

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

Tese de Doutorado

**SEÇÕES DE CHOQUE ABSOLUTAS DE FOTOABSORÇÃO E
FOTOIONIZAÇÃO DO FORMALDEÍDO E DO ÁCIDO FÓRMICO:
UMA ABORDAGEM EXPERIMENTAL.**

Helder Kenji Tanaka

Salvador - 2018

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

Tese de Doutorado

**SEÇÕES DE CHOQUE ABSOLUTAS DE FOTOABSORÇÃO E
FOTOIONIZAÇÃO DO FORMALDEÍDO E DO ÁCIDO FÓRMICO:
UMA ABORDAGEM EXPERIMENTAL.**

Helder Kenji Tanaka

Orientador: Ricardo dos Reis Teixeira Marinho

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

Salvador - 2018

Agradecimentos

Ao Ricardo Marinho, pela orientação, ensinamentos, amizade e conselhos.

Ao saudoso professor Edmar Nascimento, pelos ensinamentos.

Ao Frederico Prudente, pelo incentivo, ensinamentos, conversas e conselhos.

Ao Manoel Gustavo Homem, pelos ensinamentos e conversas.

Ao LNLS, pelo apoio financeiro e “Tempo de Luz”. À FAPESB pela bolsa de doutorado, CNPq e CAPES pelo apoio financeiro aprovado na Chamada Pública nº 06/2011 CASADINHO/PROCAD e PGIF – UFBA pelo apoio financeiro.

Aos irmãos Tiago Silveira, Thiago Barbosa, Marivaldo Mendonça e Ismael Ferreira, pelo apoio, conversas e ajudas.

Aos professores e amigos do LEMFF, pelo apoio e ajuda.

Aos amigos do IFBA – Campus Porto Seguro, pelo apoio e conselhos.

Aos meus pais, Clóvis e Helena, e minha querida irmã, Karla, pelo apoio e por não me deixarem desistir no meio do caminho.

À minha querida amada, Luciana, pela motivação, carinho e conversas nas horas mais difíceis.

RESUMO

Nesta tese, desenvolvemos um estudo experimental da fotoabsorção, fotoionização, decaimento neutro e rendimento quântico na região do ultravioleta de vácuo das moléculas orgânicas de formaldeído (H_2CO) e de ácido fórmico (HCOOH) em fase gasosa. A motivação do estudo se deve ao fato de que as moléculas estudadas são extensivamente detetadas no meio interestelar e que estas, nas regiões de formação de estrelas, interagem com radiações ionizantes na faixa do ultravioleta, entre outras faixas de energias. As medidas foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) utilizando a técnica da dupla câmara de ionização que foi acoplado à linha de luz D05A-TGM, que possui um monocromador de grades toroidais e um filtro de neônio para evitar contaminação de harmônicos superiores na faixa de energia estudada. Na técnica utilizada para obtenção das seções de choque absolutas, a seção de choque de fotoabsorção é uma medida direta. Com posse da informação da seção de choque de fotoabsorção e do rendimento quântico, facilmente são calculadas as seções de choque de fotoionização e decaimento neutro. Espectros experimentais de fotoabsorção do formaldeído encontrados na literatura (na mesma faixa de energia) têm baixa resolução e provavelmente com contaminações de harmônicos superiores. Os estudos teóricos da seção de choque de fotoionização do formaldeído da literatura possuem uma discrepância com o espectro experimental do presente trabalho, implementando um estudo teórico, utilizando um código computacional baseado no método variacional iterativo de Schwinger (SVIM), discrepâncias observadas foram reduzidas. Resultados experimentais das seções de choque absolutas do ácido fórmico obtidas possuem um mesmo perfil de valores encontrados na literatura, apesar de apresentarem certa discrepância. O cálculo da polarizabilidade estática usando a regra de soma TKR para o ácido fórmico, obtida a partir do espectro da seção de choque de fotoabsorção, indica uma maior confiabilidade dos resultados obtidos neste trabalho.

Palavras – Chave: Seção de choque de Fotoabsorção e Fotoionização, Fótons, Formaldeído, Ácido Fórmico.

ABSTRACT

An experimental study of the absolute photoabsorption, photoionization, neutral decay and quantum yield in the vacuum ultraviolet range of formaldehyde (H_2CO) and formic acid (HCOOH) in the gas phase were performed.

The measurements were done at D05A-TGM beamline of the Brazilian Synchrotron Laboratory (LNLS) using the double ion chamber technique. TGM beamline has a toroidal monochromator and a neon filter to cut off high harmonics photons in the range of energy studied. The double ion chamber technique allows to obtain absolute photoabsorption cross sections directly – with this information and the quantum yield, the photoionization and neutral decay cross sections are easily calculated. Experimental results founded in the literature of formaldehyde photoabsorption cross section in the same energy range have low resolution and probably have contribution of higher energies photons due higher harmonics.

Theoretical studies of the formaldehyde photoionization cross section of the literature have a discrepancy with the experimental spectrum of the present work. A theoretical study, using a computational code based on the iterative Schwinger variational method (SVIM), observed discrepancies were reduced.

Experimental absolute cross sections results obtained to formic acid have the same profile of values found in the literature, although they present a certain discrepancy. The calculation of the dipole static polarizability using the sum rule TKR for formic acid, obtained from the cross section photoabsorption spectrum, indicates a greater reliability of the results obtained in this work.

Keywords: Absolute Photoabsorption Cross Section, Absolute Photoionization Cross Section, Formaldehyde, Formic Acid.

CONTEÚDO

LISTA DE TABELAS.....	6
LISTA DE FIGURAS.....	7
1.INTRODUÇÃO.....	9
1.1 Meio interestelar.....	11
1.2 Moléculas identificadas no meio interestelar.....	12
1.2.1 Formaldeído.....	12
1.2.2 Ácido fórmico.....	13
1.3 Apresentação.....	16
2.FOTOIONIZAÇÃO MOLECULAR.....	17
2.1 Interação da radiação com a matéria.....	17
2.1.1 Teoria semiclássica de campos eletromagnéticos.....	17
2.1.2 Teoria quântica do sistema molecular.....	19
2.1.3 Seções de choque de absorção.....	20
2.2 A seção de choque de fotoionização.....	25
3. METODOLOGIA.....	28
3.1 O LNLS e a linha TGM	28
3.2 Espectrometria de absorção molecular no ultravioleta	29
3.3 Seção de Choque de Fotoionização e Decaimento Neutro	33
4. RESULTADOS.....	36
4.1 Formaldeído.....	36
4.2 Ácido fórmico	43
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	50
Apêndice 1 Método Variacional Iterativo de Schwinger (SVIM).....	52
A.1 A equação de Lippermann-Schwinger.....	52
A.2 O método variacional iterativo de Schwinger.....	56
Apêndice 2 Regra de soma de Thomas, Kuhn e Reich (TKR).....	60
Anexo 1	66
Anexo 2	67
Anexo 3.....	69

LISTA DE TABELAS

1.1	Comparação de resultados de seção de choque de fotoabsorção com diferentes artigos	15
A.1	Propriedades molecular da regra de soma TKR.....	60
A.2	Moléculas identificadas no meio interestelar.....	66
A.3	Seções de choque de fotoabsorção, fotoionização e decaimento neutro e o rendimento quântico do ácido fórmico.....	67

LISTA DE FIGURAS

1.1	Esquema dos processos de fotoabsorção, fotoionização e decaimento.....	10
3.1	Esquema da dupla câmara de ionização utilizada no trabalho.....	31
4.1	Resultado da seção de choque de fotoabsorção do formaldeído.....	36
4.2	Comparação entre seções de choque de fotoabsorção.....	38
4.3	Gráfico da força do oscilador de dipolo em função da energia do fóton.....	39
4.4	Gráfico do rendimento quântico do ácido fórmico.....	40
4.5	Gráficos com as seções de choque de fotoabsorção, fotoionização e decaimento neutro do formaldeído	41
4.6	A seção de choque de fotoionização do formaldeído somada $(2b_2^{-1} + 1b_1^{-1} + 5a_1^{-1} + 1b_2^{-1})$. Comparação entre os resultados teóricos e experimentais.....	42
4.7	Gráfico da seção de choque de fotoabsorção do ácido fórmico.....	43
4.8	Comparação da seção de choque de fotoabsorção do ácido fórmico.....	45
4.9	Gráfico da força de oscilador em função da energia do fóton.....	46
4.10	Gráfico do rendimento quântico do ácido fórmico.....	47
4.11	Gráficos com as seções de choque de fotoabsorção, fotoionização e decaimento neutro do ácido fórmico.....	48
4.12	Comparação das seções de choque de fotoionização do ácido fórmico.....	49

1. INTRODUÇÃO

A Física Atômica e Molecular estuda os fenômenos que envolvem átomos e moléculas e, por isso mesmo, se encontra numa região de fronteira com a Química. Dentro desta área do conhecimento temos a área de Espectros Moleculares e Interações de Fótons com Moléculas que nos permite mapear a estrutura molecular e estudar a interação da radiação com a matéria e seus efeitos. Criada e desenvolvida no fim do século XIX e início do século XX, quando as teorias atômicas começaram a desvendar mistérios como a compreensão do espectro de absorção e emissão do hidrogênio, a área teve avanços importantes nas últimas décadas com descobertas que motivaram a obtenção de Prêmios Nobel. Como exemplos temos: o prêmio Nobel de 1981 que foi no desenvolvimento da espectroscopia a laser e da espectroscopia eletrônica de alta resolução; a premiação de 1989 foi dividida em dois estudos: em um deles desenvolveu-se o método utilizando campos magnéticos para capturar átomos carregados, o “ion trap” (armadilha de íons), e assim facilitou o estudo das propriedades e os espectros dos átomos; em 1994 – Espectroscopia de nêutrons; 1995 - Detecção do neutrino; 1999 e 2002 – contribuições para astrofísica.

Com avanços da tecnologia foi possível desenvolver computadores com processadores velozes e grandes memórias para armazenamento de dados que permitiram cálculos *ab-initio* de alta complexidade. O desenvolvimento da tecnologia possibilitou ainda a construção de avançadas estações experimentais e fontes de excitação e/ou ionização, que permitem uma melhor compreensão das propriedades físico-químicas de sistemas moleculares diversos por meio da interação radiação-matéria. Nestas estações experimentais é possível, por exemplo, simular ambientes extraterrestres, e em particular o meio interestelar, local onde contém gás e poeira, cuja densidade é de um átomo de hidrogênio por centímetro cúbico, e radiação ionizante proveniente das estrelas.

Na Física de radiações e áreas relacionadas, é de grande interesse científico o entendimento da dinâmica de absorção de fótons por alvos moleculares e como essas moléculas se comportam após absorver a energia do fóton, ou seja, quais são os prováveis canais de decaimento. O processo de absorver a energia do fóton é chamado de fotoabsorção. E se durante um processo de fotoabsorção a energia do fóton for suficiente para promover a excitação de um elétron de um orbital de energia mais baixa para um orbital de maior energia, a molécula para um estado chamado excitado [1].

Já o processo de fotoionização é no qual um ou mais fótons são absorvidos pelo alvo neutro, induzindo uma transição eletrônica na qual, elétrons são excitados para a região do contínuo, deixando o alvo ionizado. Além dos processos envolvendo a emissão de um elétron para o contínuo, existe outro canal possível após a absorção do fóton que é a geração de um estado superexcitado, neste caso chamado de estado pré-dissociativo, que posteriormente decai pela dissociação da molécula gerando dois ou mais fragmentos neutros. Ainda neste caso, um ou dois fragmentos podem estar excitados, e podem decair por fluorescência. Outra probabilidade é a molécula no estado superexcitado simplesmente decair por fluorescência sem a necessidade de fragmentar-se. Alguns destes processos são ilustrados na figura 1.1.

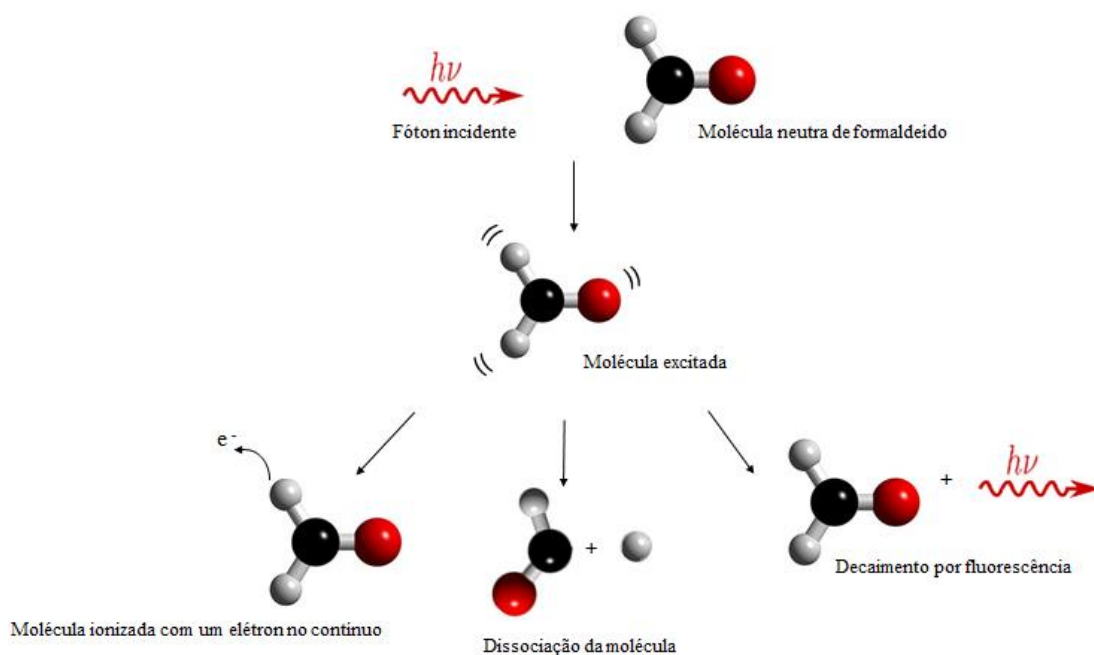


Figura 1.1: Esquema dos processos de fotoabsorção, fotoionização e decaimento.

O estudo da fotoexcitação, fotodissociação e fotoionização de moléculas com interesse biológico podem revelar importantes aspectos nas variadas áreas do conhecimento – dentre estas temos a astrobiologia. A astrobiologia é um estudo multidisciplinar sobre vida no universo e esta aborda temas como: a origem, evolução e distribuição no universo [2].

A astroquímica é uma das ramificações da astrobiologia. A astroquímica é uma ciência experimental, teórica e observacional que investiga a formação, destruição e busca moléculas em diversos ambientes astronômicos e têm um papel fundamental para a compreensão dos processos que levam à origem, evolução e destruição da vida nas Galáxias. A astroquímica

estuda ainda a evolução química das moléculas, ou seja, formação de moléculas complexas (como as moléculas biológicas) a partir de moléculas simples [2,3,4].

Resultados de ionização de moléculas orgânicas simples podem ser úteis para a modelagem simples de ambientes atmosféricos ou interestelares onde a interação de fótons/elétrons com moléculas desempenha um papel importante no equilíbrio energético do meio. Hoje é possível simular um ambiente astroquímico nos laboratórios espalhados pelo planeta. Com as mais variadas fontes de luz e nas faixas energéticas desejadas para haver a interação da radiação com todos os estados físicos da matéria. Esta tese foi trabalhada com moléculas orgânicas no estado gasoso a baixa pressão. A faixa de energia de ultravioleta de vácuo (UVV, 6-100 eV) é a faixa de energia na qual a maioria das moléculas orgânicas se ionizam.

1.1 Meio interestelar

As galáxias são compostas de estrelas, nebulosas gasosas e o meio interestelar. Embora a maior parte da massa das galáxias esteja concentrada em estrelas, o meio interestelar não é completamente vazio de matéria. Principalmente nos discos das galáxias, o meio interestelar contém gás e poeira. A densidade típica do meio interestelar é de um átomo de hidrogênio por centímetros cúbicos e, aproximadamente, 100 grãos de poeira por quilômetro cúbico. Que é uma densidade bem baixa quando comparadas as estrelas ou nebulosas.

O gás interestelar é constituído, na maior parte, por hidrogênio neutro (HI), que não é luminoso. Perto de estrelas muito quentes e massivas, o hidrogênio é ionizado pela radiação ultravioleta provinda das estrelas e brilha por fluorescência. Se existe suficiente hidrogênio ao redor dessas estrelas, ele será visível como uma nebulosa gasosa de emissão, brilhante, chamada região HII, ou nebulosa de emissão [7].

O HI emite uma linha espectral no comprimento de onda de 21cm, que é usada como referência para mapear a distribuição desse gás e que teve papel importante na determinação da estrutura espiral das galáxias. As regiões de nuvens de gás hidrogênio ionizado (HII) ocorrem principalmente quando estrelas emitem fótons na região do ultravioleta com energias acima de 13,6 eV, quando os átomos de hidrogênio absorvem estes fótons, os elétrons ganham energia suficiente para se liberarem do núcleo e o gás fica ionizado [7].

A quantidade de gás do meio interestelar diminui continuamente com o tempo, pois novas gerações de estrelas se formam a partir de colapso de nuvens moleculares gigantes. O colapso e fragmentação dessas nuvens dão origem a aglomerados estelares, que são agrupamentos de estrelas nos quais todas têm quase mesma idade e estão, aproximadamente, à mesma distância da Terra.

A poeira interestelar é composta principalmente de grafite, silicatos e gelo de água, em grãos de diversos tamanhos (de 0,1 a 1 μm) e tem uma temperatura da ordem de 10 a 20K no meio interestelar, e chega a 600K em uma região HII [7].

Na tabela A.1 (Apêndice) são apresentadas várias moléculas detectadas no interestelar através de diversas técnicas de espectroscopia. Dentre estas moléculas, inclui várias biomoléculas. Foram detectadas diferentes abundâncias de moléculas no meio interestelar, sendo que as moléculas mais simples com maiores abundâncias. Uma das razões para isto ocorrer, se deve ao fato da radiação ionizante fragmentar as moléculas mais complexas formando assim moléculas menores.

1.2 Moléculas identificadas no meio interestelar

1.2.1 Formaldeído

Como o formaldeído foi a primeira molécula poliatômica orgânica a ser observada no ambiente interestelar, sua origem é um assunto de grande importância para os astrônomos e astroquímicos interessados nos processos de evolução química interestelar e pode auxiliar na compreensão das moléculas de aldeído e cetona mais complexas. Devido a estes fatos, a ionização do formaldeído tem recebido atenção considerável [8].

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

Devido a sua simplicidade e importância para o entendimento nos processos de evolução química, existem vários estudos teóricos e experimentais envolvendo a fotoionização do formaldeído. Dentre os trabalhos teóricos, podemos citar o do Bombach *et*

al. [9], publicado em 1981, que estudou o comportamento dos fragmentos de cátions moleculares do formaldeído utilizando a técnica de espectroscopia de coincidência entre fotoelétrons e fotoíons (PEPICO – Photoelectron-Photoion Coincidence technique). Em 1978, Langhoff *et al.* [10], publicaram um trabalho teórico das seções de choque de fotoabsorção parcial e total, e de fotoionização utilizando cálculos *ab initio* realizados no nível estático-troca de canais separados (IVO – Separated-Channel Estatic-Exchange).

Dentre os trabalhos experimentais, Mentall *et al.* [11] (1971) nos apresentaram o espectro de fotoabsorção e de fotoionização na região de 6,2 a 20,7 eV. O aparato experimental consistiu de uma fonte de radiação síncrotron e tubos fotomultiplicadores (PMT, Photomultiplier Tube) – lembrando que para obtermos a seção de choque de absorção são necessárias as medidas de fluxo com e sem amostra (ver a equação 3.3 da seção 3.2). O artigo identifica, no espectro de absorção, estados superexcitados composta principalmente por séries de Rydberg.

Cooper *et al.* [12], em 1996, publicam a seção de choque de fotoabsorção, fotoionização e rendimento quântico na faixa de 3 a 200 eV usando espectroscopia de dipolo (e,e). Apesar dos resultados apresentarem baixa resolução, abrange uma boa faixa de energia.

1.2.2 Ácido Fórmico

Os ácidos carboxílicos são compostos orgânicos que apresentam um ou mais grupos – carbonila COOH – ligados à cadeia de carbonos. O ácido fórmico (HCOOH) sendo o ácido carboxílico mais simples é, por si só, uma molécula importante que pode ser considerada como o protótipo geral de outros ácidos orgânicos.

O ácido fórmico é uma substância importante na produção de outros produtos químicos orgânicos, como aldeídos, cetonas, amidas, ésteres, etc. e pode desempenhar um papel importante na química prebiótica da Terra e no meio interestelar. O ácido fórmico também pode formar ligações de hidrogênio consigo mesmo, podendo formar um dímero e também a outras moléculas capazes de ligar a pontes de hidrogênio, por exemplo, moléculas de água e outras moléculas orgânicas. Em sistemas biológicos, a ligação de hidrogênio desempenha um papel central em relação a reconhecimento molecular associados aos estereoisômeros.

O ácido fórmico foi o primeiro ácido orgânico detectado com no meio interestelar em 1971 utilizando detecção em frequências de rádio [13]. A primeira transição ro-vibracional desta molécula foi a primeira a ser detectada ao longo da nuvem molecular gigante Sagittarius B2 (Sgr B2). A Sgr B2 é uma intensa região de formação estelar localizada próximo ao centro da nossa Galáxia na direção da constelação de Sagitário. Ela é responsável pela ionização de todo o complexo de Sgr B. Estas detecções mostraram que o ácido fórmico é uma molécula bastante típica e abundante na região. A detecção da segunda transição ro-vibracional aconteceu em 1975 na mesma região [7,14].

A primeira detecção do ácido fórmico em uma nuvem interestelar escura e fria ocorreu em 1989 [15]. As nuvens interestelares frias e escuras são as nuvens moleculares densas mais próximas do sistema solar e frequentemente são locais de formação de estrelas do tipo solar e de planetas [16]. O carbono desempenha um importante papel na modelagem da química de equilíbrio das nuvens escuras. Modelos de equilíbrio previram altas abundâncias de átomos de carbono neutro no interior dessas nuvens. Nesses modelos, a alta abundância de CO₂ perto da periferia da nuvem chega da fotodissociação do CO pela luz das estrelas do ambiente que ilumina a superfície da nuvem. A intensidade da radiação UV no interior das nuvens moleculares é um parâmetro crucial que determina a evolução física e química destas nuvens [17, 18].

Em 2003, o ácido fórmico foi detectado na direção de uma proto-estrela, estrela com baixa luminosidade. Proto-estrelas, como nosso Sol, nascem dentro de densos núcleos moleculares. Nos primeiros estágios, a estrela em formação é cercada por um envelope de gás e poeira em colapso e um disco circunstelar através do qual o material é acrescentado à estrela em crescimento. Nas camadas superficiais do disco existe alta radiação UV que controla a química do meio [19].

Apesar de haver vários estudos sobre ácido fórmico e radiação ionizante, a fotodissociação e fotoionização foram estudadas experimentalmente e teoricamente na região do ultravioleta de vácuo (VUV) apenas por Suto *et al.* [20], Tabayashi *et al.* [21], Leach *et al.* [22] e Schwell *et al.*[23], sendo que estes dois últimos artigos são do mesmo grupo de pesquisa. No artigo do Suto *et al.* [20], publicado em 1988, foi estudado a seção de choque de fotoabsorção e de fluorescência de excitação na faixa de 1,6 a 6,9 eV (800- 180 nm) usando radiação síncrotron.

Em 1999, no trabalho de Tabayashi *et al.* [21] foi apresentado gráficos das seções de choque de fotoabsorção, dissociação e fluorescência de excitação na região de 8 a 11,8 eV

(106- 155 nm), região próxima do potencial de ionização (PI = 11,05 eV) da molécula. O aparato experimental consistiu de uma fonte de radiação síncrotron (do laboratório UVSOR do Instituto de Ciência Molecular, IMS, no Japão) e PMTs que relacionam a quantidade de radiação transmitida (após interação com o gás) com a quantidade inicial. A resolução espectral foi de 0,2 nm (baixa resolução). A incerteza experimental da seção de choque de fotoabsorção foi estimada em torno de $\pm 15\%$. Foram realizados cálculos *ab initio* com configuração eletrônica para os orbitais mais externos para a seção de choque de fotodissociação.

Em 2002, Leach *et al.* [22] publicaram o artigo sobre o estudo do espectro de fotoabsorção na região de 6 a 22 eV com uma resolução experimental máxima de 3 meV (alta resolução). Para análise e atribuição das bandas de valência e os estados de Rydberg foram auxiliadas por dados de cálculos teóricos. O artigo compara os resultados publicados anteriormente por Suto *et al.* [20] e Tabayashi *et al.* [21], com os espectros variando um pouco na intensidade da seção de choque mas permanecendo a forma das estruturas. Os resultados apresentados por Leach *et al.* [22] são maiores que de Suto *et al.* [20] em torno de 8 a 12%, mas quando comparados com os resultados de Tabayashi *et al.* [21] são menores em torno de 15%. Como apresentados na tabela 1.1.

Tabela 1.1: Comparação de resultados de seção de choque de fotoabsorção com diferentes artigos.

Energia do fóton (eV)	Seção de choque de fotoabsorção (Mb)		
	Leach <i>et al.</i> [22]	Suto <i>et al.</i> [20]	Tabayashi <i>et al.</i> [21]
8,29	34,6	31,9	44,1
9,89	29,8	26,6	34,4

Na análise do espectro de fotoabsorção, o trabalho do Leach *et al.* [22], publicado em 2002, procurou caracterizar os estados que são predominantes de caráter de valência ou de Rydberg. Para isso, usaram vários critérios, como comparação com energias calculadas e forças de oscilador, a natureza dos orbitais moleculares envolvidos nas transições óticas e seus efeitos nas propriedades estruturais e vibracionais, entre outros critérios.

Também em 2002, Schwell *et al.* [23] nos apresentam o estudo da fragmentação, fluorescência e fotoionização do ácido fórmico entre 6 e 23 eV. A medida do rendimento

quântico de fotoionização foi realizada no laboratório síncrotron alemão Bessy I, entre 10 e 19 eV com uma resolução de 25-50 meV usando a técnica de Espectroscopia de Massa Fotoión (PIMS – PhotoIon Mass Spectrometry) que basicamente utiliza radiação ultravioleta de vácuo de frequência fixa e são analisados os fragmentos com um espectrômetro de massa (quadripolar). O artigo utiliza os resultados de Leach *et al.* [22] e analisa os aspectos de autoionização e as estruturas vibracionais em várias regiões dos espectros de absorção e ionização.

1.3 Apresentação

Com a intenção de adicionar informações experimentais e teóricas no contexto apresentado, foi feito neste trabalho as medidas das seções de choque absolutas de fotoabsorção, fotoionização e decaimento neutro, e os rendimentos quânticos das moléculas de formaldeído e ácido fórmico. Os motivos principais da escolha destas moléculas são porque já foram identificadas no meio extraterrestre e por terem estruturas presentes em outras moléculas mais complexas, como nos aminoácidos e proteínas, que são estruturas importantes para o entendimento da vida na Terra.

A apresentação deste trabalho está organizada do seguinte modo:

No capítulo 2 será feita uma introdução teórica sobre a interação da radiação com a matéria e as seções de choque de fotoabsorção e fotoionização serão definidas.

No capítulo 3 a metodologia experimental para obtenção das seções de choque será apresentada. Uma breve explicação da fonte de luz utilizada e algumas de suas propriedades. A apresentação do método da dupla câmara de fotoionização e como obter as seções de choque e o rendimento quântico.

No capítulo 4 serão apresentados os resultados experimentais e teóricos das moléculas estudadas, bem como a comparação e análise destes com outros resultados encontrados na literatura. Em seguida a apresentação das conclusões obtidas e as perspectivas do presente trabalho.

Nos apêndices serão apresentados o método iterativo utilizado para calcular teoricamente a seção de choque de fotoionização e a regra de soma de Thomas-Reiche-Kuhn (TRK) para encontrar propriedades moleculares. Em anexo tabelas das moléculas encontradas no meio interestelar, das seções de choque de algumas energias e o artigo científico publicado.

2. FOTOIONIZAÇÃO MOLECULAR

Este trabalho estuda a interação da radiação com a matéria. O entendimento do mecanismo de absorção de fótons por alvos moleculares e o comportamento após absorver a energia do fóton tem uma grande importância científica. Quando a molécula absorve a energia do fóton o processo é chamado de fotoabsorção. A fotoionização molecular acontece quando a radiação eletromagnética é absorvida pela molécula e um elétron é ejetado para o contínuo. Os processos de fotoionização podem ocorrer em várias faixas de energias, sendo que na faixa de energia correspondente ao ultravioleta de vácuo (UUV, 6-100 eV), podem ocorrer processos de fotoionização dos orbitais mais externos da molécula. Os processos de interação que ocorrem acima do primeiro potencial de ionização são interessantes porque além da ionização direta da molécula também pode ocorrer a abertura de canais reativos que levam a produção de estados superexcitados. O decaimento desses estados pode ocorrer por meio de processos de decaimento neutro (fluorescência, dissociação neutra, entre outras) ou de ionização indireta. Na primeira parte deste capítulo, será descrito o campo eletromagnético clássico em termos de um potencial vetor e um potencial escalar; a seguir, é tratado a matéria quanticamente, obtendo o Hamiltoniano de interação entre o campo eletromagnético e o sistema molecular; na seção seguinte, é obtido as probabilidades de transição moleculares e as seções de choque de fotoabsorção; por fim, é apresentado as seções de choque de fotoionização.

2.1 Interação da radiação com a matéria

2.1.1 Teoria semiclássica de campos eletromagnéticos

As equações de Maxwell são as equações básicas que descrevem todos os fenômenos eletromagnéticos clássicos. Para explicar os efeitos quânticos, as equações de Maxwell devem ser quantificadas. A eletrodinâmica quântica descreve sua interação com o campo eletromagnético quantificado, trata da quantificação do campo elétron-pósitron, campo do pión e de outros campos quântico. Quando a matéria é tratada quanticamente e o fóton é tratado como um campo de radiação clássico temos uma abordagem semiclássica. Esta é a abordagem adotada neste trabalho.

Os campos elétricos $\vec{E}(\vec{r}, t)$ e magnéticos $\vec{B}(\vec{r}, t)$ clássicos são descritos pelas equações de Maxwell. Na forma diferencial e no sistema gaussiano de unidades, essas equações são dadas por [24,25]:

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

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

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

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

Estas equações relacionam os campos elétricos $\vec{E}(\vec{r}, t)$ e magnéticos $\vec{B}(\vec{r}, t)$ com as densidades de cargas ρ e de corrente \vec{J} .

O campo eletromagnético pode ser descrito através dos potenciais escalar $\phi(\vec{r}, t)$ e vetor $\vec{A}(\vec{r}, t)$ apropriados para o caso geral. Para as considerações descritas, os campos $\vec{E}(\vec{r}, t)$ e $\vec{B}(\vec{r}, t)$ se mantêm invariantes por transformações de calibre. E esta transformação de calibre específica é chamada de calibre de Coulomb.

Uma das principais consequências das equações de Maxwell é a previsão da existência de ondas eletromagnéticas relacionadas com ondulações destes campos eletromagnéticos. Tais ondas têm como característica a possibilidade de transferir energia de um ponto a outro sem transferência de matéria. Considerando as ondas eletromagnéticas se propagando no vácuo ou no ar, que têm valores de permissividade e permeabilidade praticamente iguais, numa região em que não haja cargas nem correntes, temos soluções do tipo ondas planas no vácuo.

A transferência de energia do campo eletromagnético é dado pelo vetor de Poynting, que depende diretamente dos campos $\vec{E}(\vec{r}, t)$ e $\vec{B}(\vec{r}, t)$, cuja a solução é dada em função da amplitude da onda plana A_0 . Esta amplitude pode ser obtida de forma semiclassical, assumindo que a energia do campo eletromagnético clássico contida em uma região de volume V é igual à energia do número de fótons com frequência angular ω contidos no mesmo volume. Realizando as passagens necessárias [23,24] encontramos que:

$$A_0 = 2c \left(\frac{\hbar 2\pi N}{\omega V} \right)^{1/2} \quad (2.5)$$

2.1.2 Teoria quântica do sistema molecular

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

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

$$H = \sum_i^N \frac{1}{2m} \left(-i\hbar \nabla_i - \frac{e}{c} \vec{A}_i \right)^2 + H_C + H_R \quad (2.6)$$

onde $-i\hbar \nabla_i$ é o momento associado ao i -ésimo elétron e \vec{A}_i é o potencial vetor do campo atuando na posição do i -ésimo elétron. H_C representa a interação Coulombiana e H_R representa a energia do campo na ausência da matéria. Desenvolvendo o termo quadrático da equação (2.6), obtemos:

$$H = \sum_i^N -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + H_C + \sum_i^N \left[\frac{i\hbar e}{2mc} (\nabla_i \cdot \vec{A}_i + \vec{A}_i \cdot \nabla_i) + \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}_i \cdot \vec{A}_i \right] + H_R \quad (2.7)$$

É possível dividir o Hamiltoniano quântico em três partes. O Hamiltoniano da matéria, o Hamiltoniano do campo de radiação e o Hamiltoniano de interação radiação-matéria. O Hamiltoniano da matéria H_M corresponde aos dois primeiros termos da equação (2.7):

$$H_M = -\sum_i^N \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + H_C \quad (2.8)$$

O Hamiltoniano do campo de radiação H_R é:

$$H_R = \frac{1}{2} \int \left(|\vec{E}|^2 + |\vec{B}|^2 \right) d^3 r. \quad (2.9)$$

Do que restou da equação (2.7), temos que o termo $\nabla_i \cdot \vec{A}_i$ é nulo devido à transformação de calibre utilizada. Daí, o Hamiltoniano de interação radiação-materia é dado por:

$$H_I = \sum_i^N \left[-\frac{e}{mc} \vec{A}_i \cdot \vec{p}_i + \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}_i \cdot \vec{A}_i \right] \quad (2.10)$$

Além disso, se considerarmos que o campo de radiação possui baixa intensidade (aproximação de campo fraco [26]) podemos assumir que o potencial vetor é suficientemente pequeno para que seja desprezado o termo com $\vec{A}_i \cdot \vec{A}_i$ na equação (2.10). Podemos então escrever o Hamiltoniano de interação como:

$$H_I = \sum_i^N -\frac{e}{mc} \vec{A}_i \cdot \vec{p}_i = -\frac{2eA_0}{mc} \sum_i^N \hat{\varepsilon} \cdot \vec{p}_i \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \quad (2.11)$$

2.1.3– Seções de choque de absorção

A seção de choque para a transição de um sistema num estado inicial ψ_i para um estado final ψ_f , é definida como a razão entre a energia por unidade de tempo absorvida para efetuar a transição entre os estados e o fluxo da energia incidente [27].

Para encontrarmos a seção de choque de transição do estado inicial ψ_i para um estado final ψ_f , precisamos fazer algumas considerações:

1. Considerando o sistema molecular inicialmente no estado ψ_i e que após a interação com um fóton com energia $h\nu$, o sistema molecular passa para o estado ψ_f .

2. Considerando ainda que participe apenas um elétron no processo, o Hamiltoniano de interação é dado por:

$$H_I = -\frac{2eA_0}{mc} \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \hat{\epsilon} \cdot \mathbf{p} = -\frac{eA_0}{mc} \left(e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} e^{-i\omega t} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} e^{i\omega t} \right) \hat{\epsilon} \cdot \mathbf{p} \quad (2.10)$$

3. A região ultravioleta do espectro é geralmente considerada na faixa de 6 a 100 eV. Se considerarmos o comprimento de onda da radiação eletromagnética muito grande quando comparado com as dimensões moleculares (aproximação de comprimento de onda longo) [27], podemos substituir o termo $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ por 1.

O Hamiltoniano de interação pode ser escrito finalmente como:

$$H_I = -\frac{eA_0}{mc} \cos(\omega t) \hat{\epsilon} \cdot \mathbf{p} \quad (2.11)$$

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

$$\langle \psi_i | H_I | \psi_f \rangle = -\frac{eA_0}{mc} \cos(\omega t) \hat{\epsilon} \cdot \langle \psi_i | \mathbf{p} | \psi_f \rangle \quad (2.12)$$

Consideremos as relações de comutação:

$$[p^2, \mathbf{r}] = -2i\hbar \mathbf{p} \quad (2.13)$$

$$[p^2, \mathbf{r}] = 2m \left[\frac{p^2}{2m}, \mathbf{r} \right] = 2m [H_0, \mathbf{r}]. \quad (2.14)$$

Das relações (2.13) e (2.14) podemos reescrever o termo $\langle \psi_i | \mathbf{p} | \psi_f \rangle$ na equação (2.12) como:

$$\langle \psi_i | \mathbf{p} | \psi_f \rangle = \langle \psi_i | \frac{im}{\hbar} [H_0, \mathbf{r}] | \psi_f \rangle \quad (2.15)$$

Como H_0 é um operador hermitiano, então:

$$\langle \psi_i | \mathbf{p} | \psi_f \rangle = \frac{im}{\hbar} (E_i - E_f) \langle \psi_i | \mathbf{r} | \psi_f \rangle = im\omega_{fi} \langle \psi_i | \mathbf{r} | \psi_f \rangle \quad (2.16)$$

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

Assim, a equação (2.12), que é o elemento de matriz de transição, pode ser escrita em termos do operador deslocamento como:

$$\langle \psi_i | H_I | \psi_f \rangle = -\frac{iA_0\omega_{fi}}{c} \cos(\omega t) \hat{\boldsymbol{\varepsilon}} \cdot \langle \psi_i | e\mathbf{r} | \psi_f \rangle \quad (2.17)$$

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

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

ou

$$i\hbar \frac{d}{dt} C^{(1)}(t) = \frac{iA_0\omega_{fi}}{2c} \langle \psi_i | e\mathbf{r} \cdot \hat{\boldsymbol{\varepsilon}} | \psi_f \rangle \left[e^{i(\omega_{fi}+\omega)t} + e^{i(\omega_{fi}-\omega)t} \right] \quad (2.18)$$

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

$$C^{(1)}(t) = \frac{A_0 \omega_{fi}}{2c} \langle \psi_i | e_{\mathbf{r}} \cdot \hat{\boldsymbol{\varepsilon}} | \psi_f \rangle \left[\frac{1 - e^{i(\omega_{fi} + \omega)t}}{\omega_{fi} + \omega} + \frac{1 - e^{i(\omega_{fi} - \omega)t}}{\omega_{fi} - \omega} \right] \quad (2.19)$$

Sendo $\omega_{fi} > \omega$, podemos desprezar o primeiro termo entre colchetes da equação (2.19). Essa aproximação é conhecida como aproximação de onda giratória [27]. A probabilidade de transição entre os estados ψ_i e ψ_f é dada por:

$$\begin{aligned} |C^{(1)}(t)|^2 &= \frac{A_0^2 \omega_{fi}^2}{4\hbar^2 c^2} \left| \langle \psi_i | e_{\mathbf{r}} \cdot \hat{\boldsymbol{\varepsilon}} | \psi_f \rangle \right|^2 \left[\frac{1 - e^{i(\omega_{fi} - \omega)t}}{\omega_{fi} - \omega} \right]^2 \\ &= \frac{A_0^2 \omega_{fi}^2}{4\hbar^2 c^2} \left| \langle \psi_i | e_{\mathbf{r}} \cdot \hat{\boldsymbol{\varepsilon}} | \psi_f \rangle \right|^2 \frac{\text{sen}^2 \left[(\omega_{fi} - \omega) \frac{t}{2} \right]}{(\omega_{fi} - \omega)^2} \end{aligned} \quad (2.20)$$

usando a definição da função delta de Dirac,

$$\delta(\omega_{fi} - \omega) = \frac{2}{\pi} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\text{sen}^2 \left[(\omega_{fi} - \omega) \frac{t}{2} \right]}{(\omega_{fi} - \omega)^2 t} \quad (2.21)$$

podemos reescrever a equação (2.20) para o limite quando o tempo tende ao infinito, da seguinte maneira:

$$|C^{(1)}(t)|^2 = \frac{A_0^2 \omega_{fi}^2}{2\hbar c^2} \left| \langle \psi_i | e_{\mathbf{r}} \cdot \hat{\boldsymbol{\varepsilon}} | \psi_f \rangle \right|^2 t \delta(\omega_{fi} - \omega) \quad (2.22)$$

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

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

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

$$K_{fi} = \frac{4\pi n \omega_{fi}^2}{\hbar V \omega} \left| \langle \psi_i | \mathbf{e} \mathbf{r} \cdot \hat{\boldsymbol{\varepsilon}} | \psi_f \rangle \right|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega) \quad (2.23)$$

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

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

$$\sigma(\omega) = \frac{4\pi \omega_{fi}^2}{\hbar c \omega} \left| \langle \psi_i | \mathbf{e} \mathbf{r} \cdot \hat{\boldsymbol{\varepsilon}} | \psi_f \rangle \right|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega) \quad (2.24)$$

Integrando a equação (2.24) na frequência ω do campo eletromagnético, obtemos a seção de choque de transição entre os estados ψ_i e ψ_f :

$$\sigma(\omega) = \frac{4\pi^2 \omega_{fi}}{\hbar c} \left| \langle \psi_i | \mathbf{e} \mathbf{r} \cdot \hat{\boldsymbol{\varepsilon}} | \psi_f \rangle \right|^2 \quad (2.25)$$

Do ponto de vista experimental, a grandeza de interesse físico é a seção de choque de fotoabsorção (σ_a) que representa a probabilidade de ocorrência do processo de absorção em função da energia do fóton incidente (E) estando relacionada com a força do oscilador óptico:

$$\sigma_a(E) = \frac{\pi e^2}{2m_e c \varepsilon_0} \frac{df}{dE} \quad (2.26)$$

2.2– A seção de choque de fotoionização

Dentro da aproximação semi-clássica e para energias na região do ultravioleta de vácuo (6 a 100 eV), a seção de choque de fotoionização diferencial induzida por uma radiação linearmente polarizada (na aproximação de dipolo) é dada por [24,25,27]:

$$\frac{d^2\sigma^{L,V}}{d\Omega_{\hat{\mathbf{k}}}d\Omega_k} = \frac{4\pi^2 E}{c} |I_{\mathbf{k},k}^{L,V}|^2 \quad (2.27)$$

onde E é a energia do fotoelétron e $I_{\mathbf{k},k}^{L,V}$ são os elementos de matriz de dipolo nas formas: comprimento (L), quando usado o operador (\mathbf{r}), e a forma velocidade (V), quando usado o operador (∇). Os termos $I_{\mathbf{k},k}^L$ e $I_{\mathbf{k},k}^V$ são chamados de coeficientes dinâmicos de fotoionização e estes são dados, respectivamente, pelos elementos de matriz dados nas equações (2.25) e (2.27). O coeficiente dinâmico de fotoionização é dado nas formas L e V , por:

$$I_{\mathbf{k},k}^L = \sqrt{k} \langle \psi_i | \mathbf{r} \cdot \hat{\boldsymbol{\varepsilon}} | \psi_{f,\mathbf{k}} \rangle \quad (2.28)$$

e

$$I_{\mathbf{k},k}^V = \frac{\sqrt{k}}{E} \langle \psi_i | \nabla \cdot \hat{\boldsymbol{\varepsilon}} | \psi_{f,\mathbf{k}} \rangle \quad (2.29)$$

sendo \mathbf{k} o momento do fotoelétron.

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

Para potenciais centrais e reais, as funções de onda das equações (2.28) e (2.29) podem ser expandidas em ondas parciais. A função de onda inicial ψ_i pode ser expandida em ondas parciais na forma:

$$\psi_i(r) = \frac{1}{r} \sum_{lm} \psi_i(\mathbf{r})_{lm} Y_{lm}(\hat{r}) \quad (2.30)$$

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

$$\psi_{f,ki}(\mathbf{r}) = \left(\frac{2}{\pi}\right) \frac{1}{kr} \sum_{lm'l'm'} i^l \psi_{f,k}(\mathbf{r})_{lm'l'm'} Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) Y_{l'm'}^*(\hat{\mathbf{k}}) \quad (2.31)$$

Os elementos de matriz de dipolo podem ser expandidos como:

$$I_{k\hat{\mathbf{e}}}^{L,V} = \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/2} \sum_{lm\mu} I_{lm\mu}^{L,V} Y_{lm}^*(k) Y_{1\mu}(\hat{\mathbf{e}}) \quad (2.32)$$

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

$$I_{lm\mu}^L = k^{1/2} \langle \psi_{i,lm} | r_\mu | \psi_{f,k,lm} \rangle \quad (2.33)$$

e

$$I_{lm\mu}^V = \frac{k^{1/2}}{E} \langle \psi_{i,lm} | \nabla_\mu | \psi_{f,k,lm} \rangle \quad (2.34)$$

onde r_μ e ∇_μ são as componentes esféricas dos operadores \mathbf{r} e ∇ .

A seção de choque de fotoionização para uma molécula em fase gasosa, medida no referencial do laboratório, é obtida a partir da equação (2.27) integrando sobre todas as orientações da molécula com referência a uma direção fixa. A equação (2.27) pode ser escrita como:

$$\frac{d\sigma^{L,V}}{d\Omega_{\hat{\mathbf{p}}}} = \frac{1}{8\pi^2} \int \frac{d^2\sigma^{L,V}}{d\Omega_{\hat{\mathbf{p}}} d\Omega_k} da \cdot \text{sen}(\beta) d\beta \cdot d\gamma \quad (2.35)$$

onde (α, β, γ) são os ângulos de Euler que relacionam os dois sistemas de referência. A seção de choque diferencial, no referencial do laboratório, é obtida quando integramos a equação (2.35) sobre todas as direções da molécula, que resulta em:

$$\frac{d\sigma^{L,V}}{d\Omega_{\hat{k}}} = \frac{\sigma^{L,V}}{4\pi} \left[1 + \beta_{\hat{k}}^{L,V} P_2(\cos\theta) \right] \quad (2.36)$$

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, 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 polarizações e direções do fotoelétron, dada por:

$$\sigma^{L,V} = \frac{4\pi\nu E}{3c} \sum_{lm\mu} |I_{lm\mu}^{L,V}|^2 \quad (2.37)$$

Para a obtenção da seção de choque de fotoionização é necessário resolver a equação (2.37). Um dos possíveis métodos para isto é o Método Variacional Iterativo de Schwinger (do inglês Schwinger Variational Iterative Method - SVIM) que serão apresentados no apêndice 1 com mais detalhes. Esta parte faz parte do apêndice, pois os cálculos teóricos apresentados foram feitos por colaboradores deste trabalho.

Do ponto de vista experimental, como já discutido acima, a fotoabsorção pode resultar num estado iônico. Podemos definir a seção de choque de fotoionização total (σ_i) sendo a probabilidade de formação de um estado iônico a partir da seção de choque de fotoabsorção. E a definição do rendimento de ionização quântico (γ) é dada pela razão entre a probabilidade de formação de íons e a probabilidade de fotoabsorção. Maiores detalhes serão apresentados no próximo capítulo.

3. METODOLOGIA

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

Para as medidas de fotoionização foram utilizadas as instalações do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) na linha de luz chamada TGM (Toroidal Grating Monochromator) que nos fornece a faixa de energia (ultravioleta de vácuo – UVV) necessária para ionizar as moléculas escolhidas. Para obter os resultados absolutos das seções de choque de fotoabsorção, fotoionização, decaimento neutro e rendimento quântico utilizou-se a técnica da câmara dupla de ionização (double-ion chamber) que foi proposta por Samson *et al.* [28] na década de 60. No Brasil, foi construído uma dupla câmara de ionização por Homem *et al.* [29] baseada inicialmente por Samson [28], com algumas pequenas modificações. Para o presente trabalho foi utilizado esta última.

3.1 O LNLS e a linha TGM

Para reproduzir a radiação encontrada no meio interestelar, utilizou-se o LNLS que é responsável pela operação da única fonte de luz síncrotron da América Latina. A fonte de luz síncrotron de segunda geração foi projetada e construída por brasileiros e com tecnologia nacional, durante as décadas de 80 e 90, e inaugurada em 1997. O LNLS possui atualmente 17 estações experimentais, chamadas linhas de luz, que permitem a execução de experimentos em diversas técnicas de análise microscópica da matéria usando radiação infravermelha, ultravioleta e raios X (texto retirado integralmente da referência [30]).

A linha D05A–TGM é uma linha de luz que disponibiliza fótons na faixa de energia de 3 a 330 eV e as estações experimentais são dedicadas à espectroscopia na região do ultravioleta e ultravioleta de vácuo. Nesta faixa de energia, é possível realizar estudos de estrutura eletrônica e propriedades ópticas de sólidos, além de estudos de interesse atmosférico, astrofísico, astroquímico e astrobiológico.

A TGM é uma linha essencialmente de espectroscopia e é baseada numa radiação dipolo magnético, estando situada na saída D05A do anel com um magneto de 1,67T. Seu monocromador possui três grades toroidais e atualmente opera desde a região do azul (3 eV) à região do ultravioleta profundo (330 eV) em condições de ultra-vácuo. As grades são grades de difração para deixar a radiação monocromática, e por causa disso, pode ocorrer contaminação com fótons de energias superiores à energia selecionada, que são chamados de harmônicos de ordem superiores, na câmara experimental. Os fótons de energia de interesse são chamados de primeiros harmônicos, e para que na estação experimental garanta apenas os primeiros harmônicos, a linha possui um filtro gasoso de neônio. Este filtro fica antes da câmara experimental e absorve fótons com energia acima de 21,54 eV (potencial de ionização do neônio), assim os fótons com energia inferior passam para à estação experimental.

No presente trabalho, utilizou-se a grade que correspondem aos fótons de energia entre 10 a 21,5 eV. A escolha desta grade tem haver com o primeiro potencial de ionização das moléculas estudadas. O formaldeído ioniza a partir de 10,8 eV e o ácido fórmico a partir de 11,08 eV.

3.2 Espectrometria de Absorção Molecular no Ultravioleta

A espectrometria de absorção molecular nas regiões espectrais do ultravioleta é largamente utilizada para a determinação quantitativa de um número de espécies inorgânicas e orgânicas [31].

A espectroscopia de absorção molecular é baseada na medida da transmitância (T) ou da absorbância (A) de soluções contidas em células transparentes em um certo caminho ótico. Para obtenção da absorbância, ou transmitância, pode-se utilizar a lei de Beer [32], equação (3.1), que estabelece uma relação exponencial decrescente da intensidade de um feixe de luz monocromático à medida que a concentração da substância absorvente aumenta aritmeticamente, e é dada por:

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc \quad (3.1)$$

onde P_0 é a potência radiante incidente na amostra, P é a potência radiante transmitida, ϵ é a absortividade molar, b é o caminho ótico da amostra e c é a concentração do absorvente.

Duas décadas depois, Johann Lambert, definiu o seguinte: a intensidade da luz emitida decresce exponencialmente à medida que a espessura do meio absorvente aumenta aritmeticamente. Este enunciado é conhecido como a lei de Lambert, expressa como:

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \sigma b \quad (3.2)$$

onde I e I_0 são, respectivamente, as intensidades dos fluxos medidas no fim e início da câmara experimental. E σ é uma constante chamada de coeficiente de absorção.

As leis de Lambert e de Beer são o fundamento da espectrofotometria e se conhece atualmente como a lei de Beer-Lambert. Para obter as seções de choque de fotoabsorção das moléculas de interesse biológicas utilizamos basicamente esta lei. Esta lei explica que existe uma relação exponencial entre a intensidade de radiação antes e depois de atravessar certa concentração mínima de amostra. A lei de Beer-Lambert é dada por:

$$\frac{I}{I_0} = \exp[-\sigma_a nL] \quad (3.3)$$

onde σ_a a seção de choque de fotoabsorção, L o comprimento do ambiente na qual a amostra está inserida e n uma constante relacionada aos gases. Mesmo utilizando gases reais nas nossas medidas podemos fazer a aproximação de gases ideais quando estes são trabalhados a pressão e temperatura adequadas.

Para determinar a seção de choque fotoabsorção σ_a dada pela equação (3.3), são necessárias as medidas das intensidades dos fluxos I e I_0 . Mas as medidas dessas intensidades são complicadas de serem obtidas diretamente. Por isso utilizamos uma técnica que não é necessária fazer a medida direta da intensidade desses fluxos.

A técnica da câmara dupla de ionização proposto por Samson *et. al* [28] e a câmara adaptado por Homem *et al.* [29] e utilizado para este trabalho, consiste num ambiente de interação de fótons com moléculas. A dupla câmara de fotoionização, como o próprio nome diz, é uma câmara com duas regiões de coleta. Esta câmara é formada por três placas. Duas placas de coletas de íons e uma placa refletora com potencial negativo para garantir que todos os íons formados possam ser capturados pelas duas placas coletoras. As correntes de íons coletados são monitoradas por eletrômetros independentes para uma dada pressão do gás na célula em função das energias dos fótons. O esquema da técnica pode ser entendido na

figura 3.1[29]. Em C_1 temos a primeira região coletora de íons i_1 e em C_2 a segunda região coletora de íons i_2 .

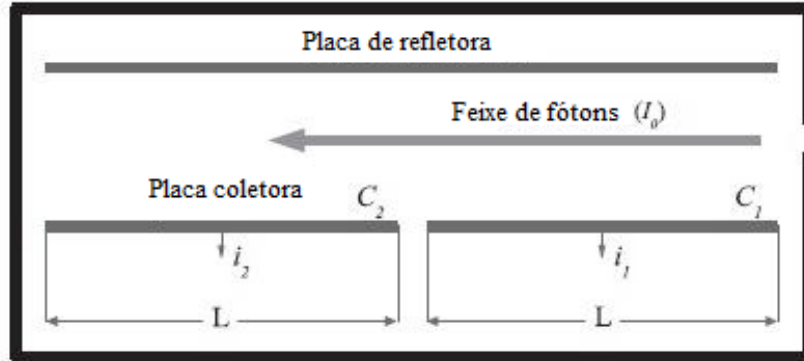


Figura 3.1 – Esquema da dupla câmara de ionização utilizada no trabalho [29].

Sabendo que o rendimento (eficiência) quântico de fotoionização, γ , é o número de íons criados por fótons absorvidos e que a intensidade incidente é o número de fótons por segundo, então podemos relacionar as intensidades com as correntes coletadas nas placas pela equação:

$$i = e\gamma(I_0 - I) \quad (3.4)$$

onde e é a carga do elétron. Reescrevendo a equação (3.4), temos:

$$i = eI_0\gamma\left(1 - \frac{I}{I_0}\right) \quad (3.5)$$

Utilizando a equação (3.3) e substituindo na equação (3.5), teremos as correntes coletadas nas placas C_1 e C_2 , dada por:

$$i_1 = eI_0\gamma\left[1 - \frac{I_0 \exp(-\sigma_a nL)}{I_0}\right] = eI_0\gamma[1 - \exp(-\sigma_a nL)] \quad (3.6)$$

$$i_1 + i_2 = eI_0\gamma \left[1 - \frac{I_0 \exp(-2\sigma_a nL)}{I_0} \right] = eI_0\gamma [1 - \exp(-2\sigma_a nL)] \quad (3.7)$$

Desenvolvendo a equação (3.7), podemos escrever a corrente i_2 como:

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

$$i_2 = eI_0\gamma \exp(-\sigma_a nL) [1 - \exp(-\sigma_a nL)] \quad (3.8)$$

Fazendo a razão da equação (3.6) pela equação (3.8), ficamos com:

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

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

ou

$$\sigma_a(E) = \frac{1}{nL} \ln \left(\frac{i_1}{i_2} \right) \quad (3.9)$$

A equação (3.9) é a seção de choque absoluta de fotoabsorção em função da energia. Usando a equação de estado para gases ideais:

$$n = \frac{PN_a}{RT} \quad (3.10)$$

onde R é a constante universal dos gases ideais, T é a temperatura absoluta (que é facilmente controlada) e N_a é o número de Avogadro, que dá o significado de volume do gás o qual é proporcional ao número de moles presente.

Nos experimentos realizados, as pressões foram obtidas por um medidor capacitivo, modelo Baratron 622B com as seguintes características: mede pressões absolutas entre 1 mbar a 1 bar, com a precisão de 0,05%.

Já as correntes foram aferidas por 02 eletrômetros Keithley modelo 6514 que possuem as seguintes características: mede correntes elétricas de 100pA até 21 mA usando 10 faixas de medição.

3.3 Seções de choque de fotoionização e decaimento neutro

Utilizando a mesma técnica da dupla câmara de fotoionização, podemos determinar a seção de choque de fotoionização que é dada por:

$$\sigma_i = \gamma \sigma_a \quad (3.12)$$

sendo (σ_i) a seção de choque de fotoionização. O rendimento quântico (γ) é a porcentagem da quantidade de íons formados pela quantidade de fótons absorvidos. Para átomos, o rendimento quântico é de 100%, porém para moléculas, a depender da energia, não chega aos 100% (só depois de certa energia).

O rendimento quântico é dado em termos das correntes coletadas nas placas por:

$$\gamma = \frac{1}{eI_0} \frac{i_1^2}{(i_1 - i_2)} \quad (3.13)$$

Como pode ser visto na equação 3.13, é necessário o valor do fluxo de fótons (eI_0), em função da energia, para a obtenção do rendimento quântico de ionização das amostras. Para a obtenção de (eI_0), na faixa de energia utilizada, temos que utilizar gases nobres (que possuem rendimento quântico igual a 100%) e a relação 3.13.

Com intuito de minimizar erros devido à variação da corrente do anel em função do tempo a metodologia utilizada para as medidas das correntes, tanto das amostras quanto dos gases nobres utilizados, foi:

1. Conjunto de medidas (nomeadas como lentas) das correntes das amostras, em função da energia, com passo 0,01 eV de energia e tempo de aquisição de 0,1 segundos. Com isto obtemos o perfil da seção de choque de fotoabsorção da amostra;
2. Conjunto de medidas (nomeadas como rápidas) das correntes das amostras, em função da energia, com passo de energia de 0,1 eV e tempo de aquisição de 0,1 segundos. As medidas rápidas servem para normalizar a intensidade das medidas lentas;
3. Medidas rápidas dos gases nobres imediatamente após as medidas das amostras foram realizadas. Com essas medidas obtêm-se o fluxo de fótons (I_0e), equação (3.13).

Assim, para determinar o rendimento quântico das amostras devemos utilizar a seguinte equação:

$$\gamma_{amostra} = \frac{\left[\frac{i_1^2}{i_1 - i_2} \right]_{amostra}}{\left[\frac{i_1^2}{i_1 - i_2} \right]_{gas\ nobre}} \quad (3.14)$$

Outros métodos foram testados, mas sempre com algum tipo de problema.

Para obter as curvas de eficiências quânticas das amostras, foram utilizados o xenônio e argônio como mostra a equação (3.14). O primeiro potencial de ionização do xenônio é de 12,13 eV, porém na região entre 12,9 a 13,4 eV o gás apresenta estruturas auto ionizantes fortes que atrapalha a obtenção da seção de choque de fotoabsorção/fotoionização. Os gases nobres tem uma eficiência quântica de 100% para todas as energias. Diferentemente dos átomos, as moléculas mostram valores de eficiência quântica abaixo de 100% para energias próximas do potencial de ionização.

A seção de choque de decaimento neutro (σ_n) é parte que não é ionizada pelo fóton absorvido, e é dada por:

$$\sigma_n = \sigma_a - \sigma_i \quad (3.15)$$

Os processos de interação que ocorrem acima do primeiro potencial de ionização são interessantes porque além da ionização direta da molécula também pode ocorrer a abertura de

canais reativos que levam a produção de estados superexcitados. O decaimento desses estados pode ocorrer através de processos de decaimento neutro (fluorescência, dissociação neutra, entre outras) ou através de ionização indireta.

4. RESULTADOS

Neste capítulo será apresentado a análise e os resultados das seções de choque de fotoabsorção, fotoionização e decaimento neutro obtidos pela técnica da dupla câmara de fotoionização mostrados no capítulo anterior. Será exposto também o rendimento quântico das moléculas estudadas.

4.1 Formaldeído

O formaldeído utilizado nesta tese foi produzido a partir de paraformaldeído em pó do laboratório Sigma-Aldrich [36] com uma pureza de 99%. O paraformaldeído é o menor polioximetileno, o produto de polimerização do formaldeído com um típico grau de polimerização de 8 – 100 unidades. Quando o formaldeído é aquecido por volta de uma temperatura de 70°C, é formado formaldeído gasoso e água. Para eliminar a água e outras impurezas da amostra de formaldeído, foi usada uma armadilha de gelo seco (dióxido de carbono congelado a -78,5°C) que aprisiona em suas paredes as outras moléculas e deixa o formaldeído gasoso passar para a câmara de fotoionização. E para verificar a pureza da amostra, foi utilizado um analisador quadrupolo acoplado na câmara experimental.

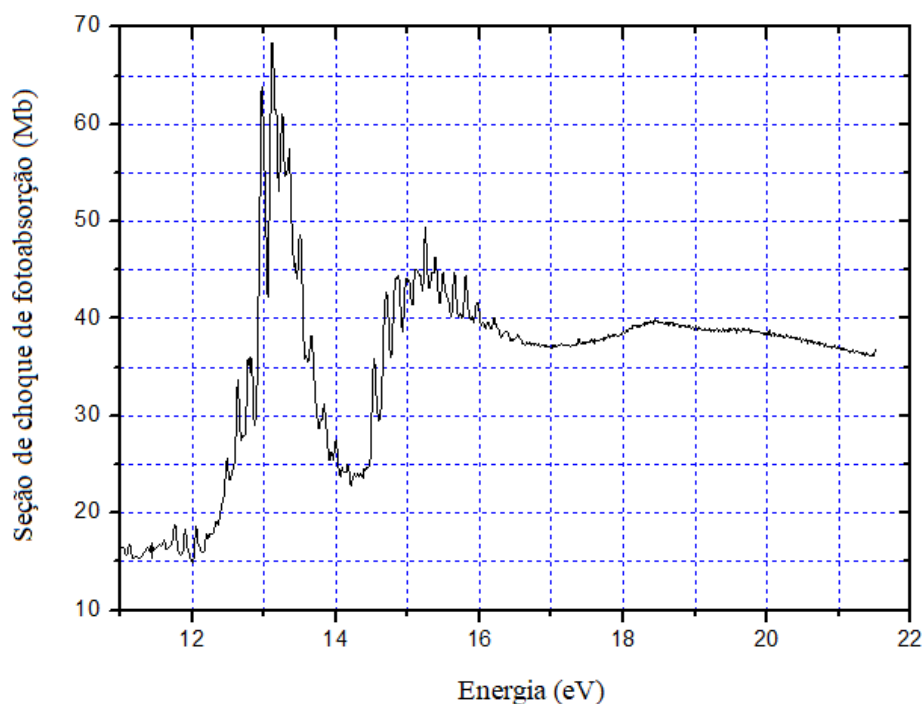


Figura 4.1: Resultado da seção de choque de fotoabsorção do formaldeído.

Na figura 4.1 é apresentado o resultado da seção de choque de fotoabsorção do formaldeído a partir 10,8 eV (potencial de ionização) até 21,5 eV, que é o valor limite que o filtro de neônio atua para eliminar harmônicas superiores. Este resultado é obtido utilizando a equação (3.9). Todos os resultados experimentais apresentados nesta seção já foram publicados no The Journal of Chemical Physics. DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4977605>. Nos anexos 1 e 2 foram incluídos o artigo completo e o material suplementar.

Analisando o espectro da figura 4.1, é possível observar ricas estruturas nas proximidades de 13,00 e 15,00 eV. Estas estruturas correspondem a estados superexcitados compostos por séries de Rydberg. Isto ocorre quando uma molécula em um estado altamente excitado possui um elétron num estado de alto número quântico principal. No artigo de Mentall *et al.* [11] já havia sinalizado a presença das estruturas de Rydberg nestas regiões que convergem para o terceiro potencial de ionização (14,09 eV) e o quarto potencial de ionização (15,84 eV).

No artigo de Cooper *et al.* [8] é apresentada a seção de choque de fotoabsorção na faixa de 3 a 200 eV com baixa resolução de 1 eV (FWHM). Também é apresentado um gráfico da seção de choque de absorção, na faixa de 10,8 a 22,0 eV, com resolução de 50 meV (FWHM). Tem-se uma boa correlação entre as seções de choque de fotoabsorção da presente tese de doutoramento com os dados de resolução de 50 meV publicados por Cooper *et al.* [8], ver figura 4.2. Para comparar os resultados de eficiência quântica e fotoionização foram utilizados os resultados de menor resolução que foram apresentados e analisados no artigo da referência [8].

Na técnica utilizada, as medidas de fotoabsorção são obtidas a partir da coleta de íons formados após a interação da radiação com a amostra. Logo, são apresentados dados da seção de choque de fotoabsorção σ_a a partir do primeiro potencial de ionização, já os resultados apresentados por Cooper *et al.* [8] apresentam uma produção relativa de íons a partir da energia de 10,0 eV, mas o potencial de ionização é de 10,8 eV. Na figura 4.2 percebe-se um pico na energia de 13,1 eV com uma seção de choque de 68,5 MB, enquanto que Cooper *et al.* [8] mostram um pico na energia de 13,2 eV com o valor de 58,5 Mb. O vale existente na energia de 14,3 eV coincidem bem com uma seção de choque de 58,5 Mb. Nas regiões próximas a 13,0 e 15,0 eV, o gráfico mostra regiões ricas em estruturas correspondente aos estados superexcitados composta principalmente por séries de Rydberg convergindo para o terceiro (IP = 16,0 eV) e quarto (IP = 17,7 eV) potencial de ionização, como Mentall *et al.* [11] já haviam sinalizado.

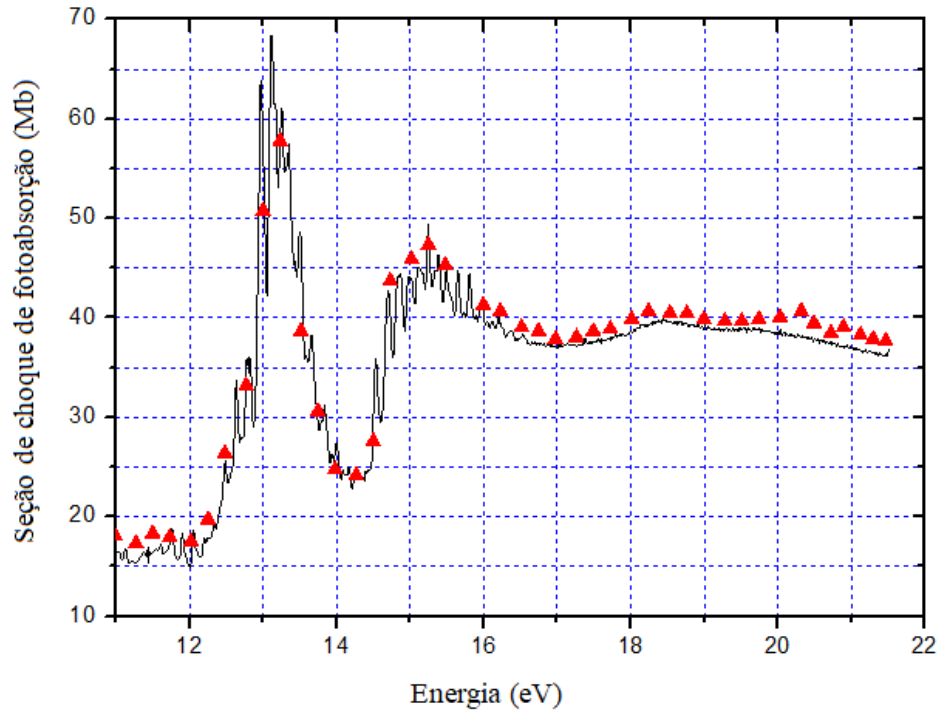


Figura 4.2 Comparação entre seções de choque de fotoabsorção. Em preto o resultado do presente trabalho. Em triângulos vermelhos o resultado de Cooper et al. [8] em alta resolução.

Para verificar a qualidade do espectro da seção de choque de fotoabsorção aplicamos a regra de soma de TKR (Apêndice 2). Para isto, são necessárias as seções de choque para energias mais altas (em torno de 500 eV). Pode-se fazer uma extrapolação para energias mais altas, a partir do espectro de fotoabsorção, seguindo a seguinte expansão [31]:

$$\sigma_a \approx AE^{-3,5} + BE^{-4} + CE^{-4,5} \quad (4.1)$$

onde A , B e C são constantes e E é a energia do fóton. O primeiro termo domina a expansão e tem um comportamento assintótico. Logo, a equação (4.1) se resume em [31]:

$$\sigma_a \approx AE^{-3,5} \quad (4.2)$$

A constante A ($A = 8.0074 \cdot 10^{-4}$) foi obtida substituindo o valor da seção de choque de absorção em 21,5 eV. Para realizar a regra de soma de TKR é necessário ainda transformar a seção de choque de fotoabsorção (em MB) para força do oscilador de dipolo (em a.u.).

Na figura 4.3 temos a força do oscilador de dipolo $(df/dE)/E^2$ em função da energia do fóton em Hartree. Para energias abaixo de 10,8 eV (0,34 a.u.) utilizou-se os valores obtido por Cooper *et al.* [8] e para energias com valores acima de 21,5 eV (0,78 a.u.) fizemos a extrapolação dada pela equação 4.2. Usando a regra de soma de TRK, o $S(-2)$ é a propriedade molecular de polarizabilidade estática de dipolo. Foi encontrado a polarizabilidade de $(17,7 \pm 0,7$ a.u.) para um valor experimental de referência 16,55 a.u.[36]. Este resultado tem uma diferença relativa de menos de 7%, que reforça ainda mais a qualidade dos resultados da seção de choque de fotoabsorção.

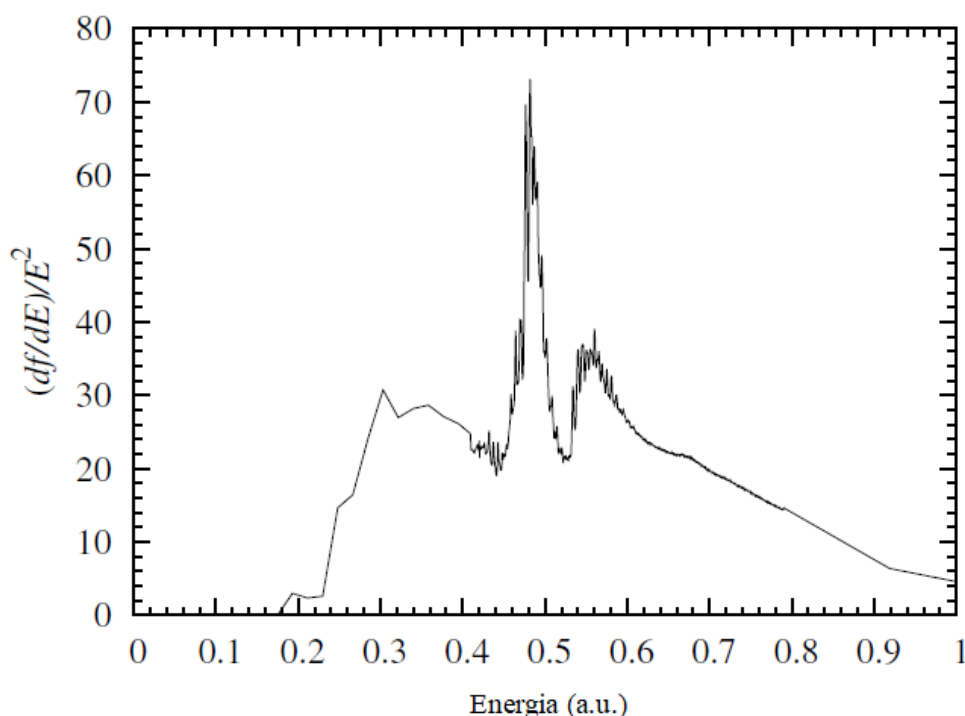


Figura 4.3 Gráfico da força do oscilador de dipolo em função da energia do fóton

Na figura 4.4 temos a comparação dos rendimentos quânticos para o formaldeído a partir da energia de 13,5 eV. A referência do Cooper *et al.* [8] fornece poucos pontos para o rendimento quântico mas estes coincidem bem (a partir de 15 eV) com os nossos resultados. A partir de 21,0 eV assumimos que o rendimento quântico permanece de 100%, enquanto que a referência assume a partir de 22,5 eV. Vale ressaltar que os dados de Cooper *et al.* [8]

observam íons a partir de 10,0 eV, porém está abaixo do primeiro potencial de ionização (10,8 eV).

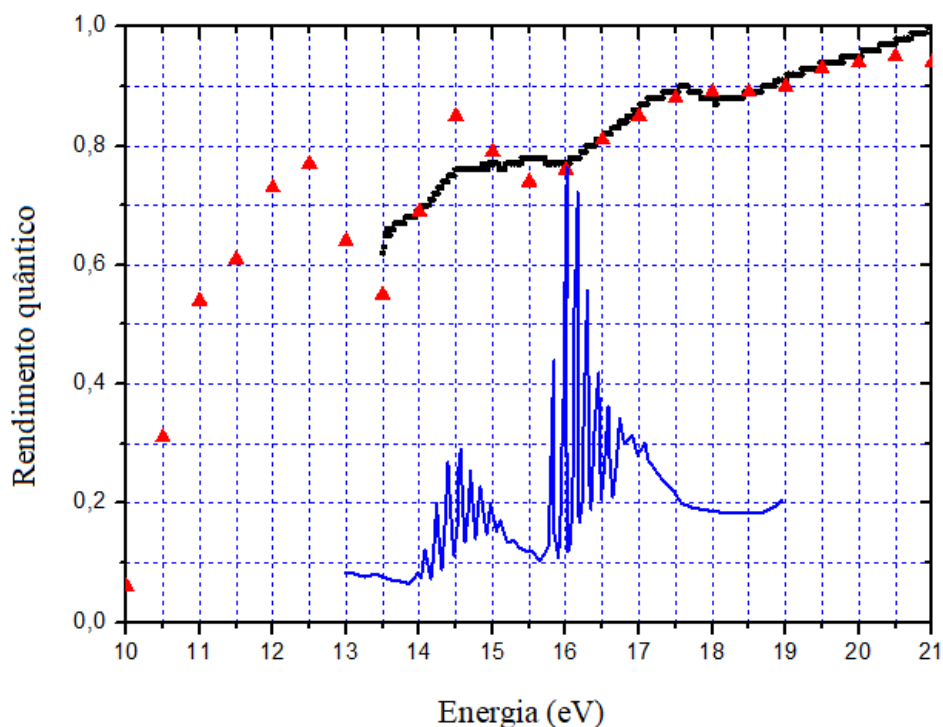


Figura 4.4: Gráfico do rendimento quântico do ácido fórmico. Em preto o atual trabalho e em triângulos vermelhos o resultado do Cooper et al.[8]. Em azul o espectro de fotoelétrons apresentada por Holland et al. [36].

O espectro de rendimento quântico desta tese (figura 4.4) começa a partir do valor de 13,5 eV devido a limitação da técnica por usar o xenônio, para obtenção do fluxo de fótons, que apresenta fortes estruturas do potencial de ionização (IP = 12,12 eV) até 13,5 eV. Para moléculas em geral, os rendimentos quânticos próximos da energia do primeiro potencial de ionização são bem menores do que as demais energias acima. O rendimento quântico tende a aumentar devido à abertura de canais de ionização chegando ao seu máximo, quando o rendimento quântico igual a 100%.

O espectro de fotoelétrons de valência (UPS)¹ apresentado por Holland *et al.* [36] apresenta três valores acentuados em torno das energias de 11,0, 14,5 e 16,5 eV que estão associadas às bandas correspondentes aos estados iônicos 2B_2 , 2B_1 e 2A_1 respectivamente, como mostra a figura 4.4 em azul. O espectro de rendimento quântico do atual trabalho mostra um aumento quando ocorrem os valores acentuados de fotoelétrons (em torno de 14,0 e

¹ UPS – do inglês *Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*, é uma técnica de análise relevante para estudos sobre os níveis de valência de moléculas.

16,0 eV). A presença destes aumentos acentuados nos rendimentos quânticos está diretamente associada às bandas do espectro UPS, que indicam que o processo de ionização direta contribui de forma dominante para o rendimento quântico nesta faixa de energia.

Na figura 4.5 temos os três gráficos das seções de choque. A de linha preta e a maior é a seção de choque de fotoabsorção, a de linha vermelha é a seção de choque de fotoionização (equação 4.12) e a linha rosa é a seção de choque de decaimento neutro (equação 4.15). A partir de 21,0 eV as seções de choque de fotoabsorção e fotoionização se coincidem e o decaimento neutro é zero.

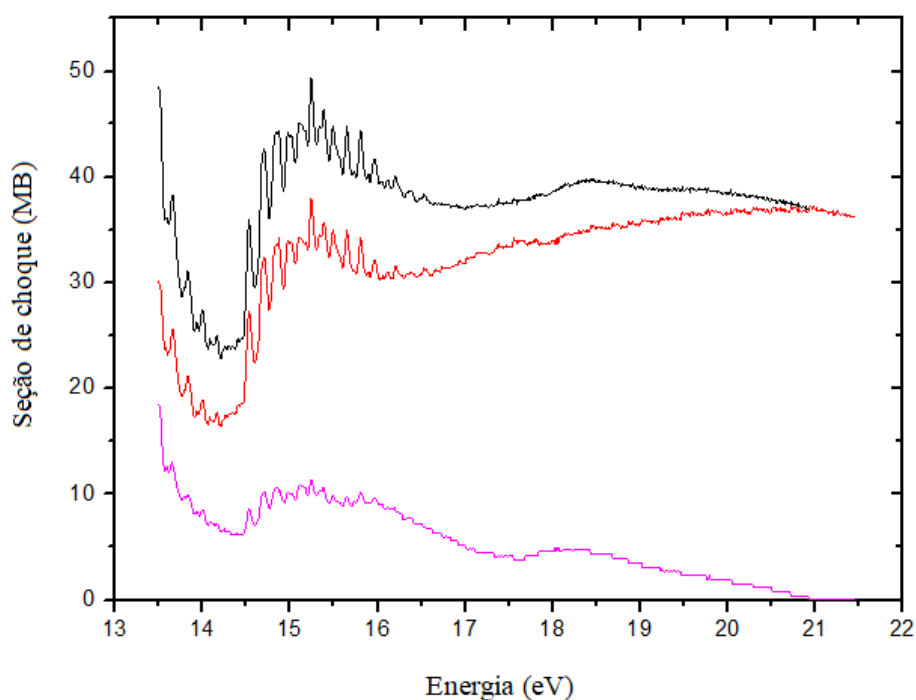


Figura 4.5: Gráficos com as seções de choque de fotoabsorção (linha preta), fotoionização (linha vermelha) e decaimento neutro (linha rosa) do formaldeído dadas em Mb.

Na figura 4.6 temos as seções de choque de fotoionização do formaldeído teóricos e experimentais. Os cálculos teóricos deste trabalho foram obtidos utilizando o método variacional iterativo de Schwinger (apresentado com mais detalhes no Apêndice 1). Partindo de uma descrição para os estados moleculares baseada em orbitais Hartree-Fock (HF) e utilizando a aproximação do caroço congelado, o estado final de fotoionização pode ser obtido.

Os resultados de seção de choque estão apresentados (na figura 4.6) nas formas comprimento e velocidade na faixa de energia do potencial de ionização até 35 eV. Foi calculada a fotoionização dos quatro últimos orbitais (valência) individualmente e depois somadas. A linha preta é para a forma comprimento e a linha vermelha é a forma velocidade. A linha em azul é o resultado de referência teórica do Langhoff *et al.* [10]. No mesmo gráfico ainda são apresentados os resultados experimentais da atual tese e da referência do Cooper *et al.* [8].

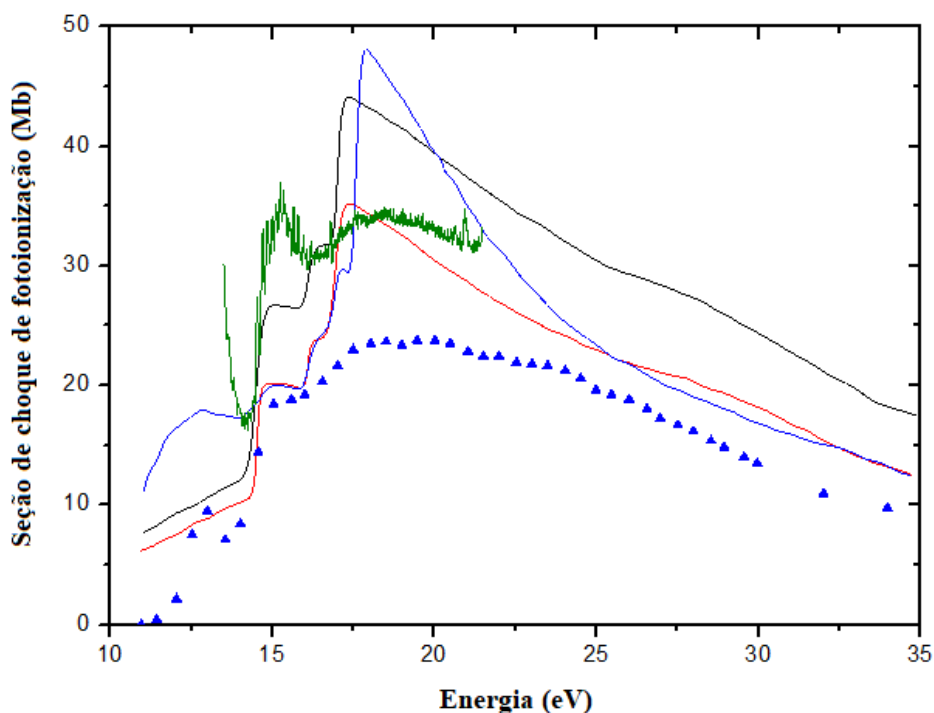


Figura 4.6: A seção de choque de fotoionização do formaldeído somada $(2b_2^{-1} + 1b_1^{-1} + 5a_1^{-1} + 1b_2^{-1})$. Comparação entre os resultados teóricos e experimentais. A linha preta o resultado para comprimento. A linha vermelha velocidade. A linha azul o resultado teórico de Langhoff *et al.* [10] e pontos em azul a referência do Cooper *et al.* [8].

A forma comprimento é sistematicamente maior que a forma velocidade. As discrepâncias significativa entre as duas formas das seções de choque podem ser devidas à falta da correlação eletrônica na função de onda que descreve o alvo [27]. Os resultados da forma velocidade coincide bem com os valores do Langhoff *et al.* [10] a partir da energia de 25 eV. No entanto, os valores da forma comprimento parecem coincidir melhor com os valores experimentais deste trabalho a partir de 20 eV. Na região de baixa energia do espectro, as estruturas observadas, atribuídas aos estados superexcitados, não são

reproduzidas pelos cálculos, uma vez que os efeitos de autoionização não são incluídos na abordagem teórica.

4.2 Ácido fórmico

A amostra de ácido fórmico utilizada nas medidas foi a mais pura encontrada no mercado do laboratório Sigma-Aldrich [37] com uma pureza acima de 99%. Um processo simples de purificação foi feito para a retirada de ar no porta amostra. Este processo de expurgo do ar consiste em repetições de congelar toda a amostra com o nitrogênio líquido ($-195\text{ }^{\circ}\text{C}$); depois bombear o ar; e esperar descongelar a amostra. Após a purificação, a amostra ficou num banho térmico (água e gelo) para controlar possíveis variações de temperatura. Para a verificação da pureza da amostra, utilizamos um quadrupolo que indicava a relação massa/carga dos íons formados.

No figura 4.7 é apresentado o resultado da seção de choque de fotoabsorção do ácido fórmico que é obtido utilizando a equação (3.9). Os valores absolutos das seções de choque e do rendimento quântico estão apresentados na Tabela A.2.

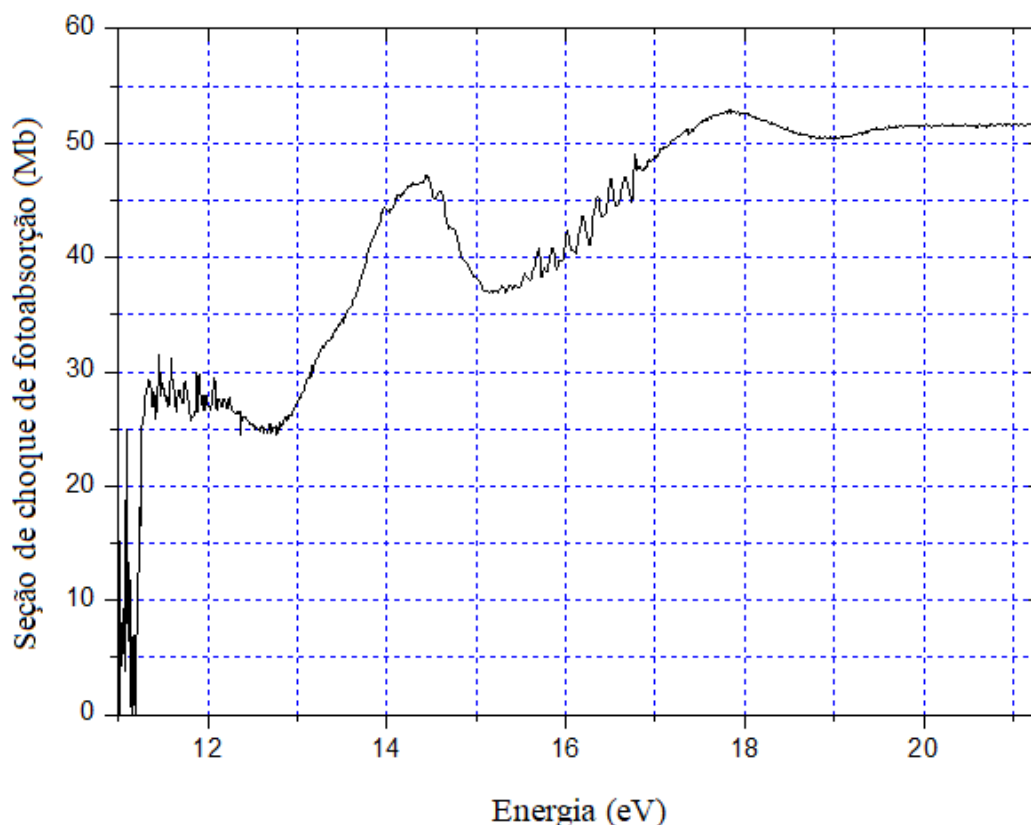


Figura 4.7: Gráfico da seção de choque de fotoabsorção do ácido fórmico.

Para analisar melhor os resultados encontrados nesta tese, 2 artigos importantes são estudados ([22 e 23]), sendo que estes foram produzidos por um grupo de pesquisa. Na referência [22], Leach *et al.* fizeram uma análise bem detalhada das bandas de Rydberg e suas estruturas entre 6 a 22 eV do espectro de fotoabsorção em alta resolução. Em trabalhos anteriores, espectros abaixo de 11,5 eV (abaixo do potencial de ionização) eram limitados a baixa resolução.

Analisando o espectro da figura 4.7, o possível observar ricas estruturas logo após o potencial de ionização (de 11,13 a 11,25 eV), na região entre 11,8 a 12,3 eV e por último entre 15,7 a 16,7 eV que são identificadas por Leach *et al.* [22] como estados de Rydberg. Lembrando que estados de Rydberg são estados superexcitados, e que a cada série de Rydberg converge para o correspondente estado iônico [31].

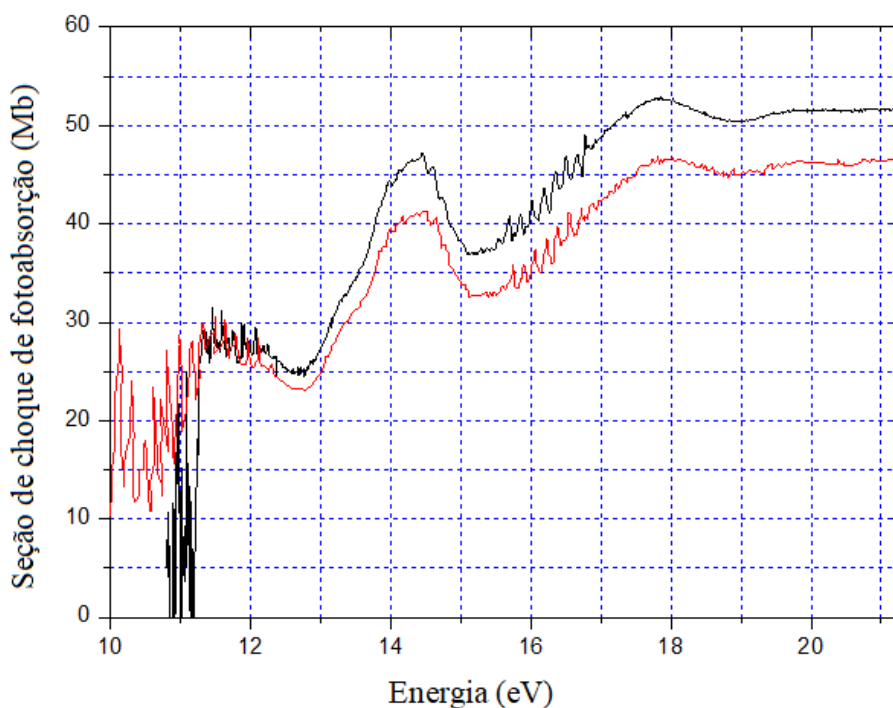


Figura 4.8: Comparação da seção de choque de fotoabsorção do ácido fórmico. Em preto o resultado do atual trabalho e em vermelho o resultado do Leach *et al.* [22].

Na figura 4.8 temos a comparação das seções de choque de fotoabsorção do presente trabalho com resultados encontrado por Leach *et al.* [22]. No artigo, Leach *et al.* [22] cita que quando comparam o resultado com os trabalhos do Suto *et al.* [20] e do Tabayashi *et al.* [21], notam que seus resultados são menores (em torno de 15%). De imediato, percebemos esta

pequena diferença nos valores absolutos das seções de choque, mas o perfil das curvas permanece o mesmo. Uma probabilidade de justificativa para esta diferença nas intensidades da seção de choque é a contaminação de harmônicas superiores no trabalho do Leach *et al.* [22].

Os perfis dos espectros são semelhantes, por exemplo, pode-se comparar os máximos nas proximidades de 14,5 e 18,0 eV e os mínimos nas proximidades de 13, 15 e 19 eV, porém os valores não são iguais. Nos pontos mais divergentes das seções de choque verificamos uma diferença em torno de 13,5%. Em pontos mais próximos, uma diferença em torno de 8%. A partir de 19,5 eV notamos uma constância até 21,3 eV.

Na região entre 13,0 e 14,0 eV temos estruturas indicadas como transições de Rydberg ($8a' \rightarrow npa'$, $8a' \rightarrow nda'$) que provavelmente convergem para o segundo estado excitado do íon (14,8 eV) [22]. Já as estruturas entre 14,0 e 15,0 eV não são bem definidas com o pico em 14,5 eV.

Da mesma maneira que foi feita a extrapolação (equação 4.2) para conhecer a seção de choque de fotoabsorção para energias mais altas do formaldeído, foi feita esta extrapolação para o ácido fórmico. Para transformar a seção de choque de fotoabsorção (em Mb) para força do oscilador de dipolo (em a.u.) é por apenas um fator de $9,1116 \cdot 10^{-3}$.

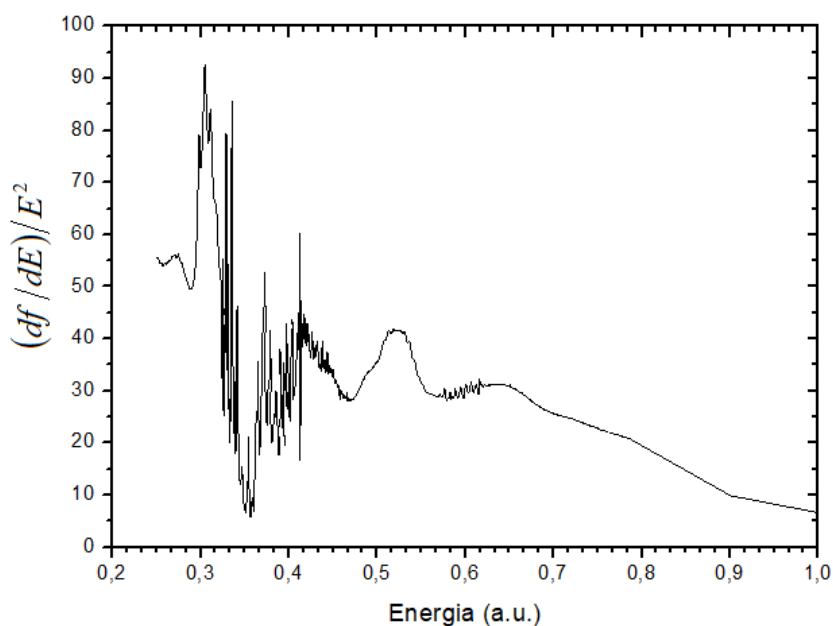


Figura 4.9: Gráfico do $(df/dE)/E^2$ em função da energia do fóton.

Na figura 4.9 temos $(df/dE)/E^2$ em função da energia do fóton em Hartree. Para energias abaixo de 11,3 eV (0,41 a.u.) usamos os valores obtido por Leach *et al.* [22], e para energias com valores acima de 21,4 eV (0,78 a.u.) fizemos a extrapolação dada pela equação 4.2. Pela regra de soma TRK, o $S(-2)$ é a propriedade molecular (dada pela tabela 3.1) de polarizabilidade do dipolo. Encontramos a polarizabilidade de dipolo estático de $22,3 \pm 0,7$ a.u. para um valor de referência experimental de 22,97 a.u. [36]. Este resultado tem uma diferença relativa de menos de 3%.

Além do teste da regra de soma de TKR para aferir a acurácia do espectro de fotoabsorção do ácido fórmico, temos que os resultados das seções de choque de fotoionização do xenônio e argônio medidos com a dupla câmara de ionização coincidiram com resultados publicados por Samson *et al.* [28].

Fazendo o mesmo procedimento acima com os dados do Leach *et al.* [22], encontramos um valor de 21,1 a.u., uma diferença relativa de um pouco mais de 8%. Este resultado era esperado já que a curva da seção de choque se encontra um pouco menor que do atual trabalho. Estes resultados reforçam a qualidade dos resultados da seção de choque de fotoabsorção desta tese.

Na figura 4.10 temos o gráfico do rendimento quântico encontrado utilizando a equação (3.14) comparado com o espectro de fotoelétron (UPS) obtido por Leach *et al.* [37]. A partir de 17,6 eV as curvas coincidem bem até o rendimento de 100% que é a partir da energia de 18,8 eV. Assumimos que o rendimento quântico seja de 100 % a partir deste ponto assim como os valores da referência.

O espectro de fotoelétrons (UPS) do trabalho de Schwell *et al.* [23] (figura 4.10) que reporta os estados iônicos $2^2A'$, $2^2A''$ e $3^2A'$ com as energias 14,15, 15,40 e 16,97 eV. Antes de 13,5 eV respectivamente. Nas energias de 14,15 e 15,40 eV não é perceptível nenhuma mudança de inflexão no espectro de rendimento quântico, o que nos leva a inferir que o canal predominante de fotoionização não é direta. Mas a partir da energia de 16,97 eV, que corresponde ao estado iônico $3^2A'$, percebemos uma mudança de inflexão no espectro de rendimento quântico, logo pode-se inferir que o canal direto de fotoionização é predominante.

No artigo do Schwell *et al.* [23] é apresentado também um espectro da seção de choque de fluorescência. Este espectro apresenta um mínimo em 16 eV e a partir desta energia, há um aumento de sua intensidade. Esse aumento de intensidade pode justificar a diminuição na curva de rendimento quântico de fotoionização que ocorre em torno de 16,0 eV.

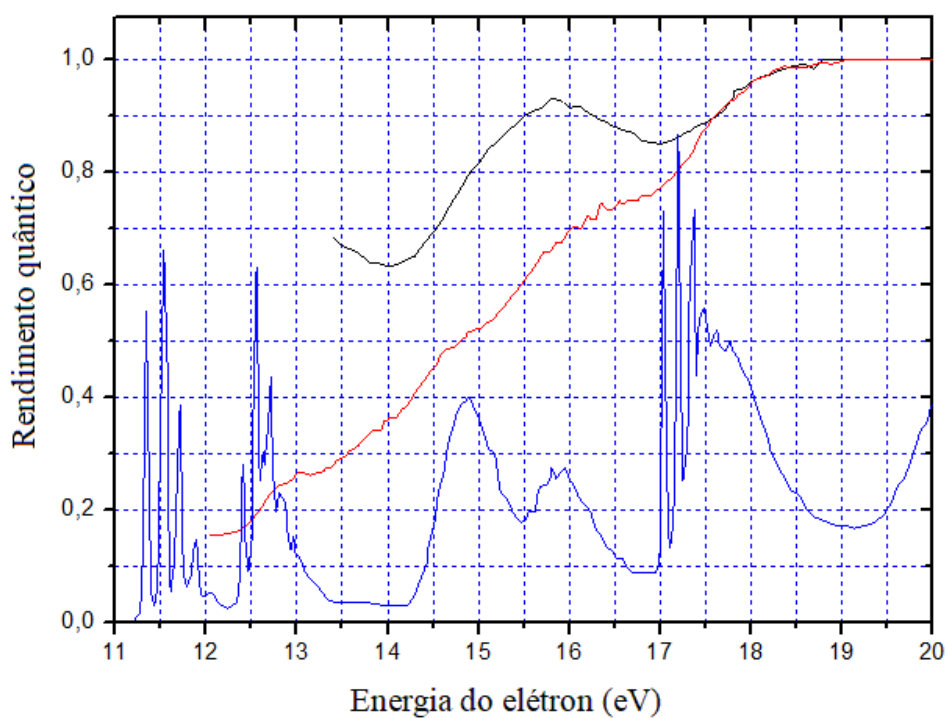


Figura 4.10: Gráfico do rendimento quântico do ácido fórmico. Em preto o atual trabalho e em vermelho o resultado do Schwell et al.[23].Curva em azul o espectro de fotoelétrons de Leach et al. [38]

Na figura 4.11 apresentamos os gráficos de fotoabsorção, fotoionização e decaimento neutro. Os valores estão apresentados na tabela A.2. Observando a figura 4.10 podemos perceber que a partir do valor de 18,8 eV os valores da seção de choque de fotoabsorção se coincide com os valores das de fotoionização. E o decaimento neutro indo para zero.

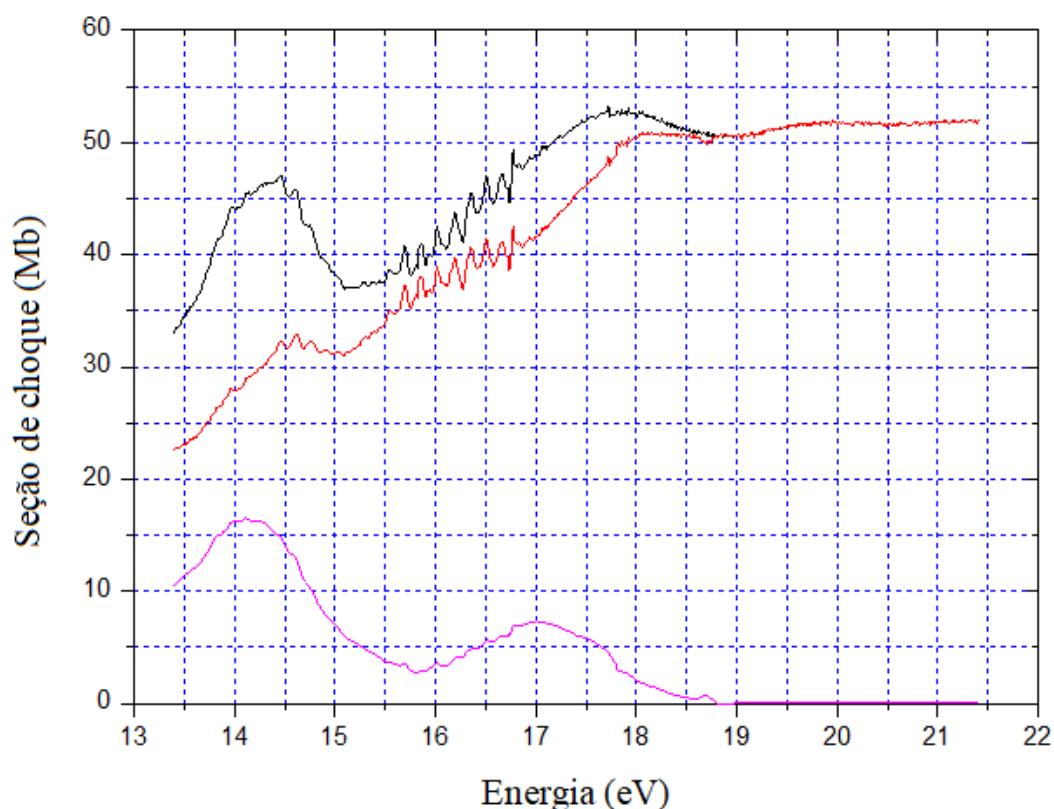


Figura 4.11: Gráficos com as seções de choque de fotoabsorção (linha preta), fotoionização (linha vermelha) e decaimento neutro (linha rosa) do ácido fórmico dadas em Mb.

No gráfico 4.12 comparamos as seções de choque fotoionização com o resultado do Schwell *et al.*[23] com o atual trabalho. Para obter este gráfico utilizamos as equações (3.12) e (3.15). Como esperado, nosso resultado apresenta seções de choque maiores, pelo fato de ter uma seção de choque de fotoabsorção sempre maior e do rendimento quântico também ser maior até a anergia de 17,6 eV. Apesar desta diferença nas seções de choque as duas curvas mantêm o mesmo perfil.

As estruturas em torno de 14,5 eV são bem visíveis no espectro do trabalho atual, assim como as estruturas entre 15 e 17 eV. Nos resultados da referência [23] parece uma curva crescente suave, sem muitos detalhes. Em torno de 18 eV as curvas se tornam quase constantes com o mesmo perfil variando apenas os valores absolutos dando uma diferença relativa de 11%.

Até o presente momento, não foi encontrado resultados teóricos de fotoionização na literatura para a molécula de ácido fórmico.

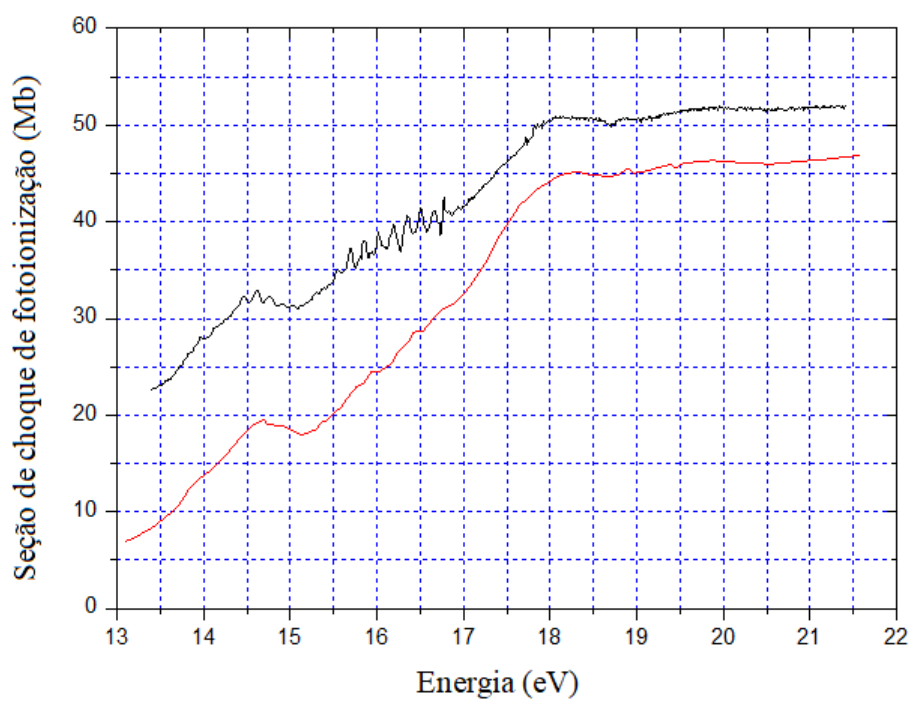


Figura 4.12: Comparação das seções de choque de fotoionização do ácido fórmico. Em preto o atual trabalho e em vermelho o resultado de Schwell et al.[23].

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesta tese foram apresentados resultados experimentais relacionados com a interação da radiação, presente principalmente em regiões de nuvens de gás hidrogênio ionizado, com materiais orgânicos na fase gasosa, especificamente o formaldeído (a primeira molécula orgânica encontrada no meio interestelar) e o ácido fórmico (o primeiro ácido orgânico encontrado no meio interestelar e cometas). A faixa de estudo do espectro eletromagnético foi o ultravioleta de vácuo (VUV), de cada potencial de ionização até 21,5 eV.

As medidas foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron na linha de luz TGM. Foram apresentados dados interessantes para as seções de choque de fotoabsorção usando a técnica da dupla câmara de fotoionização. A partir destes resultados, o rendimento quântico e as seções de choque de fotoionização e decaimento neutro foram determinados.

Os resultados da seção de choque de fotoabsorção para a molécula de formaldeído são bem próximos com resultados experimentais e teóricos encontrados na literatura. Filtro de neônio foi utilizado para filtrar harmônicos superiores, e assim evitar contaminações nas medidas de absorção. Para testar a qualidade do espectro, foi realizada a regra de soma de TKH e a polarizabilidade estática de dipolo com uma diferença relativa de 7% com referência experimental encontrada na literatura.

Sobre o espectro de rendimento quântico do formaldeído, apesar de coincidir bem com os resultados de referência, na parte inicial divergiu um pouco. Mas observando os resultados de fotoelétron encontrados na literatura, o início de cada aumento no rendimento quântico estava associado com o aumento da contagem de fotoelétrons. Isto está relacionado ao estado iônico que converge para os canais de ionização. O que indica a qualidade dos resultados atuais.

Do resultado experimental da seção de choque de fotoionização, que é obtido a partir da seção de choque de fotoabsorção e do rendimento quântico, pode-se afirmar que é de ótima qualidade. Devido à técnica da dupla câmara, associado com os cuidados e o filtro de neônio.

Para verificar ainda mais a qualidade do espectro, cálculos teóricos *ab initio* foram realizados. Foi utilizado o método variacional iterativo de Schwinger (SVIM) dentro da aproximação de Hartree-Fock do caroço congelado. Seções de choque de fotoionização nas formas comprimento e velocidade foram obtidas. Quando comparadas com resultados encontrados na literatura, a forma velocidade coincidiu bem a partir de 25 eV, mas a forma comprimento se aproximou mais com o espectro experimental desta tese.

Para a molécula de ácido fórmico foram comparados os resultados com os da literatura. O resultado da seção de choque de fotoabsorção da atual tese foram acima dos que encontrados na literatura, porém com o mesmo perfil e estruturas. Este fato se deve ao filtro de neônio que ao filtrar harmônicos superiores valores de fotoabsorção tendem a aumentar. Realizando a regra de soma de TKR foi obtido uma polarizabilidade estática mais próxima de valores experimentais encontrados na literatura que da referência do Leach *et al.* [22].

A eficiência quântica do ácido fórmico quando comparado com o espectro de fotoelétron é possível quando ocorrem picos na intensidade do fotoelétron, aumentos significativos ocorrem na eficiência quântica. Possível justificativa é que nos potenciais de ionização (onde geralmente ocorre o aumento na intensidade do fotoelétron) aumentam diretamente a eficiência quântica.

A partir do aprimoramento da técnica da dupla câmara e da metodologia desenvolvida para este trabalho, já foi publicado um artigo científico no *The Journal of Chemical Physics* com os resultados do formaldeído e em desenvolvimento um artigo com os resultados do ácido fórmico. Além disto, com esta técnica foi defendida uma dissertação sobre a fotoionização do acetaldeído e em breve uma tese sobre fotoionização com molécula heterocíclicas.

APÊNDICE 1

Neste apêndice mostraremos como foram obtidos os resultados teóricos das seções de choque de fotoionização do formaldeído apresentados no capítulo 4 desta tese. Esta parte está no apêndice por fazer parte do artigo publicado, porém os cálculos teóricos não foram feitos para esta tese. Os resultados teóricos foram calculados pelos professores Milton Fujimoto da Universidade Federal do Paraná (UFPR) e Manoel Gustavo Homem da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

Método Variacional Iterativo de Schwinger (SVIM)

Este apêndice descreve o processo de fotoionização que se dá pelo cálculo das funções de onda do fotoelétron, usando o método variacional iterativo de Schwinger dentro da aproximação de Hartree-Fock do caroço congelado. Nesta aproximação, se assume que o estado inicial é descrito por uma configuração eletrônica na qual a molécula é mantida num estado fundamental, e o estado final é a configuração eletrônica da molécula no estado fundamental sem um elétron nas camadas de valência. Assim, o problema do estado final de fotoionização fica reduzido à resolução do problema de espalhamento de uma única partícula em um potencial. A forma integral desta equação de Schrödinger é conhecida como equação de Lippmann-Schwinger.

A seguir é apresentado o Método Variacional Iterativo de Schwinger (Schwinger Variational Iterative Method), que é utilizado para resolver a equação de Lippmann-Schwinger e determinar a função de onda do fotoelétron e a matriz de reatância.

A.1 A equação de Lippmann-Schwinger

O estado final de fotoionização é equivalente a um íon molecular e um elétron espalhado. O conjunto completo dos vetores de estados pode ser escritos da seguinte forma:

$$|\Psi\rangle = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \left\{ \chi_n^{(f)} \otimes |\Psi_n\rangle \right\} \quad (\text{A.1})$$

onde \mathcal{A} é o operador de antissimetização, $|\chi_n^{(I)}\rangle$ são os autovetores do Hamiltoniano molecular e $|\Psi_n\rangle$ são os vetores de estado do fotoelétron.

Utilizando a aproximação de caroço congelado, os estados do íon molecular podem ser descritos por uma configuração eletrônica na qual estes orbitais são tomados como idênticos aos orbitais Hartree-Fock da molécula neutra, e então, a função de onda do alvo pode ser dada por:

$$\chi_n(\vec{r}) = \mathcal{A}\{\phi_1^{(n)}(\vec{r}_1)\phi_2^{(n)}(\vec{r}_2)\dots\phi_N^{(n)}(\vec{r}_N)\} \quad (\text{A.2})$$

Onde $\phi_i^{(n)}(\vec{r}_i)$ são spin-orbitais moleculares descrevendo os elétrons do alvo, dentro desta aproximação.

A função de onda total do fotoelétron (íon + fotoelétron) será descrito por um spin-orbital $\Psi_n(\vec{r})$ (uma função de N partículas) que pode ser escrita assim:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N-1}, \vec{r}) = \sum \mathcal{A}\{\phi_1^{(n)}(\vec{r}_1)\phi_2^{(n)}(\vec{r}_2)\dots\phi_{N-1}^{(n)}(\vec{r}_{N-1})\Psi_n(\vec{r})\}$$

O Hamiltoniano eletrônico-nuclear possui termos de energia potencial que acoplam as variáveis, de modo que a equação se torna não separável. Entretanto, é possível obter soluções aproximadas visando desacoplar o movimento nuclear do eletrônico. O ponto principal consiste na grande diferença entre as massas dos núcleos e do elétron. A aproximação de núcleos fixos trata sobre o movimento nuclear em relação ao movimento eletrônico, o termo da energia cinética nuclear pode ser desprezado e a energia de repulsão nuclear tratada como uma constante de movimento, ou seja, a função de onda do estado eletrônico e a respectiva energia dependem parametricamente das coordenadas nucleares. Assim, se não há movimentos apreciáveis dos núcleos durante a interação, podemos desacoplar as coordenadas nucleares das eletrônicas.

Nesta aproximação, $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N-1}, \vec{r})$ satisfaz a seguinte equação de Schrödinger

$$\left(-\frac{1}{2} \sum_i^{N-1} \nabla_i^2 + \sum_{i,A}^{N-1} V(\vec{r}_i - \vec{r}_A) + \sum_{i<j}^{N-1} V(\vec{r}_i - \vec{r}_j) - \frac{1}{2} \nabla^2 + \sum_A V(\vec{r} - \vec{r}_A) + \sum_i^{N-1} V(\vec{r}_i - \vec{r}) - E \right) \Psi = 0 \quad (\text{A.4})$$

onde $V(\vec{r}_i - \vec{r}_A)$ representa a interação do elétron em \vec{r}_i com o núcleo em \vec{r}_A , $V(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$ a interação entre os elétrons i e j , $V(\vec{r} - \vec{r}_A)$ dá a interação entre o elétron no contínuo e o núcleo em \vec{r}_A , e $V(\vec{r}_i - \vec{r})$ representa a interação entre o elétron no contínuo (\vec{r}) e o elétron em \vec{r}_i .

A equação de Schrödinger (A.4) pode ser escrita como um sistema de conjunto infinito de equações que definem diferentes estados finais (canal de espalhamento) acoplados por seus potenciais U'_{nm} . Logo, o conjunto completo das autofunções do Hamiltoniano molecular pode ser escrito como:

$$\left(\nabla^2 + k_n^2\right)\Psi_n(\vec{r}) = \sum_{m=0}^{\infty} U'_{nm} \Psi_m \quad (\text{A.5})$$

onde $k_n^2 = 2(E - E_n)$ é a energia cinética do fotoelétron e $U'_{nm} = 2V_{nm}$ corresponde ao potencial estático-troca reduzido, tal que

$$U'_{nm} = \langle X_n | U^S + U^E | X_m \rangle \quad (\text{A.6})$$

sendo U^S está relacionado ao potencial estático e U^E relacionado ao potencial de troca.

A equação (A.5) é um conjunto infinito que definem diferentes estados finais acoplados pelos potenciais estático-troca. Considerando apenas a interação que produz o estado final ionizado com um elétron no contínuo, temos o caso da fotoionização simples, e os infinitos canais de espalhamento se reduz um único canal de espalhamento, chamado de monocanal, assim podemos escrever:

$$\left(\nabla^2 - U'(\vec{r}) + k^2\right)\Psi_k(\vec{r}) = 0 \quad (\text{A.7})$$

E para o problema de fotoionização molecular, o potencial de interação pode ser separado em uma parte puramente Coulombiana e outra parte de curto alcance, de modo que fica:

$$\left(\nabla^2 + \frac{2}{r} - U(\vec{r}) + k^2\right)\Psi_k(\vec{r}) = 0 \quad (\text{A.8})$$

A equação (A.8) é equivalente à equação de Lippmann-Schwinger:

$$\Psi_k^{(\pm)} = \Phi_k^{C(\pm)} + G^{C(\pm)} U \Psi_k^{(\pm)} \quad (\text{A.9})$$

Onde $\Psi^{(\pm)}(\vec{r})$ é a função de onda que descreve o orbital do fotoelétron e satisfaz a condição de contorno de onda emergente (+) ou onda incidente (-), $G^{C(\pm)}$ é uma função de Green Coulombiana e $\Phi_k^{C(\pm)}$ é uma função de onda puramente Coulombiana.

A função de onda $\Phi_k^{C(\pm)}$ tem uma solução homogênea dada por:

$$\left(\nabla^2 + \frac{2}{r} + k_n^2 \right) \Phi_k^{C(\pm)} = 0 \quad (\text{A.10})$$

e pode ser expandida em ondas parciais como:

$$\Phi_k^{C(\pm)}(\vec{r}) = \left(\frac{2}{\pi} \right)^{1/2} \sum_{lm} i^l \exp[\pm i\sigma_l] \frac{F_l}{kr} Y_{lm}(\hat{r}) Y_{lm}^*(\hat{k}) \quad (\text{A.11})$$

Sendo σ_l o deslocamento de fase e F_l é uma função de Coulomb regular.

A função de onda $\Psi_k^{(\pm)}$ pode ser expandida em ondas parciais como:

$$\Psi_{ki}(\vec{r}) = \left(\frac{2}{\pi} \right)^{1/2} \frac{1}{kr} \sum_{lm} i^l [\Psi_k^{(\pm)}(r)]_{lm} Y_{lm}(\hat{r}) Y_{lm}^*(\hat{k})$$

$$\Psi_{ki}(\vec{r}) = \left(\frac{2}{\pi} \right)^{1/2} \sum_{lm} i^l [\Psi_k^{(\pm)}(r)]_{lm} Y_{lm}^*(\hat{k}) \quad (\text{A.12})$$

A função de Green Coulombiana $G^{C(\pm)}$ é definida por:

$$G^{C(\pm)} = \left[\nabla^2 + \frac{2}{r} + k^2 \pm i\varepsilon \right]^{-1} \quad (\text{A.13})$$

cuja expansão em ondas parciais é:

$$G^{C(\pm)}(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{krr'} \sum_{lm} Y_{lm}(\hat{r}) Y_{lm}^*(\hat{r}') F_l [G_l \pm iF_l] \quad (\text{A.14})$$

A função de onda $\Psi_k^{(\pm)}$ satisfaz a seguinte condição assintótica:

$$\Psi_k^{(\pm)}(\vec{r}) \rightarrow \Phi_k^{C(\pm)}(\vec{r}) + f_k^{(\pm)}(\vec{r}) \frac{1}{r(2\pi)^{3/2}} \exp(\pm i(kr - \gamma \ln 2kr)) \quad (\text{A.15})$$

Onde $f_k^{(\pm)}(\vec{r})$ é a amplitude de espalhamento que está relacionada à matriz de transição T por:

$$f_k^{(\pm)}(\vec{r}) = -2\pi^2 T_{fi}$$

$$f_k^{(\pm)}(\vec{r}) = -2\pi^2 \langle \Phi_{kf}^{C(\mp)} | U | \Psi_{ki}^{(\pm)} \rangle$$

$$f_k^{(\pm)}(\vec{r}) = -2\pi^2 \langle \Phi_{kf}^{(\mp)} | U | \Psi_{ki}^{C(\pm)} \rangle \quad (\text{A.16})$$

A.2 – O Método Variacional Iterativo de Schwinger

O método variacional de Schwinger é largamente utilizado na solução de problemas de espalhamento, em virtude de sua robustez e exatidão. O princípio variacional estabelecido para a matriz de transição T ou para a matriz K é independente da normalização empregada para a função de onda tentativa.

É necessário encontrar a resolução da equação de Lippmann-Schwinger (A.9), a partir de um princípio variacional para a matriz K , utilizando um procedimento iterativo baseado no Método Variacional de Schinger (SVIM). A matriz de reatância K , é definida como:

$$K = \langle \Phi_{kf}^C | U | \psi_{ki} \rangle \quad (\text{A.17})$$

Combinando a equação (A.17) com a (A.9), podemos escrever a matriz K simplificada como:

$$K = \langle \Psi_{kf} | U | \Psi_{ki} \rangle - \langle \Psi_{kf} | U G^C U | \Psi_{ki} \rangle \quad (\text{A.18})$$

Estabelecendo então um princípio variacional para a matriz K na forma

$$[K] = \langle \Phi_{kf}^C | U | \Psi_{ki} \rangle + \langle \Phi_{kf} | U | \Psi_{ki}^C \rangle - \langle \Phi_{kf} | U - U G^C U | \Psi_{ki} \rangle. \quad (\text{A.19})$$

O funcional $[K]$ conduz ao valor exato da matriz K quando utilizadas funções de onda Ψ_k exatas e é estável para variações arbitrárias dos vetores de estado $|\Psi_k\rangle$ e $\langle \Psi_k|$, isto é

$$\delta[K] = 0 \quad (\text{A.20})$$

A equação (A.19) é bilinear em $|\Psi_k\rangle$ e $\langle \Psi_k|$ e é conhecida como a forma bilinear do princípio variacional de Schwinger.

A solução do problema variacional se inicia fazendo a expansão $|\Psi_k\rangle$ num conjunto de funções tentativas, temos:

$$|\Psi_k\rangle = \sum_i^N c_i |\mu_i\rangle \quad (\text{A.21})$$

E substituindo as expressões da equação (A.21) na equação (A.19) obtemos

$$[K] = \sum_n c_i \langle \Phi_{kf}^C | U | \mu_n \rangle + \sum_m c_m \langle \mu_m | U | \Psi_{ki}^C \rangle - \sum_n \sum_m c_m \langle \mu_i | U - U G^C U | \mu_m \rangle \quad (\text{A.22})$$

A exigência de que $[K]$ seja estacionária em relação às variações de primeira ordem na expansão dos coeficientes c_i é atingida quando,

$$\frac{\partial[\mathbf{K}]}{\partial c_i} = 0, \quad i = 0, 1, 2, \dots, N \quad (\text{A.23})$$

A condição estabelecida em (A.23) implica num conjunto de N equações para os c_i . E este conjunto pode ser escrito numa forma matricial por uma matriz coluna \mathbf{A} como o produto entre uma matriz quadrada \mathbf{D} por uma matriz coluna \mathbf{C} . Sendo esta última a solução para os coeficientes c_i e dada por:

$$\mathbf{C} = \mathbf{D}^{-1}\mathbf{A} \quad (\text{A.24})$$

A partir dos coeficientes c_i determinados, é possível escrever a matriz de reatância \mathbf{K} como:

$$\mathbf{K} = \mathbf{A}^* \mathbf{D} \mathbf{A} \quad (\text{A.25})$$

O procedimento do Método Variacional de Schwinger é basicamente expandir uma função tentativa em um conjunto base $R_0 = \{\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_N\}$, assim é obtida uma estimativa para a função de onda (equação A.21) e a matriz de reatância \mathbf{K} . A solução assim obtida depende então de uma adequada escolha das funções base que expandem a função tentativa.

Para diminuir a importância da escolha da função tentativa, é feito um procedimento iterativo no qual após a iteração inicial o conjunto base é aumentado com o conjunto:

$$S_0 = \{\Psi_{k,l_1,m_1}^{S_0}(\vec{r}), \Psi_{k,l_2,m_2}^{S_0}(\vec{r}), \dots, \Psi_{k,l_p,m_p}^{S_0}(\vec{r})\} \quad (\text{A.26})$$

formado pelas mesmas componentes em ondas parciais da função de onda solução da iteração inicial. Unindo o conjunto base com o conjunto após a iteração, temos o novo conjunto, $R_1 = R_0 \cup S_0$, é necessário expandir uma nova função tentativa para ser usada no problema variacional. A solução é dada em uma nova função de onda cujas componentes são dadas por:

$$S_1 = \{\Psi_{k,l_1,m_1}^{S_1}(\vec{r}), \Psi_{k,l_2,m_2}^{S_1}(\vec{r}), \dots, \Psi_{k,l_p,m_p}^{S_1}(\vec{r})\} \quad (\text{A.27})$$

Este novo conjunto de bases de soluções é utilizado substituindo o S_0 , para ampliar a base original R_0 , dando origem a um novo conjunto de base, $R_2 = R_0 \cup S_1$, que é usado para expandir uma nova função tentativa para um novo ciclo de cálculo variacional. Este processo se encerra quando a convergência é atingida. a função de onda determinada variacionalmente deve ser solução da equação de Lippmann-Schwinger para um potencial U .

APÊNDICE 2 - Regra de Soma de Thomas-Kuhn-Reiche(TKR)

Estruturas hiperfinas ocorrem nos espectros de fotoabsorção de moléculas pequenas na região de sub-ionização. Isso pode levar à saturação em picos nas medidas de fotoabsorção, se a resolução instrumental for mais ampla do que a largura da linha inerente, em experimentos baseados na lei de Beer-Lambert. Geralmente é utilizado medições de fotoabsorção quando problemas de saturação podem ser evitados, uma vez que os dados de perda de energia de elétrons requerem uma normalização auxiliar como a regra de soma de Thomas-Reiche-Kuhn (TRK). E muitas propriedades importantes podem ser obtidas a partir de regras de soma de dipolo [31].

A absorção de um único fóton por uma molécula no estado fundamental muda seu estado eletrônico do fundamental para um estado excitado ou ionizado. Sua probabilidade de transição é expressa em termos da diferencial molecular da força do oscilador ótico ou força do oscilador de dipolo (df/dE). É de extrema importância se conhecer a força do oscilador de dipolo para se aplicar a regra de soma TRK.

Atualmente, a forma geral considerada da regra de soma TRK é dada por:

$$S(k) = \int_{E_0}^{\infty} \left(\frac{E}{E_H} \right)^k \left(\frac{df}{dE} \right) dE \quad (\text{A.28})$$

onde E_0 é o limite inicial de absorção eletrônico para a molécula e o E_H é 27,212 eV (a unidade de energia de Hartree). O índice k pode assumir alguns valores diferentes e cada escolha corresponde a uma propriedade molecular diferente, mostrados na Tabela 3.1.

Tabela A.1: Propriedades molecular da regra de soma TRK [31]

Valores para k	Propriedade molecular
S(-4)	Momentos ordenados
S(-2)	Polarizabilidade do dipolo estático
S(-1)	Associado com a seção de choque para espalhamento inelástico
S(0)	Número de total de elétrons na molécula
S(+2)	Densidade eletrônica no núcleo

Para verificar a precisão da seção de choque absoluta de fotoabsorção pode-se utilizar a regra de soma TKR para $S(-2)$ que informa sobre a polarizabilidade estática do alvo molecular, geralmente, utilizados em procedimentos de normalização dos espectros da força do oscilador. A polarizabilidade é uma constante que reflete a distorção da nuvem eletrônica e está diretamente relacionada aos processos eletrônicos que ocorrem na camada de valência, portanto com pouco efeito sobre os orbitais localizados em camadas mais internas.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] TANAKA, H. K. *Fotoionização de Moléculas de Interesse Biológico na Região do Ultravioleta de Vácuo*, Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2012.
- [2] SHAW, A. M. *Astrochemistry from astronomy to astrobiology*. Editora Wiley. 2006.
- [3] GALANTE, D.; SILVA, E. P.; RODRIGUES, F.; HORVATH, J. E.; AVELLAR, M. G. B. *Astrobiologia uma ciência emergente*. São Paulo. Tikinet Edição. 2016.
- [4] COELHO, L. S. *Formação de Moléculas Orgânicas em Ambientes Interestelares*. 2013. Dissertação (Mestrado em Astronomia) – Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2013.
- [5] SNYDER, L. E.; BUHL, D.; ZUCKERMAN, B.; PALMER, P. *Microwave Detection of Interstellar Formaldehyde*. Physics Review Letters. 22, 679. 1969.
- [5] GENTIEU, E. P.; MENTALL, J. E. *Formaldehyde Absorption Coefficients in the Vacuum Ultraviolet*. Science, 169, 681. 1970.
- [6] SIGELL-KING, M. R. F.; YENCHA, A. J.; KING, G. C.; MALINS, A. E. R., EYPPER, M. *Formic and acetic acid: Valence threshold photoelectron and photoionization total ion yield studies*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 185, 204-210 (2012).
- [7] FILHO, K. S. O; SARAIVA, M. F. O. *Astronomia & Astrofísica*. Editora da Física. 2ª Edição, São Paulo, 2004.
- [8] COOPER, G.; ANDERSON, J. E.; BRION, C. E. *Absolute photoabsorption and photoionization of formaldehyde in the VUV and soft X-ray regions*. Chemical Physics. 209, 61. 1996.
- [9] BOMBACH, R.; DANNACHER, J.; STADELMANN, J.P.;VOGT, J. *Fragmentation of Formaldehyde Molecular Cations*, International Journal Of Mass Spectrometry and Ion Physics, 40, 275-285, 1981.
- [10] LANGHOFF, P. W.; OREL, A. E.; RESCIGNO, T. N.; MCKOY, B. V. *Photoabsorption in formaldehyde: Intensities and assignments in the discrete and continuous spectral intervals*, Journal Chemistry Physics, 69, 4689-4705, 1978.
- [11] MENTALL, J. E.; GENTIEU, E. P.; KRAUSS, M.; NEUMANN, D. *Photoionization and Absorption Spectrum of Formaldehyde in the Vacuum Ultraviolet*, The Journal of Chemical Physics, 55, 5471-5479, 1971.
- [13] ZUCKERMAN, B.; BALL, J. A.; GOTTLIEB, C. A. *Microwave detection of interstellar formic acid*, The Astrophysical Journal, 163, 41-45, 1971.
- [14] WINNEWISSER, G.; CHURCHWELL, E. *Detection of formic acid in Sagittarius B2 by its $2_{11}-2_{12}$ transition*, The Astrophysical Journal, 200, 33-36, 1975.

- [15] IRVINE, W. M.; FRIBERG, P. KAIFU, N.; MATTHEWS, H. E.; MINH, Y. C.; OHISHI, M.; ISHIKAWA, S. *Detection of formic acid in the cold, dark cloud L 134N*, Astronomy and Astrophysics, 229, 9-12, 1990.
- [16] IRVINE, W. M.; OHISHI, M.; KAIFU, N. *Chemical abundances in cold, dark interstellar clouds*, Icarus 91, 2-6, 1991.
- [17] TAYLOR & FRANCIS, *Ultraviolet radiation inside dark interstellar clouds*, NASA Astrophysics Data System, 16, 123-135, 1992.
- [18] CAZAUX, S.; TIELENS, A. G. G. M.; CECCARELLI, C.; CASTETS, A.; WAKELAM, V. *The hot core around the low-mass protostar Iras 16293-2422: Scoundrels rule!*, The Astrophysical Journal, 593, 51-55, 2003.
- [19] IWINE F. D, *Chemistry in low-mass protostellar and protoplanetary regions*, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 103, 12249-12256, 2006.
- [20] SUTO, M.; WANG, X.; LEE, L. C. *Fluorescence Yields from Photodissociative Excitation of HCOOH, HCOOCH₃, and CH₃COOH in the Vacuum-Ultraviolet Region*, Journal Physics Chemistry, 92, 3764-3768, 1988.
- [21] TABAYASHI, K.; AOYAMA, J.; MATSUI, M.; HINO, T.; SAITO, K. *Dissociative excitation of HCOOH by single-vacuum ultraviolet and two-ultraviolet photon*, The Journal of Chemical Physics, 110, 9547-9554, 1999.
- [22] LEACH, S.; SCHWELL, M.; DULIEU, F.; CHOTIN, J.L.; JOCHIIMS, H.W.; BAUMGARTEL, H. *Photophysical Studies of Formic Acid in the VUV. Absorption Spectrum in the 6-22 eV*. Phys Chem. Chem. Phys. 4. 2002.
- [23] SCHWELL, M.; DULIEU, F.; JOCHIIMS, H.W.; LEMAIRE, J.L.; FILLION, J.H.; BAUMGRTEL, H.; LEACH, S. *Photophysical Studies of Formic Acid in the Vacuum UV: Fragmentation, Fluorescence, and Ionization in the 6-22 eV Photon Energy Range*, J. Phys. Chem. A, 106 (45), 2002.
- [24] JACKSON, J. D. *Classical Electrodynamics*, John Wiley & Sons, INC., (1998).
- [25] GREINER, W. *Quantum Mechanics, Special Chapters*, Editora Springer, (1989).
- [26] STEINFELD, J. I. *Molecules and Radiation, An Introduction to Modern Molecular Spectroscopy*, Dover Publications, INC, (2005).
- [27] E. M. Nascimento, *Estudos Sobre a Fotoionização de Moléculas de Interesse Tecnológico na Região do VUV*, Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, (2003).

- [28] SAMSON, J. A. R. e YIN, L. *Precision measurements of photoabsorption cross sections of Ar, Kr, Xe, and selected molecules at 58.4, 73.6, and 74.4 nm.* J. Opt. Soc. Am. B, Vol. 6, Nº 12, 1989.
- [29] HOMEM, M. G. P.; IZA, P.; FARENZENA, L. S.; FILHO, R. L. C.; LEE, M. T.; IGA, I. *Cross-section measurements of photoabsorption and ionization quantum yields for tetrahydrofuran in the vacuum-ultraviolet energy range.* Journal Physics B. 42, 235204. 2009.
- [30] www.lnls.cnpem.br/linhas-de-luz/tgm/overview/
Visitada em 20 de Agosto de 2018.
- [31] BERKOWITZ, J. *Atomic and Molecular Photoabsorption: Absolute Total Cross Sections*, Volume 1, Editora Elsevier, 2002.
- [32] HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. *Princípios de Análise Instrumental*, Editora Bookman, 6ª Edição, 2009.
- [33] Model 6514 System Electrometer. *Instruction Manual*. Keithley Instruments, (1998).
- [34] MKS Technology for Productivity, Types 622B, 623B and 626B Absolutes Baratrons. *Instruction Manual* (2009).
- [35] HOLLAND, D. M. P. *A photoelectron spectroscopy study of the four outermost valence orbitals of formaldehyde*, Chemical Physics, 133, 453 (1989).
- [36] LIDE, D. R. *Handbook of Chemistry and Physics*, 84ª Edição, Editora CRC Press, 2003-2004.
- [37] LEACH, S.; SCHWELL, M.; TALBI, D., BERTHIER, G.; HOTTMANN, K.; JOCHIMS, H. W.; BAUMGARTEL, H. *He I photoelectron spectroscopy of four isotopologues of formic acid: HCOOH, HCOOD, DCOOH and DCOOD.* Chemical Physics, 283 (15-43) 2003.
- [38] ARRUDA, M. S. *Estudo teórico-experimental dos processos de ionização e fragmentação de moléculas orgânicas induzidos por radiação UVV e raios-X moles.* 2014 (Tese em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia. 2014.

ANEXO 1

Tabela A.2: Moléculas identificadas no meio interestelar.

Números de átomos									
2	3	4	5	6	7	8	9	10	>11
H ₂	C ₃	c-C ₃ H	C ₅	C ₅ H	C ₆ H	CH ₃ C ₃ N	CH ₃ C ₄ H	CH ₃ C ₅ N	HC ₉ N
AlF	C ₂ H	l-C ₃ H	C ₄ H	l-H ₂ C ₄	CH ₂ CHCN	HC(O)OCH ₃	C ₃ H ₅ N	C ₃ H ₆ O	H ₃ C ₆ O ₂
AlCl	C ₂ O	C ₃ N	C ₄ Si	C ₂ H ₄	CH ₃ C ₂ H	CH ₃ COOH	(CH ₃) ₂ O	C ₂ H ₆ O ₂	c-C ₆ H ₆
C ₂	C ₂ S	C ₃ O	l-C ₃ H ₂	CH ₃ CN	HC ₅ N	C ₇ H	CH ₃ CH ₃ O	C ₃ H ₆ O	C ₃ H ₆ O ₂
CH	CH ₂	C ₃ S	c-C ₃ H ₂	CH ₃ NC	CH ₃ CHO	C ₆ H ₂	HC ₇ N		
CH ⁺	HCN	C ₂ H ₂	H ₂ CCN	CH ₃ OH	CH ₃ NH ₂	CH ₂ OHCHO	C ₈ H		
CN	HCO	NH ₃	CH ₄	CH ₃ SH	c-C ₂ H ₄ O	l-HC ₆ H	CH ₃ C(O)N		
CO	HCO ⁺	HCCN	HC ₃ N	HC ₃ NH ⁺	H ₂ CCOH	CH ₂ CHCHO	C ₈ H ⁺		
CO ⁺	HCS ⁺	HCNH ⁺	HC ₂ NC	HC ₂ CHO	C ₆ H ⁺	CH ₂ CCHCN	C ₃ H ₆		
CP	HOC ⁺	HNCO	HCOOH	NC ₂ CHO	CH ₃ NCO	H ₂ NCH ₂ CN	CH ₃ CH ₂ SH		
SiC	H ₂ O	HNCS	H ₂ CNH	C ₅ N	HC ₅ O	CH ₃ CHNH	HC ₇ O		
HCl	H ₂ S	HOCO ⁺	H ₂ C ₂ O	l-HC ₄ H		CH ₃ SiH ₃			
KCl	HNC	H ₂ CO	H ₂ CN	l-HC ₄ N					
NH	HNO	H ₂ CN	HNC ₃	c-H ₂ C ₃ O					
NO	MgCN	H ₂ CS	SiH ₄	H ₂ CCNH(?)					
NS	N ₂ H ⁺	H ₃ O ⁺	H ₂ COH ⁺	C ₅ N ⁻					
NaCl	N ₂ O	c-SiC ₃	C ₄ H ⁻	HNCHCN					
OH	MgNC	CH ₃	HC(O)CN	SiH ₃ CN					
PN	NaCN	C ₃ N ⁻	HNCNH						
SO	OCS	PH ₃	CH ₃ O						
SO ⁺	SO ₂	HCNO	NH ₄ ⁺						
SiN	c-SiC ₂	HOCN	H ₂ NCO ⁺ (?)						
SiO	CO ₂	HSCN	NCCNH ⁺						
SiS	NH ₂	H ₂ O ₂	CH ₃ Cl						
CS	H ₃ ⁺	C ₃ H ⁺							
HF	SiCN	HMgNC							
HD	AlNC	HCCO							
FeO	SiNC								
O ₂	HCP								
CF ⁺	CCP								
SiH?	AlOH								
PO	H ₂ O ⁺								
AlO	H ₂ Cl ⁺								
OH ⁺	KCN								
CN ⁻	FeCN								
SH ⁺	HO ₂								
SH	TiO ₂								
HCl ⁺	C ₂ N								
TiO	Si ₂ C								
ArH ⁺	HS ₂								
N ₂									
NO ⁺									

Anexo 2. Tabela A.3 Seções de choque de fotoabsorção (σ_a), fotoionização (σ_i) e decaimento neutro (σ_n) e o rendimento quântico (η) do ácido fórmico. As seções de choque são dadas em Mb.

E (eV)	η	σ_a (Mb)	σ_i (Mb)	σ_n (Mb)
13,50	0,66	34,45	23,04	11,41
13,60	0,66	35,81	23,72	12,08
13,70	0,65	37,79	24,71	13,09
13,80	0,64	40,62	25,94	14,68
13,90	0,64	42,58	27,18	15,40
14,00	0,63	44,16	27,94	16,22
14,10	0,63	45,11	28,67	16,44
14,20	0,64	45,53	29,38	16,15
14,30	0,65	46,33	30,18	16,14
14,40	0,67	46,46	31,34	15,12
14,50	0,69	45,90	31,85	14,05
14,60	0,71	45,86	32,79	13,07
14,70	0,74	42,58	31,72	10,86
14,80	0,77	41,15	31,74	9,41
14,90	0,80	39,45	31,51	7,93
15,00	0,82	38,26	31,25	7,00
15,10	0,84	37,14	31,21	5,93
15,20	0,85	37,05	31,65	5,40
15,30	0,87	37,51	32,68	4,83
15,40	0,88	37,44	33,10	4,33
15,50	0,90	37,71	33,99	3,72
15,60	0,91	38,22	34,77	3,45
15,70	0,91	40,56	37,09	3,47
15,80	0,93	38,89	36,24	2,65
15,90	0,93	39,02	36,21	2,81
16,00	0,91	41,58	38,05	3,53
16,10	0,92	40,46	37,16	3,30
16,20	0,91	43,55	39,49	4,06
16,30	0,90	43,18	38,73	4,45
16,40	0,89	43,65	38,82	4,83
16,50	0,88	46,98	41,38	5,60
16,60	0,87	45,27	39,61	5,66
16,70	0,87	45,95	39,96	5,99
16,80	0,86	47,88	40,99	6,89
16,90	0,85	48,16	41,09	7,07
17,00	0,85	48,93	41,62	7,31
17,10	0,85	49,34	42,22	7,12
17,20	0,86	50,33	43,40	6,93
17,30	0,87	50,67	44,22	6,45
17,40	0,88	51,43	45,39	6,04
17,50	0,89	51,87	46,11	5,76
17,60	0,90	52,23	46,92	5,31
17,70	0,91	52,78	48,08	4,70
17,80	0,93	52,74	49,20	3,54
17,90	0,95	52,37	49,66	2,71
18,00	0,96	52,35	50,30	2,05
18,10	0,97	52,27	50,67	1,60

E (eV)	η	σ_a (Mb)	σ_i (Mb)	σ_n (Mb)
18,20	0,97	52,02	50,65	1,37
18,30	0,98	51,78	50,82	0,96
18,40	0,99	51,42	50,73	0,68
18,50	0,99	51,17	50,68	0,49
18,60	0,99	50,79	50,37	0,42
18,70	0,98	50,62	49,88	0,74
18,80	1	50,61	50,61	
18,90	1	50,49	50,49	
19,00	1	50,57	50,57	
19,10	1	50,65	50,65	
19,20	1	50,71	50,71	
19,30	1	51,12	51,12	
19,40	1	51,18	51,18	
19,50	1	51,35	51,35	
19,60	1	51,67	51,67	
19,70	1	51,71	51,71	
19,80	1	51,70	51,70	
19,90	1	51,71	51,71	
20,00	1	51,47	51,47	
20,10	1	51,61	51,61	
20,20	1	51,68	51,68	
20,30	1	51,66	51,66	
20,40	1	51,75	51,75	
20,50	1	51,51	51,51	
20,60	1	51,49	51,49	
20,70	1	51,50	51,50	
20,80	1	51,75	51,75	
20,90	1	51,78	51,78	
21,00	1	51,81	51,81	
21,10	1	51,75	51,75	
21,20	1	51,85	51,85	
21,30	1	51,93	51,93	
21,40	1	52,00	52,00	

Anexo 3 – Artigo do formaldeído

Anexo 4 – Material Suplementar

