9,19	20,76	17,48	15,24	5714,81
	12,19	19,61	16,92	14,80	
	15,19	14,85	12,27	10,24	
	18,19	9,38	7,72	6,41	
20	9,19	19,98	17,06	15,06	15598,53
	12,19	19,71	17,05	14,93	
	15,19	14,58	12,11	7,68	
	18,19	9,26	7,68	6,41	
25	9,19	19,62	16,84	14,96	18323,63
	12,19	19,71	17,06	14,94	
	15,19	14,48	12,05	10,08	
	18,19	9,25	7,70	6,44	
30	9,19	19,43	16,73	14,90	20197,89
	12,19	19,69	17,05	14,93	
	15,19	14,45	12,03	10,07	
	18,19	9,26	7,73	6,47	
35	9,19	19,33	16,67	14,87	16618,06
	12,19	19,68	17,04	14,92	
	15,19	14,43	12,03	10,07	
	18,19	9,27	7,75	6,50	

O último teste foi para o parâmetro $L_{\max A}$ variando entre 15 e 25, ver tabela 10. Também não houve alteração significativa na seção de choque e, por apresentar o menor tempo computacional, escolhemos o $L_{\max A} = 15$.

Para determinar a seção de choque de fotoionização do Furano, usamos os seguintes parâmetros: $R_{\max} = 10 \text{ \AA}$, $L_{\max} = 30$, $L_{\max I} = 60$, $L_{\max K} = 10$ e $L_{\max A} = 15$.

Tabela 9: Cálculo para $L_{\text{máxK}} = 10, 15$ e 20 .

$L_{\text{máxK}}$	Energia (eV)	σ_L (Mb)	σ_{MIX} (Mb)	σ_V (Mb)	Tempo (s)
10	9,19	19,43	16,73	14,90	12721,32
	12,19	19,69	17,05	14,93	
	15,19	14,45	12,03	10,07	
	18,19	9,26	7,73	6,47	
15	9,19	19,43	16,73	14,90	21101,83
	12,19	19,69	17,05	14,93	
	15,19	14,45	12,03	10,07	
	18,19	9,26	7,73	6,47	
20	9,19	19,43	16,73	14,90	22464,35
	12,19	19,69	17,05	14,93	
	15,19	14,45	12,03	10,07	
	18,19	9,26	7,73	6,47	

Tabela 10: Cálculo para $L_{\text{máxA}} = 15, 20$ e 25 .

$L_{\text{máxA}}$	Energia (eV)	σ_L (Mb)	σ_{MIX} (Mb)	σ_V (Mb)	Tempo
15	9,19	19,43	16,73	14,90	7308,63
	12,19	19,69	17,05	14,93	
	15,19	14,45	12,03	10,08	
	18,19	9,26	7,73	6,47	
20	9,19	19,43	16,73	14,90	15733,24
	12,19	19,69	17,05	14,93	
	15,19	14,45	12,03	10,07	
	18,19	9,26	7,73	6,47	
25	9,19	19,43	16,73	14,90	28080,99
	12,19	19,69	17,05	14,93	
	15,19	14,45	12,03	10,07	
	18,19	9,26	7,73	6,47	

4.4.2 Seção de choque de fotoionização

Iniciamos o estudo dos nossos cálculos da molécula do Pirrol com a comparação entre as seções de choque totais de fotoionização calculadas empregando os orbitais moleculares obtidos com o método HF e com a DFT e percebemos que não houve uma mudança significativa nas curvas. Sendo assim para os cálculos da molécula do Furano fizemos o uso apenas do método HF. Ademais, no trabalho de Ponzi *et al* [103] foi feita uma comparação empregando os métodos HF e DFT, e também percebeu-se que os métodos apresentaram desempenho similar e que possuem um impacto modesto na descrição das observáveis de fotoionização como a seção de choque e parâmetro de assimetria.

Na Figura 10 estão apresentados os resultados da seção de choque de fotoionização na forma de comprimento e velocidade, com e sem polarização, para cada um dos doze orbitais de valência da molécula do Furano, na faixa de energia entre 9,2 eV e 50 eV com passos de 0,25 eV. Assim como na molécula do Pirrol, para o potencial de correlação-polarização adotamos o modelo proposto por Perdew e Zunger [26], com a polarizabilidade esférica igual a 49.12 u.a [110].

Podemos observar na figura 10 que para os resultados sem a inclusão do efeito de polarização, que orbital $1a_2$ possui a maior seção de choque de comprimento, com o valor de 44,3583 Mb para um valor de energia de 9,25 eV, enquanto a maior seção de choque de velocidade é para o orbital $9a_1$ com o valor de 32,8987 Mb para um valor de energia de 16,75 eV. Com a inclusão do efeito de polarização, o orbital $9a_1$ possui os maiores valores de seções de choque de comprimento (49,2869 Mb) e velocidade (45,4381) para um valor de energia de 15,25 eV. Assim como na molécula do Pirrol, percebe-se que para energias a partir de 30,00 eV os valores das seções de choque diminuem e ocorre uma concordância entre todas as curvas, bem como as seções de choque dos orbitais $3b_2$ e $5a_1$ são relativamente desprezíveis em toda faixa de energia.

Nota-se nas curvas das seções de choque na aproximação SE para o orbital $1a_2$ a presença de um pico pronunciado na região de energia do fóton incidente próxima ao limiar de ionização. Contudo, quando a polarização é inserida nos cálculos da seção de choque, esse pico é movido para energias abaixo do limiar. Como não existem outros dados de seção de choque de fotoionização nesse intervalo de energias, não é possível dizer qual é o comportamento correto.

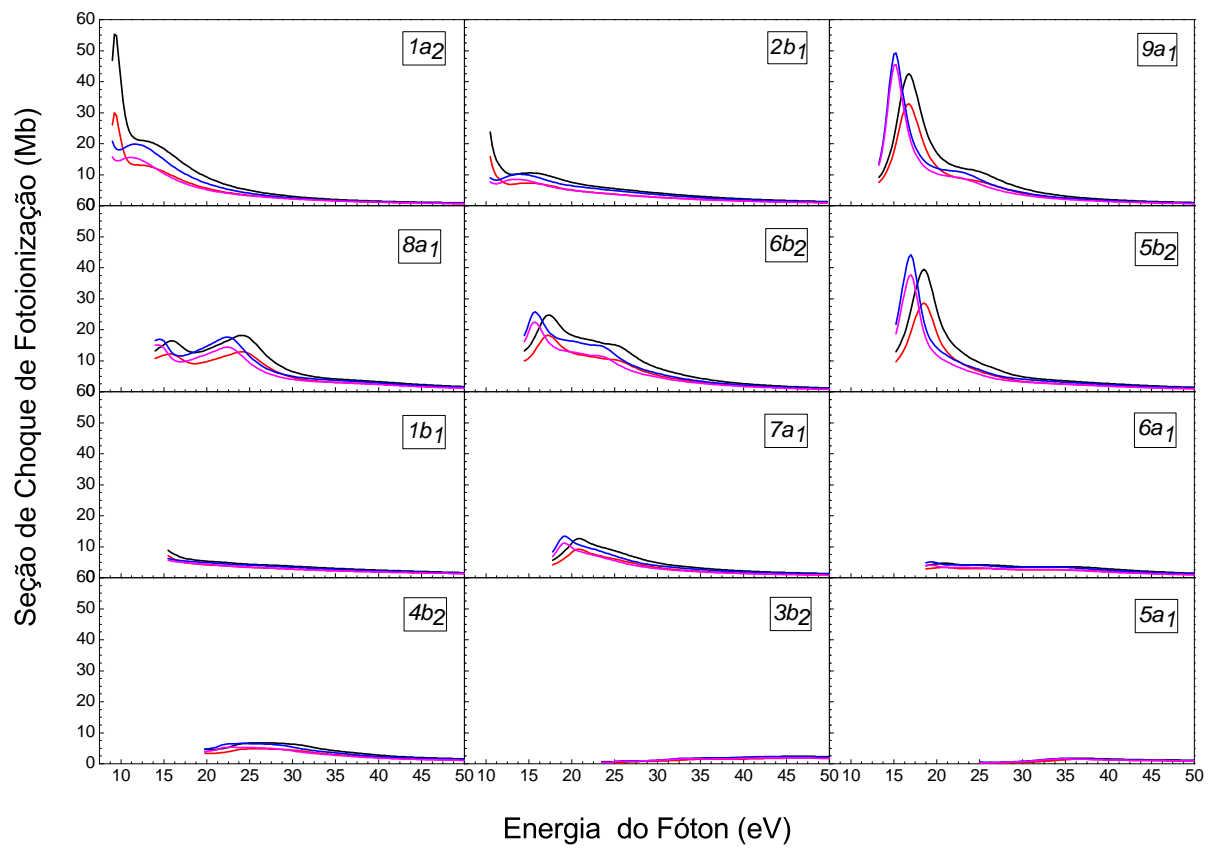


Figura 10: Seções de choque de fotoionização do Furano com a contribuição dos doze orbitais de valência, na forma de comprimento (L): linha preta, sem polarização (SP); linha azul, com polarização (CP) e na forma de velocidade (V): linha vermelha, sem polarização; linha roxa, com polarização.

Na Figura 11, tem-se a soma das seções de choque de fotoionização de todos os orbitais de valência ($1a_2 + 2b_1 + 9a_1 + 8a_1 + 6b_2 + 5b_2 + 1b_1 + 7a_1 + 6a_1 + 4b_2 + 3b_2 + 5a_1$), na forma de comprimento e velocidade, sem polarização e com polarização comparados com o resultado experimental [13].

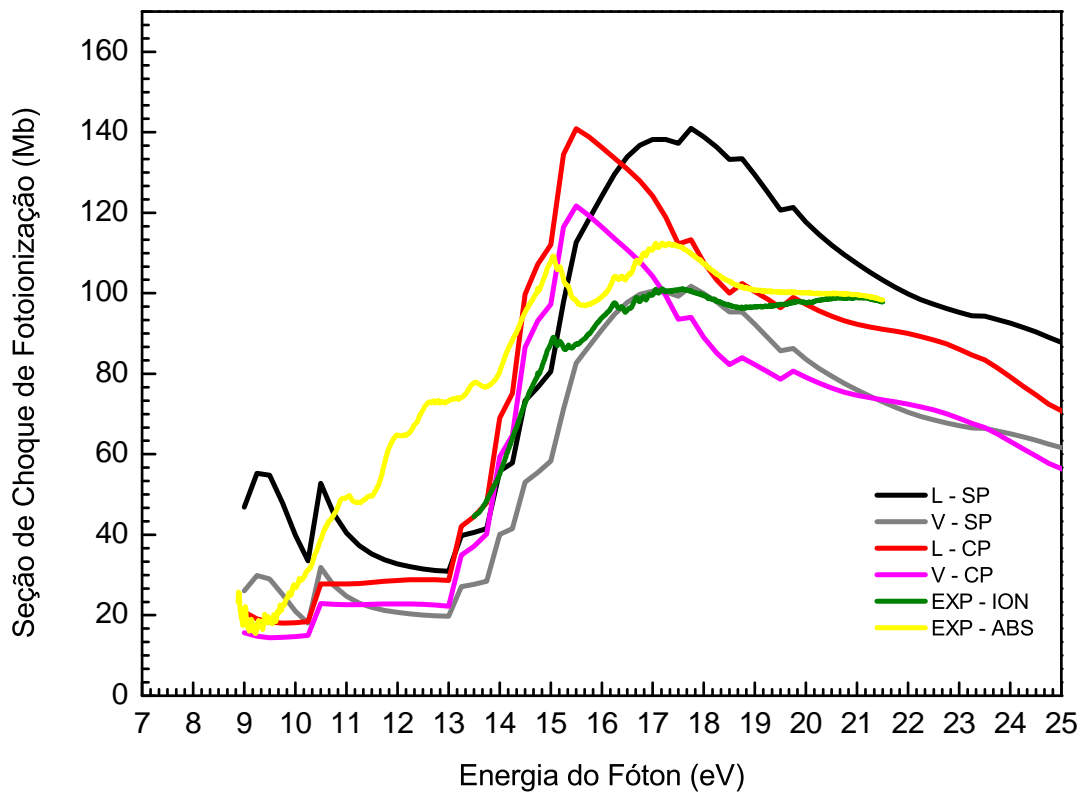


Figura 11: Seções de choque de fotoionização do Furano com a contribuição dos 13 orbitais de valência na forma de comprimento (L): linha preta, sem polarização (SP); linha vermelha, com polarização; na forma de velocidade (V): linha cinza, sem polarização; linha roxa, com polarização; e resultados experimentais: linha verde, seção de choque de ionização e linha amarela, seção de choque de fotoabsorção [13].

Observa-se que, para energias próximas ao limiar, existem dois picos nas curvas das seções de choque sem polarização, enquanto para as curvas com polarização esses picos são atenuados. Como não existem outros dados de seção de choque de fotoionização nesse intervalo de energias e a seção de choque de absorção não foi medida como no caso do Pirrol, não é possível dizer qual é o comportamento correto. Entretanto, o comportamento da seção de choque com polarização para energias próximo ao limiar apresenta o mesmo comportamento do Pirrol. Um terceiro pico (mais largo que o primeiro) aparece nos resultados sem polarização em torno de 17,75 eV, enquanto que para os resultados com polarização esse pico é deslocado cerca de 2,25 eV para energias mais baixas.

No que diz respeito às contribuições de cada seção de choque dos orbitais de valência para os picos presentes nas curvas do gráfico 11, temos para os cálculos sem polarização que: o primeiro pico em torno de 9,25 eV possui valores de seção de choque de comprimento de 55,3 Mb e de velocidade de 29,9 Mb, com contribuição exclusiva do orbital $1a_2$, e pela nossa análise do gráfico 10, ele não representa um resultado físico; quanto ao segundo pico, ele está localizado em torno de 10,5 eV e possui valores de seção de choque de comprimento de 52,8 Mb (com contribuições dos orbitais $1a_2$ com 54,9% e $2b_1$ com 45,1%) e de velocidade de 31,8 Mb (com contribuições dos orbitais $1a_2$ com 50,1%, $2b_1$ com 49,9%); e o terceiro pico está localizado em torno de 17,75 eV e possui valores de seção de choque de comprimento de 141,0 Mb (maiores contribuições dos orbitais $5b_2$ com 24,8%, $9a_1$ com 24,6%, $6b_2$ com 17,2% e $8a_1$ com 9,4%) e de velocidade de 101,8 Mb (maiores contribuições dos orbitais $9a_1$ com 26%, $5b_2$ com 25,1%, $6b_2$ com 17,3% e $8a_1$ com 9,3%). Tratando-se dos cálculos com polarização, os dois primeiros picos, como mencionado, foram atenuados e o terceiro pico está localizado em torno de 15,5 eV e possui valores de seção de choque de comprimento de 140,9 Mb (maiores contribuições dos orbitais $9a_1$ com 33,1%, $6b_2$ com 17,9%, $5b_2$ com 17,8% e $8a_1$ com 10,2%) e de velocidade de 121,7 Mb (maiores contribuições dos orbitais $9a_1$ com 35,2%, $6b_2$ com 18,3%, $5b_2$ com 17,6% e $8a_1$ com 10%).

Nota-se ainda, de forma similar ao Pirrol, que: as seções de choque na forma de comprimento diferem daquelas na forma de velocidade, como esperado; a diferença entre as duas formas de seções de choque diminuiu com a inclusão do potencial de polarização PZ, porém a inclusão deste potencial não trouxe melhoras significativas aos nossos resultados quando comparados aos dados experimentais nas energias próximas a 17,7 eV. As seções de choque na forma de velocidade sem polarização, de forma geral, estão em melhor acordo com os dados experimentais, tanto qualitativamente quanto quantitativamente quando comparados ao com polarização. em torno do pico apresentado para a energia de 17,75 eV. Mantendo se o mesmo viés do Pirrol, espera se que a polarização seja importante somente

para os orbitais mais externos, ou seja, para energias próximo ao limiar de ionização.

4.4.3 Parâmetro de Assimetria

Na Figura 12, temos o parâmetro de assimetria nas formas de comprimento e velocidade, sem e com polarização, dos doze orbitais de valência. No geral, as curvas possuem perfis diferentes apenas quando há a inclusão da polarização, o efeito de polarização afeta β para energias abaixo de 30 eV. Sem a inclusão do referido efeito as curvas de comprimento e velocidade, em geral, coincidem.

Os perfis das curvas dos parâmetros de assimetria para os orbitais do tipo π ($1a_2$, $2b_1$ e $1b_1$), como esperado, crescem rapidamente com a energia a partir do limiar e finalmente atinge um valor médio assintótico de aproximadamente 1,56 para as curvas de comprimento e 1,49 para as curvas de velocidade. Novamente, podemos perceber que as curvas dos parâmetros de assimetria associados aos orbitais σ possuem o mesmo comportamento das curvas obtidas para o Pirrol (oscilante, diferenças em magnitude e forma em seus perfis). Ademais, quanto à posição da ressonância, em geral, a curva do parâmetro de assimetria possui comportamento inverso da seção de choque de fotoionização e para os orbitais que apresentam picos de ressonância o valor de beta continua em torno de zero para energias do fóton incidente em torno da energia de ressonância.

Na Figura 13 temos as nossas curvas dos parâmetros de assimetria para os cinco últimos orbitais de valência ($1a_2$, $2b_1$, $9a_1$, $8a_1$ e $6b_2$) comparadas aos resultados teóricos e dados experimentais encontrados na literatura [103]. As curvas apresentam o mesmo perfil, sendo que os nossos resultados estão em maior concordância com o resultado teórico encontrado na literatura, que utiliza o método DFT na descrição da fotoionização. Além disso, nota-se que os resultados teóricos, incluindo o deste trabalho, continuam a apresentar uma intensidade menor do que a curva experimental a partir de 20 eV.

Ambas as curvas apresentam um mínimo próximo da energia de abertura do canal de ionização, o que indicaria a presença de um pico de ressonância na seção de choque. Na figura 10, os nossos cálculos sem polarização indicam uma subida na seção de choque compatível com a presença de uma ressonância próximo da abertura do canal.

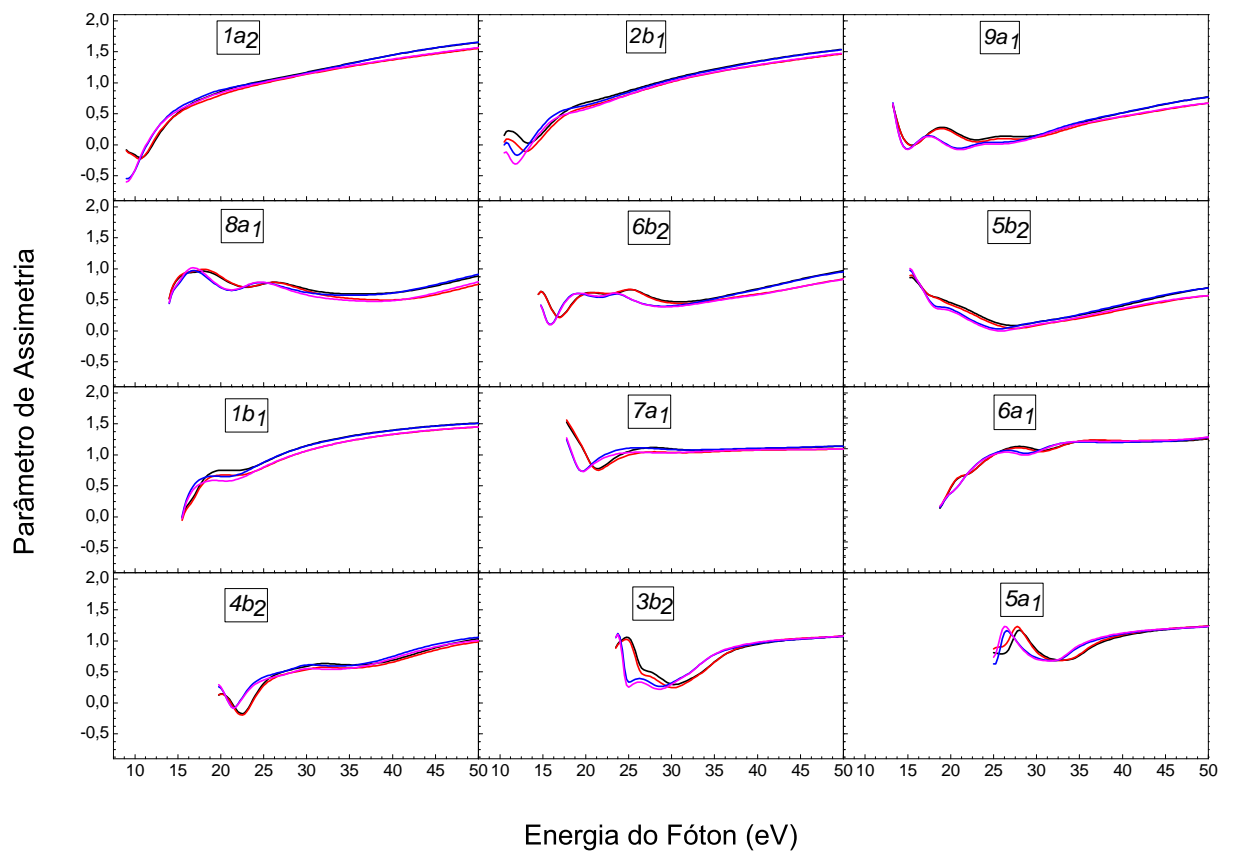


Figura 12: Parâmetros de assimetria dos doze orbitais de valência do Furano, na forma de comprimento (BETA L): linha preta, sem polarização; linha azul, com polarização; e na forma de velocidade (BETA V): linha vermelha, sem polarização; linha roxa, com polarização.

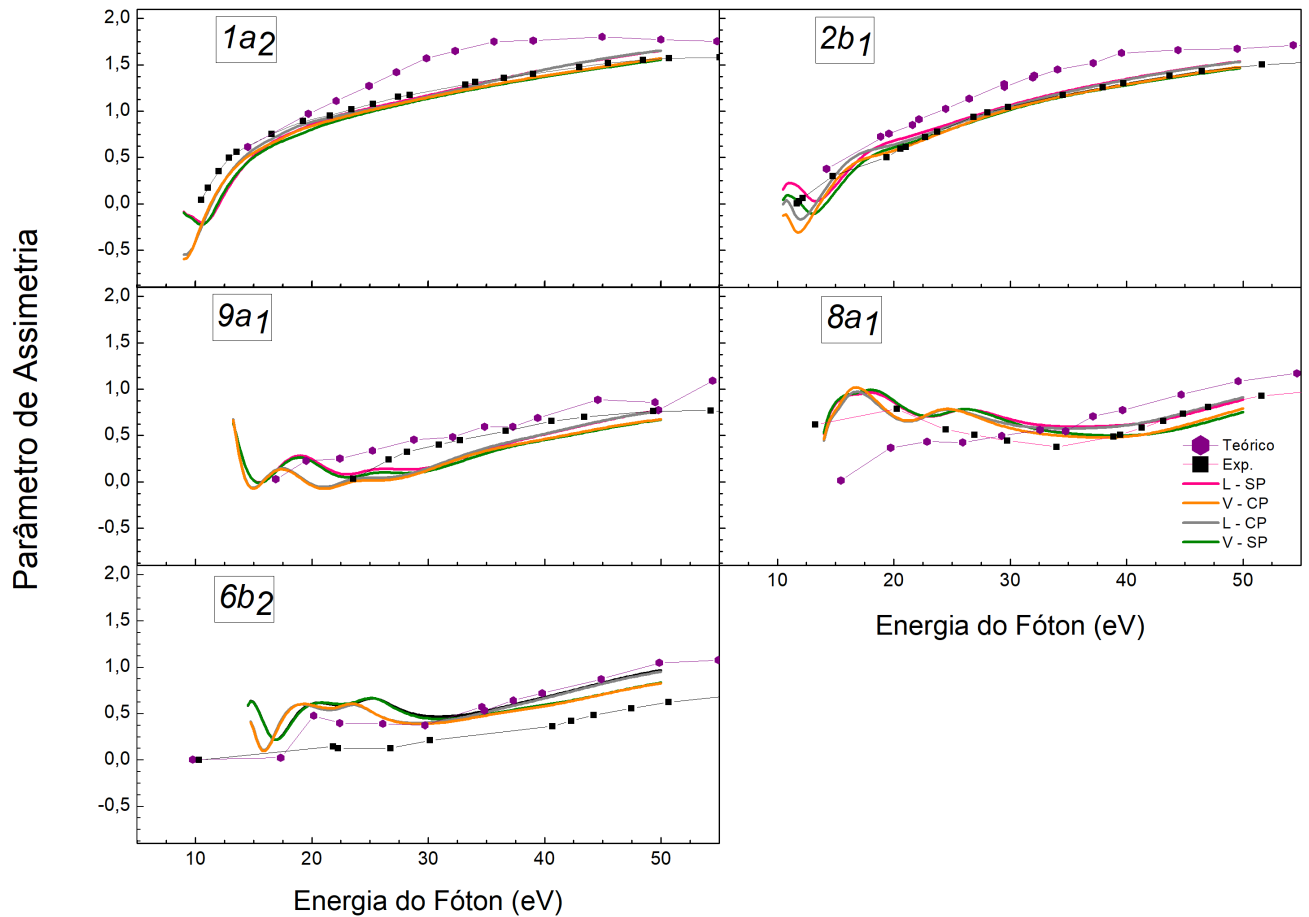


Figura 13: Parâmetros de assimetria dos cinco orbitais de valência mais externos do Furano, na forma de comprimento (BETA L): linha rosa, sem polarização; linha cinza com polarização; e na forma de velocidade (BETA V): linha laranja, com polarização e linha verde, sem polarização. Quadrados pretos, resultado teórico da referência [103]; Quadrados roxos, resultado experimental da referência [103].

5 Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho realizamos um estudo teórico da fotoionização das moléculas heterocíclicas Pirrol (C_4H_5N) e Furano (C_4H_4O) com auxílio dos métodos Hartree-Fock Restrito (RHF) e da Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Mas especificamente, determinamos as seções de choque de fotoionização dessas moléculas e os parâmetros de assimetria. Inicialmente, trabalhamos com a molécula do Pirrol e fizemos o cálculo da seção de choque de fotoionização com os métodos HF e DFT. Percebemos que com uso da DFT não houve melhoras significativas nos resultados, isso pode ser explicado pelo fato que os cálculos realizados com o método DFT foram feitos substituindo os orbitais de HF pelos orbitais de Kohn-Sham. Adaptamos as expressões obtidas com HF, uma vez que não desenvolvemos uma expressão para o potencial de interação com a DFT. Desta forma, seguimos os cálculos usando o HF para os estudos subsequentes. Para ambas moléculas fizemos os cálculos das seções de choque de fotoionização, de comprimento e velocidade, sem e com a inclusão do efeito de polarização (potencial de Perdew e Zunger - PZ), na faixa de energia entre 8,2 e 50 eV.

A partir do estudo realizado neste trabalho percebemos que há similaridades entre os resultados das seções de choque obtidos para o Pirrol e para o Furano. De forma geral, todas as curvas possuem perfis semelhantes. Contudo, como esperado, as seções de choque na forma de comprimento diferem quantitativamente das curvas na forma de velocidade devido ao uso de funções de onda aproximadas. Quando incluímos o potencial de polarização, em geral a diferença na magnitude, entre as duas formas de seção de choque diminuiu, porém há um deslocamento das curvas com polarização para baixas energias. Além disso, a seção de choque somada (13 orbitais) para as curvas sem polarização nota-se um máximo em torno do primeiro limiar de ionização e a inclusão do potencial de polarização foi importante para retirar o pico expúrio que surge no resultado sem polarização, como também esses máximos são atenuados. Para o Pirrol, a comparação com a seção de choque de absorção mostrou que os cálculos com polarização estão adequados nessa faixa de energia. Percebemos que a inclusão da polarização via potencial PZ não trouxe

melhoras significativas aos nossos resultados quando comparados aos dados experimentais na região em torno de 17 eV, as seções de choque na forma de velocidade sem polarização estavam em melhor acordo com o resultado experimental. Isso pode ser um indicativo que o potencial de polarização utilizado não é adequado para o tipo de aproximação utilizada (HF) neste trabalho, ou ainda este potencial não simula de forma adequada a polarização deste tipo de molécula no cálculo de fotoionização, com exceção de energias próximas ao limiar de excitação.

Tratando-se das contribuições das seções de choque de cada orbital de valência para a seção de choque oriunda da soma das contribuições de todos esses orbitais, temos que existem diferenças entre os resultados das duas moléculas estudadas. Para o Pirrol observamos que a maior contribuição para a seção de choque de comprimento sem a inclusão do efeito de polarização é do orbital $1a_2$, enquanto a maior contribuição para a seção de choque de velocidade é do orbital $2b_1$. Quanto ao Furano, o orbital $1a_2$ também é o orbital de maior contribuição para a seção de choque de comprimento, entretanto a maior contribuição para a seção de choque de velocidade é do orbital $9a_1$. Com a inclusão do efeito de polarização, os maiores valores das seções de choque advém do orbital $9a_1$ para as duas moléculas.

Com relação ao parâmetro de assimetria, os resultados para ambas as moléculas também foram semelhantes. Ao analisarmos as curvas nas formas de comprimento e velocidade percebemos que elas possuem perfis diferentes apenas quando há a inclusão da polarização, o efeito de polarização afeta β para energias abaixo de 30 eV, indicando que o efeito pode afetar levemente a distribuição angular do fotoelétron. Sem a inclusão do referido efeito as curvas de comprimento e velocidade coincidem. Observamos também que os perfis das curvas para os orbitais do tipo π ($1a_2$, $2b_1$ e $1b_1$) aumentam mais rapidamente em função da energia do fóton incidente em comparação com o comportamento dos orbitais σ , concordando com os resultados encontrados na literatura. Quanto à posição da ressonância, em geral, a curva do parâmetro de assimetria possui comportamento inverso da seção de choque de fotoionização e para os orbitais que apresentam pico de ressonância o valor de β possuem um mínimo em torno da energia do fóton incidente em torno da energia de ressonância, o que nos leva a concluir que para essas energias o fotoelétron preferencialmente é ejetado em uma direção perpendicular à direção de polarização da luz.

Com o intuito de contribuir para a diminuição das discrepâncias entre resultados teóricos e experimentais, no que se refere a acurada inclusão da correlação eletrônica,

nosso estudo possibilitou analisar, dentro do nosso desenvolvimento, a viabilidade do uso da DFT em cálculos de seção de choque de fotoionização. Sabemos que em estudos de sistemas de muitos corpos, como o problema da interação fóton - molécula é necessário fazermos aproximações para tornar o problema tratável e dentro da mecânica quântica a tarefa de encontrar aproximações adequadas para esse tipo de problema é em si uma arte, guiada pela intuição física e pela experiência. É claro que o balizador para o uso de uma abordagem específica é a comparação com observações experimentais. Contudo, na ausência dessas, dados teóricos como os nossos podem ser uma alternativa viável para suprir grande parte das necessidades de aplicações práticas e também científicas. Nesse sentido, nossa perspectiva é explorar mais o uso da DFT e outros métodos de estrutura eletrônica em cálculos de propriedades de interesse para processos de fotoionização. Além disso, estender nossos estudos para outras moléculas, como o Tiofeno e a Piridina, e então realizar uma análise comparativa entre as moléculas pré-bióticas orgânicas heterocíclicas de cinco e seis membros, considerando suas similaridades e as diferenças entre elas.

Referências

- [1] TAYLOR, J. R. *Scattering theory: the quantum theory of nonrelativistic collisions*. Wiley, New York, 1972.
- [2] FARINA, J. E. *Quantum theory of scattering processes*. Pergamon, 1973.
- [3] HERTZ, H. Ueber einen einfluss des ultravioletten lichtes auf die electriche entladung. *Annalen der Physik*, v. 267, n. 8, p. 983–1000, 1887.
- [4] MOLINA, M. J.; ROWLAND, F. S. Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom-catalysed destruction of ozone. *Nature*, London, v. 249, n. 5460, p. 810–812, 1974.
- [5] ROWLAND, F.; MOLINA, M. *Rev. geophys. space phys.* 1975.
- [6] MICO, B. A.; POHL, L. R. Reductive oxygenation of carbon tetrachloride: trichloromethylperoxyl radical as a possible intermediate in the conversion of carbon tetrachloride to electrophilic chlorine. *Archives of biochemistry and biophysics*, v. 225, n. 2, p. 596–609, 1983.
- [7] DIAS, A. A. *Fotoionização de moléculas e átomos*. 2005. Tese (Doutorado em Física) - 2005.
- [8] ZIMMERMANN, R.; HANLEY, L. *Photoionization and photo-induced processes in mass spectrometry: Fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, 2021.
- [9] ELAND, J. H. D. *Photoelectron spectroscopy: an introduction to ultraviolet photoelectron spectroscopy in the gas phase*. Elsevier, 2013.
- [10] RABALAIS, J. W. *Principles of ultraviolet photoelectron spectroscopy. (No Title)*, 1977.
- [11] BALLARD, R. *Photoelectron spectroscopy and molecular orbital theory*, adam hilger ltd. *Bristol, UK*, 1978.
- [12] BERKOWITZ, J. *Photoabsorption, photoionization, and photoelectron spectroscopy*. Academic Press, 2012.
- [13] SOUSA, J. N. *ESTUDO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DA SEÇÃO DE CHOQUE DE FOTOIONIZAÇÃO E FOTOABSORÇÃO DE MOLÉCULAS ORGÂNICAS HETEROCÍCLICAS NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA DE VÁCUO*. 2019. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal da Bahia, 2019.

- [14] ROSI, M.; SGAMELLOTTI, A.; TARANTELLI, F.; ANDREEV, V.; GOFMAN, M.; NEFEDOV, V. Theoretical investigation of the energy dependence of photoionization cross-sections and angular distributions of photoemission of CH_4 and CF_4 . *Journal of electron spectroscopy and related phenomena*, v. 41, n. 2, p. 439–452, 1986.
- [15] POWIS, I. Continuum $\text{ms-x}\alpha$ calculations for core and outer valence shell photoionization of PF_3 . *Chemical physics letters*, v. 215, n. 4, p. 269–274, 1993.
- [16] HORÁČEK, J.; SASAKAWA, T. Method of continued fractions with application to atomic physics. ii. *Physical Review A*, Woodbury, v. 30, n. 5, p. 2274, 1984.
- [17] HORÁČEK, J.; SASAKAWA, T. Method of continued fractions with application to atomic physics. *Physical Review A*, New York, v. 28, n. 4, p. 2151, 1983.
- [18] HORÁČEK, J.; SASAKAWA, T. Method of continued fractions for on-and off-shell t matrix of local and nonlocal potentials. *Physical Review C*, v. 32, n. 1, p. 70, 1985.
- [19] NASCIMENTO, E. M.; MACHADO, L. E.; RIBEIRO, E.; BRESCANSIN, L. M.; LEE, M.-T. A theoretical study on the photoionization of the valence orbitals of phosphine. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 17, p. 162–167, 2006.
- [20] TASHIRO, M. Application of the r -matrix method to photoionization of molecules. *The Journal of chemical physics*, v. 132, n. 13, 2010.
- [21] SCHWINGER, J. A variational principle for scattering problems. In: . c1947. v. 72. p. 742–742.
- [22] LIPPMANN, B. Ba lippmann and j. schwinger, *phys. rev.* 79, 469 (1950). *Phys. Rev.*, v. 79, p. 469, 1950.
- [23] LUCCHESI, R. R.; MCKOY, V. Application of the schwinger variational principle to electron-ion scattering in the static-exchange approximation. *Physical Review A*, New York, v. 21, n. 1, p. 112–123, 1980.
- [24] DOS SANTOS, A.; BRESCANSIN, L.; LEE, M.-T.; MACHADO, L. Photoionization of C_2F_4 in the vuv region. *International journal of quantum chemistry*, v. 106, n. 13, p. 2552–2557, 2006.
- [25] LUCCHESI, R. R.; MCKOY, V. Padé-approximant corrections to general variational expressions of scattering theory: Application to 5σ photoionization of carbon monoxide. *Physical Review A*, New York, v. 28, n. 3, p. 1382, 1983.
- [26] PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, v. 23, n. 10, p. 5048, 1981.
- [27] PADIAL, N.; NORCROSS, D. Parameter-free model of the correlation-polarization potential for electron-molecule collisions. *Physical Review A*, Woodbury, v. 29, n. 4, p. 1742, 1984.
- [28] SZABO, A.; OSTLUND, N. S. *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*. Courier Corporation, 2012.

- [29] MORGON, N. H.; COUTINHO, K. *Métodos de química teórica e modelagem molecular*. Editora Livraria da Física, 2007.
- [30] ROOTHAAN, C. C. J. New developments in molecular orbital theory. *Reviews of modern physics*, v. 23, n. 2, p. 69, 1951.
- [31] VIANA, J. D. M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. Teoria quântica de moléculas e sólidos: Simulação computacional. *Editora Livraria da Física, São Paulo*, 2004.
- [32] GALANTE, D.; SILVA, E. P.; RODRIGUES, F.; HORVATH, J. E.; AVELLAR, M. G. B. *Astrobiologia: uma ciência emergente*. São Paulo-SP: Tikinet Edição Ltda, 2016.
- [33] SCHOPF, J. W. *Life's origin: the beginnings of biological evolution*. Univ of California Press, 2002.
- [34] TANAKA, H.; PRUDENTE, F.; MEDINA, A.; MARINHO, R.; HOMEM, M.; MACHADO, L.; FUJIMOTO, M. Photoabsorption and photoionization cross sections for formaldehyde in the vacuum-ultraviolet energy range. *The Journal of Chemical Physics*, v. 146, n. 9, 2017.
- [35] WAN, J.; MELLER, J.; HADA, M.; EHARA, M.; NAKATSUJI, H. Electronic excitation spectra of furan and pyrrole: Revisited by the symmetry adapted cluster–configuration interaction method. *The Journal of Chemical Physics*, v. 113, n. 18, p. 7853–7866, 2000.
- [36] HOLLAND, D.; KARLSSON, L.; VON NIESSEN, W. The identification of the outer valence shell π -photoelectron bands in furan, pyrrole and thiophene. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, v. 113, n. 2-3, p. 221–239, 2001.
- [37] LO, P.-K.; LAU, K.-C. High-level ab initio predictions for the ionization energies and heats of formation of five-membered-ring molecules: thiophene, furan, pyrrole, 1, 3-cyclopentadiene, and borole, $c_4h_4x/c_4h_4x^+$ ($x= s, o, nh, ch_2, \text{ and } bh$). *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 115, n. 5, p. 932–939, 2011.
- [38] TROFIMOV, A.; ZAITSEVA, I.; MOSKOVSKAYA, T.; VITKOVSKAYA, N. Theoretical investigation of photoelectron spectra of furan, pyrrole, thiophene, and selenole. *Chemistry of heterocyclic compounds*, v. 44, p. 1101–1112, 2008.
- [39] LUCCHESI, R. R.; ZURALES, R. W. Comparison of the random-phase approximation with the multichannel frozen-core hartree-fock approximation for the photoionization of n 2. *Physical Review A*, Woodbury, v. 44, n. 1, p. 291, 1991.
- [40] JOACHAIN, C. J. *Quantum collision theory*. 1975.
- [41] JACKSON, J. D. Classical electrodynamics (john wiley and sons, inc. *Chap*, New York, v. 8, 1998.
- [42] GREINER, W. *Quantum mechanics, special chapters*. Editora Springer, 1989.
- [43] STEINFELD, J. I. *Molecules and radiation: An introduction to modern molecular spectroscopy*. Courier Corporation, 2012.

- [44] SAKURAI, J. J. *Modern quantum mechanics*. Pearson, 2014. v. 261.
- [45] SCHATZ, G. C.; RATNER, M. A. *Quantum mechanics in chemistry*. Courier Corporation, 2002.
- [46] WOLFSBERG, M. Dipole velocity and dipole length matrix elements in π electron systems and configuration interaction. *The Journal of Chemical Physics*, v. 23, n. 5, p. 793–795, 1955.
- [47] MEAD, C. A.; MOSCOWITZ, A. Dipole length versus dipole velocity in the calculation of infrared intensities with born–oppenheimer wave functions. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 1, n. 3, p. 243–249, 1967.
- [48] BETHE, H. A.; SALPETER, E. E. *Quantum mechanics of one-and two-electron atoms*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [49] LUCCHESI, R. R.; RASEEV, G.; MCKOY, V. Studies of differential and total photoionization cross sections of molecular nitrogen. *Physical Review A*, New York, v. 25, n. 5, p. 2572, 1982.
- [50] NASCIMENTO, E. D. *Estudos sobre a fotoionização de moléculas de interesse tecnológico na região do vuv*. 2003. Tese (Doutorado em Física) - Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, 2003.
- [51] COOPER, J.; ZARE, R. N. Angular distribution of photoelectrons. *The Journal of Chemical Physics*, v. 48, n. 2, p. 942–943, 1968.
- [52] MANSON, S. T.; STARACE, A. F. Photoelectron angular distributions: energy dependence for s subshells. *Reviews of Modern Physics*, New York, v. 54, n. 2, p. 389, 1982.
- [53] SOUZA, G. L. C. D. *Estudo teórico e experimental da interação de elétrons com moléculas poliatômicas*. 2010. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal de São Carlos, 2010.
- [54] ZHONG, Z.-P.; LI, J.-M. A study of the broad enhancement phenomena in the molecular continuum region: Co spectra in the valence energy region. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, v. 37, n. 4, p. 735, 2004.
- [55] CHAVES, A.; SHELLARD, R. C. *Física para o brasil: pensando o futuro: o desenvolvimento da física e sua inserção na vida social e econômica do país*. Sociedade Brasileira de Física, 2005.
- [56] BORN, MAX E OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der physik*, v. 389, n. 20, 1927.
- [57] BORN, M.; HUANG, K. Dynamical theory of crystal lattices oxford university press. *London, New York*, 1954.
- [58] SLATER, J. C. The theory of complex spectra. *Physical Review*, New York, v. 34, n. 10, p. 1293, 1929.

- [59] CASTRO, M.; CANUTO, S.; MORGON, N.; COUTINHO, K. Métodos de química teórica e modelagem molecular. *Ed, N, H, Morgon e K, Coutinho, Editora Livraris da Física, São Paulo, 2007.*
- [60] LÖWDIN, P.-O. Correlation problem in many-electron quantum mechanics i. review of different approaches and discussion of some current ideas. *Advances in chemical physics*, p. 207–322, 1958.
- [61] SHAVITT, I. Methods of electronic structure theory. *HF Schaefer, III, Ed, 1977.*
- [62] MØLLER, C.; PLESSET, M. S. Note on an approximation treatment for many-electron systems. *Physical review*, v. 46, n. 7, p. 618, 1934.
- [63] PARR, R. Density functional theory. *Density functional theory of atoms and molecules*, 1989.
- [64] KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965.
- [65] PERDEW, J. P.; YUE, W. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Physical review B*, v. 33, n. 12, p. 8800, 1986.
- [66] PERDEW, J. P.; CHEVARY, J. A.; VOSKO, S. H.; JACKSON, K. A.; PEDERSON, M. R.; SINGH, D. J.; FIOLETTI, C. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical review B*, v. 46, n. 11, p. 6671, 1992.
- [67] BEEKE, A. D. Density-functional thermochemistry. iii. the role of exact exchange. *J. Chem. Phys.*, v. 98, n. 7, p. 5648–6, 1993.
- [68] LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*, v. 37, n. 2, p. 785, 1988.
- [69] ARRUDA, P. M. *Algumas considerações sobre conjuntos de bases para cálculos de propriedades elétricas*. 2009. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória - ES, 2009.
- [70] KENDALL, R. A.; DUNNING JR, T. H.; HARRISON, R. J. Electron affinities of the first-row atoms revisited. systematic basis sets and wave functions. *The Journal of chemical physics*, v. 96, n. 9, p. 6796–6806, 1992.
- [71] DUNNING JR, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. i. the atoms boron through neon and hydrogen. *The Journal of chemical physics*, v. 90, n. 2, p. 1007–1023, 1989.
- [72] FRISCH, M. et al. Gaussian 03 rev. e. 01. <http://www.gaussian.com/>, 2004.
- [73] NATALENSE, A. P.; LUCCHESI, R. R. Cross section and asymmetry parameter calculation for sulfur 1s photoionization of sf 6. *The Journal of chemical physics*, v. 111, n. 12, p. 5344–5348, 1999.

- [74] MONTE, S. A. D.; VENTURA, E. A importância do método de hartree no ensino de química quântica. *Química Nova*, v. 34, p. 527–534, 2011.
- [75] MAHARANI, V.; SUNDARAMANICKAM, A.; BALASUBRAMANIAN, T. In vitro anticancer activity of silver nanoparticle synthesized by escherichia coli vm1 isolated from marine sediments of ennore southeast coast of india. *Enzyme and microbial technology*, v. 95, p. 146–154, 2016.
- [76] CADIOLI, L. P.; SALLA, L. D. Nanotecnologia: um estudo sobre seu histórico, definição e principais aplicações desta inovadora tecnologia. *Revista de Ciências exatas e tecnologia*, v. 1, n. 1, p. 98–105, 2006.
- [77] STEFANI, H. A. *Introdução à química de compostos heterocíclicos*. Grupo Gen-Guanabara Koogan, 2000.
- [78] DE SOUZA, G. G. B.; COUTINHO, L.; NUNEZ, C.; BERNINI, R.; CASTILHO, R.; LAGO, A. Excitation and ionic fragmentation of gas-phase biomolecules using electrons and synchrotron radiation. In: . c2007. v. 88. p. 012005.
- [79] ABYAR, F.; FARROKHPOUR, H. Ionization of vitamin c in gas phase: Theoretical study. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, v. 160, p. 11–17, 2016.
- [80] FAZZIO, A.; WATARI, K. Introdução à teoria de grupos aplicada em moléculas e sólidos. *Santa Maria: UFSM*, 2009.
- [81] BODE, B. M.; GORDON, M. S. Macmolplt: a graphical user interface for games. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, v. 16, n. 3, p. 133–138, 1998.
- [82] CHONG, D. P. Density functional theory study of the vertical ionization energies of the valence and core electrons of cyclopentadiene, pyrrole, furan, and thiophene. *Canadian Journal of Chemistry*, v. 89, n. 12, p. 1477–1488, 2011.
- [83] SERRANO-ANDRES, L.; MERCHAN, M.; NEBOT-GIL, I.; ROOS, B. O.; FULSCHER, M. Theoretical study of the electronic spectra of cyclopentadiene, pyrrole, and furan. *Journal of the American Chemical Society*, Washington, v. 115, n. 14, p. 6184–6197, 1993.
- [84] TROFIMOV, A.; SCHIRMER, J. Polarization propagator study of electronic excitation in key heterocyclic molecules ii. furan. *Chem. Phys.*, v. 224, n. 2-3, p. 175–190, 1997.
- [85] BUTSCHER, W.; THUNEMANN, K.-H. A non-empirical scf and ci study of the electronic spectrum of pyrrole. *Chem. Phys. Lett.*, v. 57, n. 2, p. 224–229, 1978.
- [86] RAWLINGS, D. C.; DAVIDSON, E. R. The rayleigh-schrödinger bk method applied to the lower electronic states of pyrrole. *Chem. Phys. Lett.*, v. 98, n. 5, p. 424–427, 1983.
- [87] FLICKER, W. M.; MOSHER, O. A.; KUPPERMANN, A. Electron impact investigation of electronic excitations in furan, thiophene, and pyrrole. *J. Chem. Phys.*, v. 64, n. 4, p. 1315–1321, 1976.

- [88] COOPER, C.; WILLIAMSON, A.; MILLER, J. C.; COMPTON, R. Resonantly enhanced multiphoton ionization of pyrrole, n-methyl pyrrole, and furan. *J. Chem. Phys.*, v. 73, n. 4, p. 1527–1537, 1980.
- [89] HORVATH, G.; KISS, A. The electronic spectra of five-membered heterocyclic compounds. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, v. 23, n. 4, p. 921–924, 1967.
- [90] FAZZIO, A.; WATARI, K. *Introdução à teoria de grupos com aplicações em moléculas e sólidos*. 2009.
- [91] ALPARONE, A.; REIS, H.; PAPADOPOULOS, M. G. Theoretical investigation of the (hyper) polarizabilities of pyrrole homologues $c_4h_4x_h$ ($x= n, p, as, sb, bi$). a coupled-cluster and density functional theory study. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 110, n. 17, p. 5909–5918, 2006.
- [92] BRAUNSTEIN, M.; MCKOY, V. Shape resonances in the photoionization of n_2o . *The Journal of chemical physics*, v. 87, n. 1, p. 224–228, 1987.
- [93] BRESCANSIN, L.; LEE, M.-T.; MACHADO, L.; LIMA, M.; MCKOY, V. Photoionization cross sections and asymmetry parameters for ethylene. *Brazilian Journal of Physics*, São Paulo, v. 27, p. 468–474, 1997.
- [94] MCGLYNN, S. P.; FINDLEY, G. L.; HUEBNER, R. H. *Photophysics and photochemistry in the vacuum ultraviolet*. Springer Science & Business Media, 2012. v. 142.
- [95] FERRAZ, J. R. Efeito de absorção em espalhamento de elétrons por molécula de formaldeído. 2011.
- [96] DE OLIVEIRA, E. M.; LIMA, M. A.; BETTEGA, M. H.; SANCHEZ, S. D.; DA COSTA, R. F.; VARELLA, M. T. D. N. Low-energy electron collisions with pyrrole. *The Journal of chemical physics*, v. 132, n. 20, 2010.
- [97] SWANSON, J. R.; ARMSTRONG JR, L. Multiconfiguration hartree-fock calculation of photoionization cross sections of the rare gases. *Physical Review A*, New York, v. 15, n. 2, p. 661, 1977.
- [98] KINSINGER, J. A.; TAYLOR, J. W. The importance of the asymmetry parameter for interpreting photoelectron spectral intensities. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, v. 10, n. 4, p. 445–456, 1973.
- [99] LLOYD, D. Dw turner, c. baker, ad baker and cr brundle, molecular photoelectron spectroscopy| a handbook of he 584a spectra, wiley-interscience, london, 1970, 386+ x pp., price£ 7.00, 1972.
- [100] EVANS, S.; GREEN, J.; GREEN, M. Af orchard und dw turner. *Discussions of the Faraday Society*, v. 47, 1969.
- [101] ELAND, J. Photoelectron spectra of conjugated hydrocarbons and heteromolecules. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, v. 2, n. 6, p. 471–484, 1969.

- [102] SUZUKI, Y.-I.; SUZUKI, T. Photoelectron angular distribution in valence shell ionization of heteroaromatic molecules studied by the continuum multiple scattering $x\alpha$ method. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 112, n. 3, p. 402–411, 2008.
- [103] PONZI, A.; SAPUNAR, M.; ANGELI, C.; CIMIRAGLIA, R.; DOŠLIĆ, N.; DECLEVA, P. Photoionization of furan from the ground and excited electronic states. *The Journal of Chemical Physics*, v. 144, n. 8, 2016.
- [104] KELLER, P.; TAYLOR, J.; CARLSON, T.; GRIMM, F. A systematic angle-resolved photoelectron study of π orbitals in unsaturated organic molecules. *Journal of electron spectroscopy and related phenomena*, v. 33, n. 4, p. 333–345, 1984.
- [105] SELL, J. A.; KUPPERMANN, A. Angular distributions in the photoelectron spectroscopy of furan, thiophene, and pyrrole. *Chemical Physics Letters*, Amsterdam, v. 61, n. 2, p. 355–362, 1979.
- [106] PONZI, A.; SAPUNAR, M.; DOŠLIĆ, N.; DECLEVA, P. Photoionization of pyrrole from the b 2 state: a computational study on the effects of rydberg–valence mixing. *Theoretical Chemistry Accounts*, v. 139, n. 8, p. 137, 2020.
- [107] SZMYTKOWSKI, C.; MOŽEJKO, P.; PTASIŃSKA-DENGA, E.; SABISZ, A. Cross sections for electron scattering from furan molecules: Measurements and calculations. *Physical Review A*, Woodbury, v. 82, n. 3, p. 032701, 2010.
- [108] VRANOVA, J.; CIESAROVA, Z. et al. Furan in food—a review. *Czech J Food Sci*, v. 27, n. 1, p. 1–10, 2009.
- [109] CABAÑAS, B.; VILLANUEVA, F.; MARTÍN, P.; BAEZA, M.; SALGADO, S.; JIMÉNEZ, E. Study of reaction processes of furan and some furan derivatives initiated by cl atoms. *Atmospheric Environment*, v. 39, n. 10, p. 1935–1944, 2005.
- [110] MILLEFIORI, S.; ALPARONE, A. (hyper) polarizability of chalcogenophenes c_4h_4x ($x = o, s, se, te$) conventional ab initio and density functional theory study. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, v. 431, n. 1-2, p. 59–78, 1998.