

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

EDUARDO LUIS PUCHALSKI DA SILVA PEREIRA

ESTUDO TEÓRICO DA FOTOIONIZAÇÃO DO 2-METOXIETANOL
(CH₃OCH₂CH₂OH)

CURITIBA
2025

EDUARDO LUIS PUCHALSKI DA SILVA PEREIRA

ESTUDO TEÓRICO DA FOTOIONIZAÇÃO DO 2-METOXIETANOL
(CH₃OCH₂CH₂OH)

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação
em Física, Setor de Ciências Exatas, Universidade
Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do
título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Milton Massumi Fujimoto

CURITIBA
2025

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÉNCIA E TECNOLOGIA

Pereira, Eduardo Luis Puchalski da Silva
Estudo teórico da fotoionização do 2-metoxietanol ($\text{CH}^3\text{OCH}^2\text{CH}^2\text{OH}$) /
Eduardo Luis Puchalski da Silva Pereira. – Curitiba, 2025.
1 recurso on-line : PDF.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de
Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física.

Orientador: Milton Massumi Fujimoto

1. Fotoionização. 2. Moléculas. 3. Teoria quântica. I. Universidade Federal
do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Fujimoto, Milton
Massumi. IV. Título.

Bibliotecário: Douglas Lenon da Silva CRB-9/1892

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação FÍSICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **EDUARDO LUIS PUCHALSKI DA SILVA PEREIRA**, intitulada: "**Estudo Teórico da Fotoionização do 2- Metoxietanol (CH₃ OCH₂ CH₂ OH)**", sob orientação do Prof. Dr. MILTON MASSUMI FUJIMOTO, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 29 de Setembro de 2025.

Assinatura Eletrônica

29/09/2025 17:26:58.0

MILTON MASSUMI FUJIMOTO

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

29/09/2025 17:14:18.0

GABRIEL LUIZ CRUZ DE SOUZA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS)

Assinatura Eletrônica

29/09/2025 17:01:17.0

MARCIO HENRIQUE FRANCO BETTEGA

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

AGRADECIMENTOS

- Agradeço primeiramente a Deus, por estar vivo, saudável e ter me abençoado com todas as oportunidades que tive para que eu pudesse realizar meu sonho de seguir a carreira científica e docente.
- Agradeço aos meus pais, João Maria da Silva e Sueli Puchalski da Silva, pelo apoio, carinho, suporte tanto emocional quanto financeiro e pelos sacrifícios que fizeram para que eu pudesse me formar, realizar e concluir meu mestrado em Física. Sem Deus e meus pais, nada do que realizei seria possível. Minha eterna gratidão.
- Agradeço a minha noiva, Carla Damasceno Feliciano, por estar sempre ao meu lado e sempre me apoiando em todos os campos da minha vida, inclusive no acadêmico. Obrigado por nunca ter desistido de mim mesmo quando até eu mesmo já o havia feito.
- Agradeço aos meus pets, Belinha, Pitty, Suzi (*In Memoriam*) e Tobias Four (*In Memoriam*), por boa parte dos momentos felizes da minha vida.
- Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Milton Massumi Fujimoto, pela paciência, pelas horas de dedicação em minha orientação e por ter me acolhido como seu aluno durante toda minha trajetória do mestrado. Serei sempre grato pela oportunidade de ter sido orientado por um cientista de tal calibre.
- Agradeço aos membros das bancas de pré-defesa, Prof. Dra. Alessandra Souza Barbosa e Prof. Dr. Emerson Cristiano Barbano, e defesa de dissertação, Prof. Dr. Márcio Henrique Franco Bettega e Prof. Dr. Gabriel Luiz Cruz de Souza.
- Agradeço ao Grupo de Física Atômica e Molecular da Universidade Federal do Paraná (GFAM), tanto aos docentes quanto aos discentes, pelo acolhimento, ensinamentos, companheirismo e paciência durante o desenvolvimento do meu mestrado.
- Agradeço a minha amiga e colega de pesquisa, Jhenifer Martins Hummel Fofano, pelos ensinamentos, conversas de apoio e de amizade e pela paciência em ter me ensinado uma boa parte do que sei sobre o nosso campo de pesquisa. Obrigado por ter sido minha "Coorientadora não oficial".
- Agradeço aos demais discentes do meu orientador, Elian Aristides Pinheiro e Rafael Assunção Tavares de Oliveira, pela troca de experiências e convivência acadêmicas.

- Agradeço ao secretário do PPGF-UFPR, Leandro Florentino, pela ajuda em todas as questões burocráticas.
- Agradeço ao Laboratório de Física Teórica e Computacional da Universidade Federal do Paraná e ao *Amos Gateway - Atomic, Molecular, and Optical Science Gateway* pelo suporte computacional.
- Agradeço a todos os professores que passaram pela minha vida escolar e acadêmicas.
- Agradeço a Universidade Federal do Paraná, ao Departamento de Física da UFPR e ao Programa de Pós-Graduação em Física, pela oportunidade.
- Agradeço a todos os funcionários da Universidade Federal do Paraná, por ajudar a manter a universidade no alto nível que é. Sem vocês, a universidade pública não seria possível.
- Agradeço a todos os envolvidos positivamente, de alguma forma.

"Diante da vastidão do tempo e da imensidão do universo, é um imenso prazer para mim dividir um planeta e uma época com você."

— Carl Sagan

RESUMO

Esta dissertação apresenta um estudo teórico da fotoionização da molécula de 2-metoxietanol ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) na faixa de energia ultravioleta (10–35 eV). Os cálculos foram realizados empregando o Método Variacional de Schwinger nas aproximações estático-troca (SE) e estático-troca-polarização (SEP). A estrutura eletrônica da molécula foi obtida pela aproximação de Hartree-Fock com o conjunto de bases aug-cc-pVTZ, utilizando os softwares Gaussian03 e Gaussian09 para o cálculo da estrutura eletrônica e das polarizabilidades, respectivamente. O objetivo principal foi determinar as seções de choque de fotoionização (σ) e analisar o comportamento do parâmetro de assimetria (β), relacionados à probabilidade de ejeção eletrônica e à distribuição angular dos fotoelétrons. Os cálculos foram realizados com o pacote computacional *ePolyScat-E*, empregando parâmetros otimizados por testes de convergência, de modo a reduzir o tempo computacional mantendo a precisão dos resultados. As seções de choque totais apresentam máximos em aproximadamente 18,1 eV (SE) e 17,5 eV (SEP), evidenciando que a inclusão dos efeitos de polarização no nível SEP melhora a descrição teórica da interação elétron-molécula. Os resultados obtidos contribuem para o entendimento dos processos de fotoionização em moléculas orgânicas oxigenadas, fornecendo subsídios teóricos para futuras investigações experimentais.

Palavras-Chave: 2-metoxietanol;Método Variacional de Schwinger;*ePolyScat-E*;Fotoionização.

ABSTRACT

This dissertation presents a theoretical study of the photoionization of the 2-methoxyethanol ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) molecule in the ultraviolet energy range (10–35 eV). The calculations were performed using the Schwinger Variational Method within the static-exchange (SE) and static-exchange-polarization (SEP) approximations. The molecular electronic structure was obtained through the Hartree–Fock approximation with the aug-cc-pVTZ basis set, employing the Gaussian03 and Gaussian09 packages for the electronic structure and polarizability calculations, respectively. The main objective was to determine the photoionization cross sections (σ) and to analyze the behavior of the asymmetry parameter (β), which are related to the probability of electron ejection and the angular distribution of photoelectrons. The calculations were carried out using the *ePolyScat-E* computational package, with optimized parameters determined by convergence tests to balance accuracy and computational efficiency. The total cross sections show maxima at approximately 18.1 eV (SE) and 17.5 eV (SEP), indicating that the inclusion of polarization effects at the SEP level improves the theoretical description of the electron–molecule interaction. The results contribute to a deeper understanding of photoionization processes in oxygenated organic molecules and provide theoretical insights for future experimental investigations.

Keywords: 2-Methoxyethanol; Schwinger Variational Method; *ePolyScat-E*; Photoionization.

SUMÁRIO

1	Introdução	1
2	Fundamentação Teórica	5
2.1	Interação da Radiação com a Matéria	6
2.1.1	A Teoria Eletromagnética e as Equações de Maxwell	6
2.1.2	Teoria Quântica do Espalhamento	9
2.1.3	Descrição do Fenômeno de Espalhamento Quântico	10
2.1.4	O Espalhamento por um Potencial	11
2.1.5	A Equação de Lippmann–Schwinger	12
2.1.6	Formulação do Problema Molecular	14
2.1.7	A Aproximação de Born–Oppenheimer: A Formulação do Problema Eletrônico	15
2.2	O Método de Hartree–Fock	16
2.2.1	O Método de Hartree–Fock–Roothan	20
2.3	O Método de <i>Coupled Cluster</i>	22
2.3.1	<i>Ansatz</i> da Função de Onda	22
2.3.2	O Operador de <i>Cluster</i>	23
2.3.3	As Equações de <i>Coupled Cluster</i>	24
2.4	A Fotoionização	26
2.4.1	O Fóton e Algumas de suas Propriedades	26
2.4.2	O Formalismo da Fotoionização	27
2.5	O Método Variacional de Schwinger	32
2.6	Seção de Choque e Parâmetro de Assimetria para Fotoionização	34
2.7	Obtenção da Geometria Molecular do Conformero Mais Estável	37
2.8	Método para a Obtenção dos Potenciais de Ionização	37
2.9	Polarizabilidade	38
2.10	Pacote Computacional <i>ePolyScat-E</i>	40
3	Resultados e discussão	41
3.1	2-metoxietanol	41

3.1.1	Seções de Choque de Fotoionização e Parâmetros de Assimetria	42
3.1.2	Seções de Choque de Fotoionização por Orbital - Aproximação estático-troca (SE)	42
3.1.3	Seção de Choque Total de Fotoionização - Aproximação estático-troca (SE)	44
3.1.4	Parâmetros de Assimetria por Orbital - Aproximação estático-troca (SE)	46
3.1.5	Seções de Choque de Fotoionização por Orbital - Aproximação estático-troca-polarização (SEP)	47
3.1.6	Seção de Choque Total de Fotoionização - Aproximação estático-troca-polarização (SEP)	49
3.1.7	Parâmetros de Assimetria por Orbital - Aproximação estático-troca-polarização (SEP)	52
3.1.8	Comparação entre os resultados das Seções de Choque de Fotoionização nos níveis SE-L/V e SEP-L/V.	55
4	Conclusão	59
REFERÊNCIAS		61

1 Introdução

A fotoionização é um processo fundamental na interação entre a radiação eletromagnética e a matéria, no qual um fóton incidente transfere energia suficiente a um elétron para que este seja ejetado de um átomo, molécula ou sólido. Esse fenômeno desempenha um papel central em diversas áreas da física, da química e da astrofísica, sendo essencial para a compreensão de processos microscópicos e macroscópicos que ocorrem em ambientes naturais e laboratoriais [1]. Desde os experimentos pioneiros de Hertz e Lenard sobre o efeito fotoelétrico, que culminaram nas interpretações quânticas propostas por Einstein, até os estudos de ionização de átomos e moléculas por radiação ultravioleta e raios X, a compreensão da interação luz-matéria evoluiu consideravelmente. Atualmente, técnicas modernas de espectroscopia, como a espectroscopia de fotoelétrons excitados por radiação ultravioleta (UPS), a espectroscopia de fotoelétrons por raios X (XPS) e a fotoionização resolvida no tempo com pulsos de femtossegundos (TRPES), permitem investigar com alta precisão a estrutura eletrônica e a dinâmica de sistemas atômicos e moleculares. [2].

A relevância do estudo da fotoionização vai além da sua importância conceitual no contexto da mecânica quântica. Em astrofísica, por exemplo, a análise da luz proveniente de estrelas e nebulosas depende da interpretação de processos de fotoionização para determinar a composição e as propriedades físicas desses objetos [3]. Na ciência de materiais, a espectroscopia de fotoelétrons permite acessar informações detalhadas sobre os estados eletrônicos em superfícies e interfaces [4]. Além disso, a fotoionização é uma etapa crítica em diversas aplicações tecnológicas, como a litografia ultravioleta extrema [5], o controle de reações químicas via laser [6], e a detecção de contaminantes em ambientes atmosféricos [7].

Do ponto de vista teórico, o estudo da fotoionização também representa um campo rico e desafiador, exigindo o desenvolvimento de métodos avançados para tratar a interação entre elétrons e campos externos, bem como os efeitos de correlação eletrônica e estrutura fina [8, 9]. Neste contexto, compreender os mecanismos fundamentais que governam a fotoionização, tanto em sistemas simples (apresentam poucos elétrons e interações, permitindo modelagem teórica precisa) quanto em ambientes mais complexos (incluem maior número de partículas, acoplamento eletrônico e nuclear, interações coletivas, ou presença de ambiente), é essencial para o avanço do conhecimento científico e para o aprimoramento de técnicas experimentais de alta precisão.

Diante desse panorama, esta dissertação tem como objetivo investigar os aspectos teóricos da

fotoionização da molécula *2-metoxietanol*. O 2-metoxietanol (também conhecido como metcelosolve ou monoetilenoglicol monometiléter) é um éter de glicol com fórmula molecular $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Trata-se de um líquido incolor, de alta volatilidade, higroscópico e miscível em água e na maioria dos solventes orgânicos. Devido à presença simultânea de um grupo éter e um grupo hidroxila, apresenta propriedades solventes versáteis e alta polaridade, características que favorecem sua aplicação na solubilização de resinas, tintas, corantes e produtos farmacêuticos [10].

Do ponto de vista químico, o 2-metoxietanol é reativo em processos de oxidação e é capaz de formar ésteres e outros. Sua estrutura permite a penetração em materiais polares e apolares, tornando-o eficaz em formulações industriais, especialmente como solvente em tintas, vernizes, cosméticos, pesticidas e produtos de limpeza [11]. No entanto, o 2-metoxietanol apresenta toxicidade significativa, sendo absorvido por via dérmica, respiratória e oral. Estudos toxicológicos demonstram efeitos adversos à reprodução e ao desenvolvimento embriofetal, além de potenciais efeitos hematológicos em exposições crônicas. Por esse motivo, seu uso tem sido cada vez mais regulamentado e substituído por solventes menos tóxicos em diversas regiões, especialmente na União Europeia e nos Estados Unidos [12–14].

O estudo do 2-metoxietanol é importante tanto do ponto de vista ambiental e toxicológico, quanto químico-farmacológico, dado seu papel como modelo de compostos orgânicos oxigenados em estudos de metabolismo, bioacumulação e mecanismos de toxicidade. Além disso, sua análise em ambientes ocupacionais e sua degradação em processos atmosféricos ou biológicos são temas relevantes em pesquisas de segurança química e saúde pública [15].

Diversos compostos contendo o grupo metoxi (OCH_3) têm sido identificados no meio interestelar. Entre eles estão o éter dimetílico (DME) [16, 17], o éter metílico etílico [18] e o metoximetanol [19]. Observações com radiotelescópios também já confirmaram a presença do radical metoxi de forma isolada [20]. Essas espécies metoxiladas, comumente associadas a regiões quentes onde estrelas estão se formando, como mostrado por [20–25], também têm sido detectadas em ambientes frios do espaço. O DME, por exemplo, foram identificados em nuvens escuras e núcleos pré-estelares [20, 26].

Existe outro estudo realizado com o 2-metoxietanol em meios biológicos que vale a pena ser destacado. Os pesquisadores Ruth P. Draper, Dianne M. Creasy and John A. Timbrell [27] avaliaram diferentes biomarcadores associados a danos testiculares, com foco especial na creatina urinária como um possível marcador não invasivo. Ratos machos foram submetidos à administração de diferentes concentrações de 2-metoxietanol, uma substância reconhecida por sua toxicidade testicular. Foram analisados diversos parâmetros, incluindo alterações patológicas nos testículos, peso testicular, níveis urinários de creatina e creatinina, atividades da lactato desidrogenase (isoforma C4, LDH-C4) e concentração de testosterona sérica. Observou-se que o 2-metoxietanol induziu alterações testiculares patológicas de forma dependente da dose, sendo tais alterações visíveis já com a menor dose administrada (100 mg/kg). A excreção urinária de creatina aumentou significativamente em todas as doses testadas, enquanto a redução no

peso dos testículos foi verificada apenas nas maiores concentrações (500 e 750 mg/kg). A testosterona sérica apresentou redução significativa apenas com a dose de 500 mg/kg, e os níveis de LDH-C4 não mostraram variações relevantes. Com base nesses resultados, conclui-se que a creatina urinária foi o marcador mais sensível para identificar os danos testiculares e a disfunção induzidos pelo 2-metoxietanol.

O estudo da fotoionização de moléculas como o 2-metoxietanol possui grande relevância científica porque permite compreender, em nível fundamental, como a radiação interage com sistemas de interesse biológico e ambiental, revelando os mecanismos de ionização, excitação e fragmentação molecular. Essas informações são essenciais para correlacionar propriedades eletrônicas e estruturais da molécula com os efeitos observados em sistemas vivos, como os danos testiculares investigados por Draper, Creasy e Timbrell. Ao elucidar os estados eletrônicos acessíveis por fotoionização e os canais de decaimento envolvidos, é possível construir uma ponte entre estudos espectroscópicos de alta resolução e avaliações toxicológicas, favorecendo o desenvolvimento de biomarcadores mais precisos, como a creatina urinária identificada no estudo, e contribuindo para uma compreensão integrada dos impactos químicos e físicos do 2-metoxietanol.

Neste trabalho será abordado o estudo teórico da fotoionização na faixa do ultravioleta do confórmero mais estável da molécula de 2-metoxietanol em estado gasoso [28]. A estrutura molecular pode ser verificada na Figura 1.1. Os cálculos de estrutura eletrônica foram realizados com o Gaussian03 [29] e Gaussian09 [30]. Os cálculos foram realizados em duas aproximações: a aproximação estático-troca, onde não são considerados efeitos de polarização, ou seja, não é permitido o relaxamento da nuvem eletrônica no cálculo e a aproximação estático-troca-polarização, onde permite-se o relaxamento da nuvem eletrônica do íon devido a interação com o campo elétrico do elétron ejetado. Para a inclusão dos efeitos de polarização foi utilizado um potencial modelo de Perdew e Zunger [31]. Para a realização dos cálculos de seção de choque de fotoionização e dos parâmetros de assimetria foi utilizado o pacote computacional *ePolyScat-E* [32].

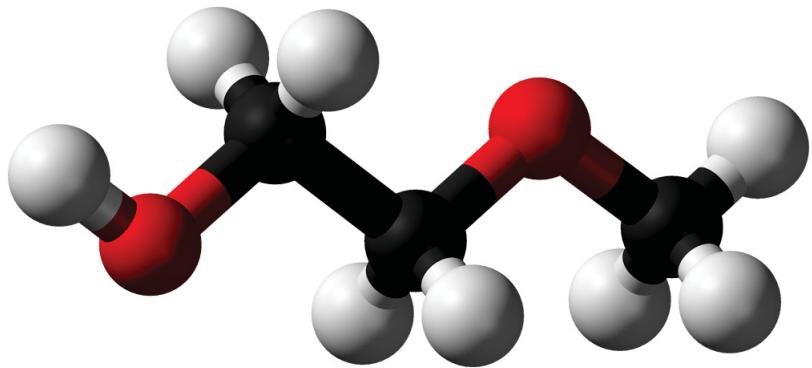


Figura 1.1: Estrutura do 2-metoxietanol. Na imagem, as esferas brancas representam átomos de hidrogênio, as esferas pretas representam átomos de carbono e as esferas vermelhas representam átomos de oxigênio. Imagem gerada com o software *Avogadro*. [33]

A organização desta dissertação segue a seguinte estrutura: o Capítulo 2 apresenta a base teórica necessária para o desenvolvimento do trabalho, abordando desde conceitos fundamentais de mecânica quântica e teoria do espalhamento até a modelagem matemática do processo de fotoionização e a caracterização teórica do alvo. Detalha-se a abordagem metodológica adotada, incluindo os métodos empregados, os procedimentos realizados e os pacotes computacionais utilizados nas simulações. O Capítulo 3 é dedicado à exposição e análise dos resultados obtidos para as seções de choque e os parâmetros de assimetria. O Capítulo 4 traz as considerações finais e as principais conclusões do trabalho, além de trazer as perspectivas para investigações futuras e propor direções para estudos posteriores.

2 Fundamentação Teórica

Este capítulo versará sobre a teoria, aproximações e métodos utilizados nesta dissertação para o estudo da estrutura eletrônica da molécula e da fotoionização molecular. A primeira etapa no desenvolvimento do trabalho é a descrição do alvo molecular de interesse. Para tal, foi utilizado o *Método de Hartree-Fock* para os cálculos da função de onda da molécula. Para a obtenção de outras propriedades moleculares necessárias como dados de entrada do *ePolyScat-E*, na ausência de dados experimentais, foram realizados cálculos teóricos dos estados eletrônicos e das polarizabilidades através da *Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo* (do inglês, *Time Dependent Density Functional Theory - TDDFT* com os funcionais B3LYP e UB3LYP [28]. O prefixo “U” em UB3LYP indica o uso do método unrestricted (sem restrição de spins), empregado para sistemas abertos, isto é, com número ímpar de elétrons ou multiplicidade de spin diferente de singlet. Já para a obtenção dos potenciais de ionização, foi utilizado o método de *EOMIP-CCSD* (do inglês, *Equation of Motion Ionization Potential Coupled-Cluster with Single and Double Excitations*) através do software *CFOUR* [27, 34]. Para a fotoionização propriamente dita, adotou-se *Método Variacional de Schwinger* (MVS) [35]. O MVS trata-se do *Princípio Variacional de Schwinger* com o uso dos Aproximantes de Padé [36]. Os Aproximantes de Padé são uma forma de aproximar funções complicadas usando uma razão de polinômios (um polinômio no numerador dividido por outro no denominador). Os aproximantes de Padé têm aplicações em diversas áreas do conhecimento [36]. Na mecânica quântica e no estudo de espalhamento eletrônico, eles são empregados para melhorar a convergência de séries em métodos variacionais, como utilizado no *ePolyScat-E*. Na mecânica estatística e na teoria de campos, são utilizados para somar séries divergentes, em um processo conhecido como *resummation*. Já na engenharia, servem para aproximar funções de transferência em sistemas dinâmicos, enquanto na óptica e na espectroscopia encontram uso na modelagem de ressonâncias, em que a presença de pólos possui interpretação física relevante [37]. Além disso, no *ePolyScat-E* é utilizado um método variacional a partir da equação de Lippmann-Schwinger. As teorias e aproximações supracitadas que nortearão todo o trabalho a seguir. Além disso, os conhecimentos apresentados neste capítulo fazem-se necessários, tanto para uma forte e fundamentada estrutura teórica quanto para o entendimento pleno dos resultados apresentados.

2.1 Interação da Radiação com a Matéria

Para compreender o processo de fotoionização, é fundamental estudar os fenômenos que envolvem a interação entre a radiação e a matéria sob uma perspectiva semi-clássica. Nesse contexto, a matéria é analisada de forma quântica, enquanto o fóton é tratado como um campo de radiação clássico.

2.1.1 A Teoria Eletromagnética e as Equações de Maxwell

As equações de Maxwell são dadas por [38]:

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho}{\varepsilon_0}, \quad (2.1)$$

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

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad (2.3)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{J} + \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}. \quad (2.4)$$

Nas equações apresentadas, \mathbf{E} representa o campo elétrico, enquanto \mathbf{B} corresponde ao campo magnético. A grandeza ρ é a densidade de carga elétrica, e \mathbf{J} a densidade de corrente elétrica. Os símbolos ε_0 e μ_0 designam, respectivamente, a permissividade elétrica e a permeabilidade magnética do vácuo. O potencial escalar elétrico é indicado por φ , ao passo que \mathbf{A} representa o potencial vetor magnético. Por fim, t denota o tempo e ∇ é o operador diferencial que assume os papéis de gradiente, divergente ou rotacional conforme a operação em que aparece. Todas essas grandezas — $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$, $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$, $\varphi(\mathbf{r}, t)$ e $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ — são funções da posição \mathbf{r} e do tempo t , refletindo a natureza espaço-temporal dos campos eletromagnéticos. Essa dependência explícita em (\mathbf{r}, t) é essencial, pois as equações de Maxwell descrevem como as variações espaciais (gradientes, divergentes e rotações) e temporais (derivadas no tempo) desses campos estão interligadas, permitindo a propagação das ondas eletromagnéticas no vácuo. Os campos podem ser escritos em termos dos potenciais escalar e vetor:

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

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

Nas expressões para os campos, \mathbf{A} representa o potencial vetor magnético, cuja rotação fornece o campo magnético segundo $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$, enquanto φ corresponde ao potencial escalar elétrico, associado à contribuição eletrostática do campo elétrico conforme $\mathbf{E} = -\nabla \varphi - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}$. Substituindo estas expressões nas equações de Maxwell, obtemos:

$$\nabla \cdot \left(-\nabla \varphi - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \right) = \frac{\rho}{\varepsilon_0}, \quad (2.7)$$

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{A}) = \mu_0 \mathbf{J} - \mu_0 \varepsilon_0 \nabla \left(\frac{\partial \varphi}{\partial t} \right) - \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2}. \quad (2.8)$$

Da identidade vetorial:

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{A}) = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{A}) - \nabla^2 \mathbf{A}, \quad (2.9)$$

segue que:

$$\nabla^2 \mathbf{A} - \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} = \nabla \left(\nabla \cdot \mathbf{A} + \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial \varphi}{\partial t} \right) - \mu_0 \mathbf{J}. \quad (2.10)$$

Esta equação contém toda a informação sobre a radiação eletromagnética no espaço livre. Para ondas no vácuo, ou seja, na ausência de fontes ($\mathbf{J} = 0$ e $\rho = 0$), temos

$$\nabla \cdot \left(-\nabla \varphi - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \right) = 0, \quad (2.11)$$

$$\nabla^2 \mathbf{A} - \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} = \nabla \left(\nabla \cdot \mathbf{A} + \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial \varphi}{\partial t} \right). \quad (2.12)$$

Escolhendo o calibre de Coulomb, $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$, a primeira equação se reduz a:

$$\nabla^2 \varphi = 0. \quad (2.13)$$

A solução geral é uma função harmônica, mas no calibre da radiação adota-se usualmente $\varphi = 0$ (ou constante). O símbolo φ representa o potencial escalar elétrico, associado ao campo elétrico pela relação $\mathbf{E} = -\nabla \varphi - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}$. No entanto, ao se adotar o calibre de radiação (ou calibre de Coulomb), usualmente se impõe $\varphi = 0$ no vácuo, de modo que o campo elétrico é descrito apenas em termos do potencial vetor \mathbf{A} . Assim, a equação para \mathbf{A} assume a forma de onda:

$$\nabla^2 \mathbf{A} - \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} = 0. \quad (2.14)$$

Uma solução particular é a onda plana:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{A}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + \mathbf{A}_0^* e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}. \quad (2.15)$$

Na expressão apresentada, \mathbf{A}_0 representa o vetor de amplitude complexa da onda, que carrega as informações sobre a intensidade, direção e polarização do campo, \mathbf{k} corresponde ao vetor de onda, responsável por definir a direção de propagação e cujo módulo está relacionado ao comprimento de onda por $|\mathbf{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$, enquanto ω é a frequência angular, associada ao período T e à frequência f da oscilação por $\omega = 2\pi f = \frac{2\pi}{T}$. Na forma real, isso equivale a:

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

com $\hat{\mathbf{e}}$ um vetor unitário perpendicular a \mathbf{k} . Desta solução, seguem os campos:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = 2\omega A_0 \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \hat{\mathbf{e}}, \quad (2.17)$$

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \nabla \times \mathbf{A} = 2A_0 \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) (\mathbf{k} \times \hat{\mathbf{e}}). \quad (2.18)$$

A densidade de energia eletromagnética é:

$$u(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2} \left(\varepsilon_0 \mathbf{E}^2 + \frac{\mathbf{B}^2}{\mu_0} \right). \quad (2.19)$$

Substituindo os campos, obtemos:

$$u(\mathbf{r}, t) = 4\varepsilon_0 \omega^2 A_0^2 \sin^2(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t). \quad (2.20)$$

A média temporal é:

$$\langle u \rangle = 2\varepsilon_0 \omega^2 A_0^2. \quad (2.21)$$

O valor de A_0 pode ser expresso em termos do número de fótons N e do volume V , impondo:

$$\langle u \rangle = \frac{N\hbar\omega}{V}, \quad (2.22)$$

onde o símbolo \hbar , conhecido como h cortado ou h barra, corresponde à constante de Planck reduzida, definida por $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, sendo h a constante de Planck. Essa constante é fundamental em Mecânica Quântica, pois simplifica a formulação de expressões que envolvem frequências angulares e quantização de momento angular. Portanto:

$$A_0(\omega) = \sqrt{\frac{N\hbar}{2\varepsilon_0\omega V}}. \quad (2.23)$$

Finalmente, a intensidade da onda plana é:

$$I(\omega) = \langle u \rangle c = 2\varepsilon_0 c \omega^2 A_0^2(\omega), \quad (2.24)$$

onde a constante c representa a velocidade da luz no vácuo, cujo valor é aproximadamente $c \approx 3,0 \times 10^8$ m/s, sendo uma constante fundamental da natureza que estabelece o limite máximo de propagação de sinais e de partículas sem massa. Substituindo a expressão de A_0 , chegamos a:

$$I(\omega) = \frac{N\hbar\omega}{V} c. \quad (2.25)$$

Este resultado mostra que a intensidade é proporcional ao número de fótons por unidade de volume e à energia de cada fóton.

2.1.2 Teoria Quântica do Espalhamento

Quando uma molécula ou átomo interage com um campo eletromagnético, pode ocorrer a fotoabsorção, um fenômeno no qual a molécula captura um fóton de energia $\hbar\omega$. Se essa energia for suficiente, a molécula é levada a um estado excitado devido à transição de um elétron de um nível de energia mais baixo para outro de maior energia [39]. Se esse estado excitado também for um estado pré-dissociativo, pode resultar na fragmentação da molécula em partes neutras ou no retorno ao estado fundamental por luminescência, com a emissão de um fóton. Além disso, pode acontecer a fotoionização (principal foco desta dissertação), processo no qual o fóton fornece energia suficiente para remover um elétron da molécula, levando à sua ionização. Nesse caso, o estado final – composto pela molécula ionizada e pelo elétron ejetado – pode ser tratada como um problema de espalhamento do elétron pelo campo coulombiano de longo alcance da molécula ionizada [40].

2.1.3 Descrição do Fenômeno de Espalhamento Quântico

O fenômeno de colisão ocorre quando um feixe de partículas A , com o mesmo momento inicial \mathbf{k}_i , colimadas e com energia definida, incide sobre um alvo contendo um feixe de partículas B . Nessas condições, pode-se desprezar a interação entre as partículas do próprio feixe e considerar apenas sua interação com o alvo. Para garantir a validade dessa aproximação, é importante que as partículas B estejam suficientemente afastadasumas das outras, de modo que o comprimento de onda de De Broglie das partículas A seja pequeno comparado a essa separação. Isso assegura que cada partícula B atue de forma independente como um centro espalhador, sem efeitos de interferência significativa entre os espalhamentos [41].

Assim, cada evento elementar do processo pode ser descrito como a colisão de uma partícula A do feixe com uma partícula B do alvo. Após a interação, a partícula A é espalhada e detectada com um novo momento \mathbf{k}_f . O detector é colocado em uma região sem interferência direta do feixe incidente, registrando o número de partículas espalhadas em função dos ângulos de espalhamento θ (polar) e ϕ (azimutal). Embora o ângulo ϕ possa variar, espera-se simetria azimutal no espalhamento. A Figura 2.1 ilustra graficamente esse processo [42].

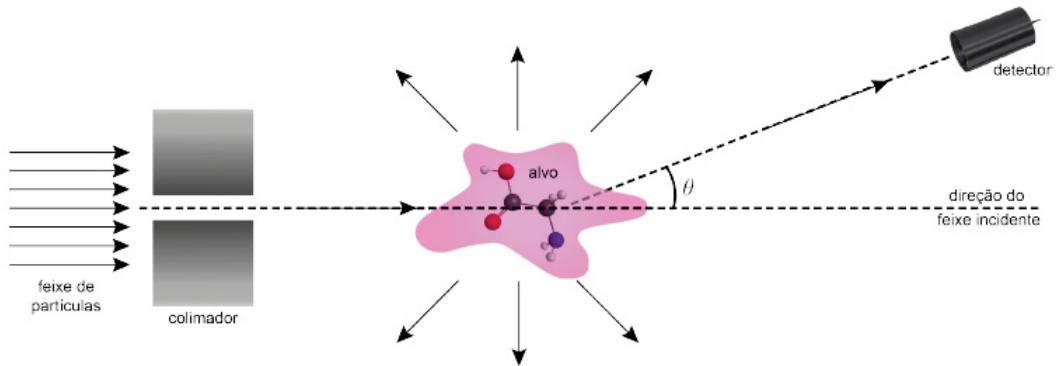


Figura 2.1: Representação esquemática do espalhamento de partículas por uma molécula em fase gasosa. Imagem retirada da tese de doutorado de Mylena Hertz Ribas, 2023.

Após a colisão, diferentes processos podem ocorrer, como espalhamento elástico, espalhamento inelástico e reações. No caso do espalhamento elástico, a partícula A não transfere energia para a partícula B , mas pode transferir momento linear, sem que haja alteração na estrutura interna do sistema:

$$A + B \rightarrow A + B. \quad (2.26)$$

No espalhamento inelástico, contudo, as partículas A e B podem sofrer mudanças em seus estados internos:

$$A + B \rightarrow A' + B, \quad (2.27)$$

$$A + B \rightarrow A + B', \quad (2.28)$$

$$A + B \rightarrow A' + B'. \quad (2.29)$$

Nessas expressões, A' e B' representam os novos estados internos das partículas envolvidas. Já nas reações, o sistema inicial ($A + B$) pode se decompor em duas ou mais partículas distintas:

$$A + B \rightarrow C + D, \quad (2.30)$$

$$A + B \rightarrow C_1 + \cdots + C_n, \quad \text{com} \quad n \geq 2. \quad (2.31)$$

Este trabalho se concentra no estudo do processo específico de fotoionização direta, que pode ser representado pela seguinte equação:

$$\hbar\omega + B \rightarrow B^+ + e^-, \quad (2.32)$$

em que $\hbar\omega$ é a energia do fóton incidente, B representa o sistema molecular em seu estado neutro e B^+ representa o sistema molecular em seu estado ionizado.

2.1.4 O Espalhamento por um Potencial

Nesta seção, será discutido o problema do espalhamento de uma partícula por um potencial $V(\mathbf{r})$. Nessa condição, a Equação de Schrödinger Independente do Tempo, expressa em unidades atômicas, é dada por [39, 42]:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right)\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}), \quad (2.33)$$

onde E representa a energia total do sistema, e $\Psi(\mathbf{r})$ é a função de onda associada à partícula espalhada. Considerando que a partícula tem vetor de onda inicial \mathbf{k} e vetor de onda final \mathbf{k}_f , com $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}_f|$ e $E = \frac{k^2}{2}$, é possível definir um potencial efetivo como:

$$U(\mathbf{r}) = 2V(\mathbf{r}). \quad (2.34)$$

Dessa forma, a equação acima pode ser reescrita como:

$$(\nabla^2 + k^2 - U(\mathbf{r}))\Psi(\mathbf{r}) = 0. \quad (2.35)$$

Quando não há interação, ou seja, no caso de $V = 0$, a solução da equação homogênea é simplesmente uma onda plana:

$$\Psi(\mathbf{r}) \propto e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \quad (2.36)$$

Considerando um potencial de curto alcance $V(\mathbf{r})$, pode-se utilizar uma solução assintótica de contorno para a função de onda quando a partícula se encontra longe da região de interação ($r \rightarrow \infty$):

$$\Psi(\mathbf{r}) \xrightarrow[r \rightarrow \infty]{} A \left(e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} + f_k(\theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} \right). \quad (2.37)$$

Aqui, adotou-se $\mathbf{k}_i = \mathbf{k}$ e $k_f = k$, sendo \hat{k} a direção de incidência da partícula. O coeficiente A é um fator de normalização, enquanto o termo $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ representa a parte da onda incidente que não sofreu espalhamento. Já e^{ikr}/r descreve uma onda esférica divergente da região de espalhamento, com $f_k(\theta, \phi)$ representando a amplitude da onda na posição do detector, que depende da direção $\hat{n} = (\theta, \phi)$ e da energia k . Aqui, adotou-se $\mathbf{k}_i = \mathbf{k}$ e $\mathbf{k}_f = \mathbf{k}$, sendo \mathbf{k} a direção de incidência da partícula. O coeficiente A é um fator de normalização, enquanto o termo $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ representa a parte da onda incidente que não sofre espalhamento. Por outro lado, o termo $\frac{e^{ikr}}{r}$ descreve uma onda esférica divergente (*outgoing*) que emerge da região de interação, carregando a informação sobre a amplitude de espalhamento $f_k(\theta, \phi)$ para um dado valor de energia k . Essa escolha reflete a condição física de que, para $r \rightarrow \infty$, apenas ondas que se afastam da origem (isto é, partículas que deixam a região de interação) devem ser consideradas.

Os resultados desses processos podem ser descritos por meio da Seção de Choque. A chamada Seção de Choque Diferencial Elástica (*EDCS*, do inglês, *Elastic Differential Cross Section*) é definida como a relação entre o fluxo de partículas espalhadas por unidade de tempo no elemento de ângulo sólido $d\Omega$ e a densidade de partículas incidentes:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f_k(\theta, \phi)|^2, \quad (2.38)$$

onde $d\Omega$ representa o elemento diferencial do ângulo sólido. Essa equação relaciona a quantidade experimental *DCS* com a teoria.

Ao integrar a Seção de Choque Diferencial em todas as direções angulares, obtém-se a Seção de Choque Integral (*ICS*, do inglês, *Integral Cross Section*), que quantifica a probabilidade de espalhamento da partícula em qualquer direção para uma energia específica:

$$\sigma = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi |f_k(\theta, \phi)|^2 \sin \theta d\theta d\phi. \quad (2.39)$$

2.1.5 A Equação de Lippmann–Schwinger

A equação de Lippmann–Schwinger constitui uma formulação integral da equação de Schrödinger independente do tempo, sendo mais geral e especialmente adequada para o tratamento de problemas de espalhamento em Mecânica Quântica. Essa formulação permite descrever a interação entre partículas e potenciais externos em termos de operadores e funções de Green, o que a torna amplamente utilizada em física de partículas, física nuclear e óptica quântica [39,

42].

A seguir vamos apresentar uma formulação geral, apresentada na referência [39]. De forma geral, a equação é escrita como:

$$|\psi^{(\pm)}\rangle = |\phi\rangle + G_0^{(\pm)}(E)V|\psi^{(\pm)}\rangle \quad (2.40)$$

em que $|\psi^{(\pm)}\rangle$ representam os estados espalhados (estados finais após a interação), $|\phi\rangle$ é o estado inicial não perturbado (estado livre), V corresponde ao potencial responsável pelo espalhamento e $G_0^{(\pm)}(E) = (E - H_0 \pm i\epsilon)^{-1}$ é o operador de Green associado ao Hamiltoniano livre H_0 .

Essa formulação pode ser interpretada como uma relação iterativa entre o estado inicial e o estado final, incorporando de forma natural os efeitos do potencial V . Além disso, mostra como a solução integral engloba a equação diferencial de Schrödinger, tornando-se uma abordagem mais abrangente e poderosa para a análise de processos de espalhamento.

Para determinar a Seção de Choque no espalhamento, é essencial calcular a amplitude de espalhamento f_k . No entanto, para obter a Seção de Choque de Fotoionização, é necessário conhecer a Função de Onda de Espalhamento. Essa função de onda pode ser obtida a partir da equação diferencial, equivalente à Eq.(2.34), que pode ser expressa como:

$$[\nabla^2 + k^2]\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = U(\mathbf{r})\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}). \quad (2.41)$$

A solução geral dessa equação pode ser encontrada utilizando uma equação integral. Projetando a Eq.(2.44) na base de coordenadas $|\mathbf{r}\rangle$, obtém-se:

$$\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \Phi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) + \int G_0^{(\pm)}(\mathbf{k}, \mathbf{r}, \mathbf{r}') U(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}', \quad (2.42)$$

onde $\Phi(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ representa a solução da equação homogênea $[\nabla^2 + k^2]\Phi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = 0$, e $G_0^{(\pm)}$ é a Função de Green correspondente ao operador ∇^2 , definida por:

$$[\nabla^2 + k^2]G_0^{(\pm)}(\mathbf{k}, \mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (2.43)$$

A Função de Green para uma partícula livre é dada por:

$$G_0^{(\pm)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{\exp(\pm ik|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (2.44)$$

Substituindo a Eq. (2.44) em (2.42), obtém-se a forma integral da função de onda espalhada:

$$\psi^{(+)}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = (2\pi)^{-3/2}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + \int G_0^{(+)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')U(\mathbf{r}')\psi^{(+)}(\mathbf{k}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}'. \quad (2.45)$$

Esta é a **Equação de Lippmann–Schwinger**, que constitui uma formulação integral alternativa da equação de Schrödinger. A condição de contorno assintótica de onda esférica divergente já está incorporada em $G_0^{(+)}$. Na região distante ($r \rightarrow \infty$), no domínio do detector, a equação

de Lippmann–Schwinger assume a forma:

$$\psi^{(+)}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \approx (2\pi)^{-3/2} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + \frac{e^{ikr}}{r} \frac{1}{4\pi} \int e^{-i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r}'} U(\mathbf{r}') \psi^{(+)}(\mathbf{k}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}', \quad (2.46)$$

onde, para espalhamento elástico, vale $|\mathbf{k}_f| = |\mathbf{k}_i| = k$. Assim, a amplitude de espalhamento $f(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i)$ pode ser escrita como:

$$f(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i) = -\frac{(2\pi)^{3/2}}{4\pi} \int e^{-i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r}'} U(\mathbf{r}') \psi^{(+)}(\mathbf{k}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}'. \quad (2.47)$$

$$f = -2\pi^2 \langle \mathbf{k}_f | U | \psi_k^{(+)} \rangle. \quad (2.48)$$

Aqui, foi considerada a identidade $\langle \mathbf{r} | \Phi_k \rangle = (2\pi)^{-3/2} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$.

2.1.6 Formulação do Problema Molecular

A formulação do problema molecular se baseia em soluções aproximadas da Equação de Schrödinger não-relativística e independente do tempo. O objetivo principal é determinar os autoestados da seguinte equação [43]:

$$\mathcal{H}|\Psi\rangle = \mathcal{E}|\Psi\rangle. \quad (2.49)$$

Em unidades atômicas, o Hamiltoniano molecular \mathcal{H} , para um sistema com N elétrons e M núcleos, é dados por:

$$\mathcal{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (2.50)$$

onde M_A representa a massa do A -ésimo núcleo, Z_A e Z_B correspondem às cargas dos núcleos A e B , respectivamente. A distância entre o i -ésimo elétron e o A -ésimo núcleo é representada por r_{iA} e a distância entre dois elétrons i e j é dada por r_{ij} . A distância entre os núcleos A e B é indicada por R_{AB} . Os operadores de energia cinética ∇_i^2 e ∇_A^2 atuam sobre as coordenadas dos elétrons e dos núcleos, respectivamente. Na Eq.(2.2), as definições para as distâncias são $r_{iA} \equiv |\vec{r}_i - \vec{R}_A|$, $r_{ij} \equiv |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ e $R_{AB} \equiv |\vec{R}_A - \vec{R}_B|$.

Na Eq.(2.50), o primeiro termo se refere à energia cinética dos elétrons, o segundo termo corresponde à energia cinética dos núcleos, o terceiro termo representa a atração Coulombiana entre elétrons e núcleos, o quarto termo descreve a repulsão Coulombiana entre os elétrons e o quinto termo indica a repulsão Coulombiana entre os núcleos.

O problema descrito pela Eq.(2.49) se torna extremamente inviável de se resolver utilizando os métodos tradicionais de Mecânica Quântica. Para a solução de tal equação, é preciso utilizar uma aproximação que será de grande utilidade para atacar o problema da solução desta equação quando aplicada à sistemas com dois ou mais núcleos.

2.1.7 A Aproximação de Born-Oppenheimer: A Formulação do Problema Eletrônico

Nesta seção vamos discutir sobre a Aproximação de Born-Oppenheimer, destacando a separação de movimentos nucleares e eletrônicos devido à grande diferença de massa entre os núcleos M_A e os elétrons m_i . Em virtude dessa diferença de massa, os núcleos se movem muito mais lentamente que os elétrons. Por essa razão, o termo de energia cinética dos núcleos pode ser desprezado, transformando o termo de interação nuclear em uma constante. Assim, considerase que os elétrons se movem em um campo de núcleos fixos [44]. Com essa suposição, o Hamiltoniano Molecular pode ser reescrito conforme mostrado a seguir [45]:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{el} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (2.51)$$

onde \mathcal{H}_{el} é o Hamiltoniano Eletrônico dado por:

$$\mathcal{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (2.52)$$

e o termo de repulsão nuclear V_{NN} é definido como:

$$V_{NN} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (2.53)$$

Como V_{NN} é uma constante, o problema descrito pela equação pode ser simplificado para:

$$(\mathcal{H}_{el} + V_{NN})|\psi_{el}\rangle = \mathcal{E}_{Total}|\psi_{el}\rangle. \quad (2.54)$$

A partir dessa expressão, pode-se reescrever o Hamiltoniano Eletrônico isolado:

$$\mathcal{H}_{el}|\psi_{el}\rangle = (\mathcal{E}_{Total} - V_{NN})|\psi_{el}\rangle, \quad (2.55)$$

onde a energia eletrônica \mathcal{E}_{el} é definida como:

$$\mathcal{E}_{el} = \mathcal{E}_{Total} - V_{NN}. \quad (2.56)$$

Assim, a equação acima pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\mathcal{H}_{el}|\psi_{el}\rangle = \mathcal{E}_{el}|\psi_{el}\rangle. \quad (2.57)$$

Dessa maneira, a Equação de Schrödinger assume a forma de uma Equação de Autovalores para o Hamiltoniano Eletrônico, indicando que, na Aproximação de Born-Oppenheimer, o estado eletrônico $|\psi\rangle$ é um autovetor do Hamiltoniano Eletrônico \mathcal{H}_{el} . O valor de \mathcal{E}_{el} pode ser obtido resolvendo a Equação de Autovalores, com V_{NN} sendo uma constante significativa no processo.

Considere o Hamiltoniano Eletrônico, o qual descreve o movimento de N elétrons no campo gerado por M cargas pontuais. A solução da Equação de Schrödinger para esse Hamiltoniano Eletrônico é dada pela Eq.(2.57) e a função de onda eletrônica é:

$$\Phi_{\text{el}} = \Phi_{\text{el}}(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\}). \quad (2.58)$$

Essa função de onda descreve o movimento dos elétrons e depende explicitamente das coordenadas dos elétrons, enquanto depende parametricamente das coordenadas dos núcleos. Da mesma forma, a energia eletrônica é dada por:

$$\mathcal{E}_{\text{el}} = \mathcal{E}_{\text{el}}(\{\mathbf{R}_A\}). \quad (2.59)$$

Quando dizemos que a dependência é paramétrica, isso significa que para diferentes arranjos nucleares, Φ_{el} será uma função distinta das coordenadas eletrônicas. No entanto, as coordenadas nucleares não aparecem explicitamente em Φ_{el} . A energia total para núcleos fixos deve incluir também a repulsão nuclear, que é constante e não afeta a solução de Φ_{el} :

$$\mathcal{E}_{\text{total}} = \mathcal{E}_{\text{el}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (2.60)$$

2.2 O Método de Hartree-Fock

O Método de Hartree-Fock (HF) é amplamente utilizado na física e na química computacional como uma técnica aproximada para calcular a função de onda e a energia em problemas de muitos corpos de um estado estacionário. Em termos gerais, esse método assume que a função de onda de um sistema composto por N corpos pode ser aproximada por um único Determinante de Slater, caso os corpos sejam férmiões, ou por uma função permanente para N orbitais de spin no caso de bósons. O método variacional é empregado para derivar um conjunto de N equações acopladas para esses N orbitais. A solução dessas equações fornece tanto a função de onda no nível Hartree-Fock quanto a energia do sistema [45].

Na literatura, o método é frequentemente referido como "método de campo autoconsistente". Isso ocorre porque, quando Douglas Hartree desenvolveu a equação que leva seu nome, ele impôs a condição que o campo calculado a partir da distribuição de carga fosse consistente com o campo inicialmente assumido [46]. Isso garante a autoconsistência, que é um requisito fundamental para a solução. No entanto, as soluções dessas equações não lineares geralmente se comportam como se cada partícula fosse submetida ao campo gerado por todas as outras partículas no sistema. As equações são, de modo geral, resolvidas iterativamente, embora nem sempre o processo convergente seja garantido. Além disso, o Método de Hartree-Fock serve como um ponto de partida para diversas técnicas que lidam com o problema de muitos corpos, tanto em átomos quanto em moléculas [45–47].

O presente trabalho foca na aplicação da teoria de estrutura eletrônica de átomos e moléculas, considerando-os em estados conhecidos de "camada aberta" ou "camada fechada", levando em conta se todos os elétrons estão ou não emparelhados. Em inglês, esses estados são chamados de *Open Shell* e *Closed Shell*, respectivamente. Para sistemas de camada aberta, são utilizados métodos como *Restricted Open-Shell Hartree-Fock (ROHF)* e o *Unrestricted Hartree-Fock (UHF)*. Para camada fechada, caso da presente dissertação, foi utilizado o *Restricted Hartree-Fock (RHF)* [48, 49].

A análise de átomos e moléculas com múltiplos elétrons geralmente é realizada por meio de métodos numéricos, por razões que devem estar evidentes neste ponto: o mesmo tratamento usado para o átomo de Hélio, se aplicado ao átomo de carbono, cujo Determinante de Slater possui dimensão 6×6 , seria extremamente complexo, exigindo o cálculo de cerca de 1000 integrais (elementos de matriz). Entretanto, um dos métodos mais relevantes para a estrutura eletrônica, que é o Método de Hartree-Fock, baseia-se diretamente na aplicação do Princípio Variacional. O Método de Hartree-Fock será abordado aqui de forma sucinta. Cabe ressaltar que esse método foi amplamente utilizado entre as décadas de 1960 e 1990, e ainda hoje é a base para diversas metodologias mais avançadas.

O Hamiltoniano de uma molécula com N elétrons é expresso como:

$$\mathcal{H}_{el} = \sum_{i=1}^N \left[\frac{p_i^2}{2m} - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} \right] + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (2.61)$$

Podemos decompor o Hamiltoniano em operadores de um elétron e operadores que tratam da repulsão entre dois elétrons. O Hamiltoniano total do sistema é dado por:

$$\mathcal{H}_{el} = \sum_{i=1}^N h_i + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N V_{ij}, \quad (2.62)$$

em que:

$$h_i = \frac{p_i^2}{2m} - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} \quad (2.63)$$

corresponde ao operador de um elétron, contendo a energia cinética do elétron i e sua interação com todos os núcleos, e

$$V_{ij} = \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.64)$$

descreve a interação de repulsão coulombiana entre os elétrons i e j . A função de onda é representada por um Determinante de Slater, como mostrado abaixo:

O Método de Hartree-Fock fornece uma solução variacional para o problema eletrônico. Neste método, a função de onda eletrônica do sistema é descrita como um Determinante de Slater, construído a partir de funções de onda chamadas de spin-orbitais. O Determinante de Slater é

escrito como:

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) & \cdots & \chi_N(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) & \cdots & \chi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(x_N) & \chi_2(x_N) & \cdots & \chi_N(x_N) \end{vmatrix}, \quad (2.65)$$

onde os $\chi_i(x)$ representam os spin-orbitais. Cada coordenada x_n corresponde ao conjunto formado pelas coordenadas espaciais \mathbf{r}_n e pela coordenada de spin s_n do elétron n , isto é, $x_n = (\mathbf{r}_n, s_n)$. Estes spin-orbitais são funções do tipo:

$$\chi_i(x) = \begin{cases} \Phi_j(r)\alpha(\omega), \\ \Phi_j(r)\beta(\omega), \end{cases} \quad (2.66)$$

em que $\Phi_j(r)$ é a parte espacial do orbital e $\alpha(\omega)$, $\beta(\omega)$ são as funções de spin. A forma simplificada do Determinante de Slater pode ser representada como:

$$|\Psi\rangle = |\chi_1\chi_2\dots\chi_a\chi_b\dots\chi_i\rangle. \quad (2.67)$$

Para o funcional da energia, utilizando o estado de N elétrons mostrado acima, temos:

$$\mathcal{E}_0 = \langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle = \sum_{\alpha=1}^{N/2} 2\langle \psi_\alpha | h | \psi_\alpha \rangle + \sum_{\alpha=1}^{N/2} \sum_{\beta=1}^{N/2} 2\langle \psi_\alpha \psi_\beta | \frac{1}{r_{12}} | \psi_\alpha \psi_\beta \rangle - \langle \psi_\alpha \psi_\beta | \frac{1}{r_{12}} | \psi_\beta \psi_\alpha \rangle. \quad (2.68)$$

Para garantir que o estado minimizado seja válido, é necessário que as variações em todos os orbitais respeitem a condição de ortogonalidade, dada por:

$$\mathcal{S}_{\alpha\beta} = \int d^3r \psi_\alpha^*(r) \psi_\beta(r) = \delta_{\alpha\beta}, \quad (2.69)$$

onde $\delta_{\alpha\beta}$ é o delta de Kronecker, definido como:

$$\delta_{\alpha\beta} = \begin{cases} 1, & \text{se } \alpha = \beta, \\ 0, & \text{se } \alpha \neq \beta. \end{cases} \quad (2.70)$$

Para impor essa condição, usamos os multiplicadores de Lagrange $\epsilon_{\alpha\beta}$ e obtemos o funcional corrigido:

$$\mathcal{L}(\{\psi_\alpha\}) = \mathcal{E}_0(\{\psi_\alpha\}) - \sum_{\alpha=1}^{N/2} \sum_{\beta=1}^{N/2} \epsilon_{\alpha\beta} (\mathcal{S}_{\alpha\beta} - \delta_{\alpha\beta}). \quad (2.71)$$

Ao minimizar este funcional, derivamos as equações que governam o sistema de um elétron, chamadas de *Equações de Hartree-Fock*. O Hamiltoniano efetivo de um elétron resultante dessas

equações é conhecido como o *Operador de Fock*. Essas equações são escritas como:

$$f(1)\psi_j(1) = \epsilon_j\psi_j(1). \quad (2.72)$$

O operador $f(1)$ também pode ser representado da seguinte forma, envolvendo o Hamiltoniano $h(1)$ e os termos de interação de Coulomb \mathcal{J}_a e de troca \mathcal{K}_a :

$$f(1) = h(1) + \sum_{a=1}^{N/2} 2\mathcal{J}_a(1) - \mathcal{K}_a(1). \quad (2.73)$$

O operador $h(1)$ é definido como

$$h(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}}, \quad (2.74)$$

onde o primeiro termo corresponde à energia cinética do elétron 1 e o segundo termo representa a interação coulombiana entre o elétron 1 e todos os núcleos da molécula, de cargas Z_A e posições \mathbf{R}_A . A Matriz de Fock contém termos que se referem aos operadores de Coulomb e de troca, representando o *Efeito de Campo Médio* dos outros elétrons sobre o elétron considerado. As expressões para a energia de cada orbital ϵ_j e para a energia total do átomo \mathcal{E}_0 estão descritas abaixo:

$$\mathcal{J}_a(1)\psi_j(r_1) = \int d^3r_2 \psi_a^*(r_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_a(r_2) \psi_j(r_1) \quad (2.75)$$

$$\mathcal{K}_a(1)\psi_j(r_1) = \int d^3r_2 \psi_a^*(r_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(r_2) \psi_a(r_1). \quad (2.76)$$

A energia ϵ_j do orbital j é então calculada pela soma da integral do Operador de Fock $f(1)$ e as interações de Coulomb e de troca com os demais orbitais a :

$$\epsilon_j = \langle \psi_j | h(1) | \psi_j \rangle + \sum_{a=1}^{N/2} 2 \left[\langle \psi_j \psi_a | \frac{1}{r_{12}} | \psi_j \psi_a \rangle - \langle \psi_j \psi_a | \frac{1}{r_{12}} | \psi_a \psi_j \rangle \right], \quad (2.77)$$

onde a notação:

$$\langle \psi_i \psi_j | \frac{1}{r_{12}} | \psi_k \psi_l \rangle \quad (2.78)$$

representa a integral de dois elétrons (também chamada de integral de *Coulomb-Exchange*), dada por:

$$\langle \psi_i \psi_j | \frac{1}{r_{12}} | \psi_k \psi_l \rangle = \int \int \psi_i^*(r_1) \psi_j^*(r_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_k(r_1) \psi_l(r_2) dr_1 dr_2. \quad (2.79)$$

Assim, essa integral pode representar a interação de repulsão eletrônica ou de troca, dependendo da ordem dos orbitais.

2.2.1 O Método de Hartree-Fock-Roothan

O Método de Hartree-Fock-Roothan surge como uma solução para o problema de viabilidade prática do Método de Hartree-Fock, já que as Equações de Fock consistem em um sistema acoplado de equações integro-diferenciais para os orbitais eletrônicos. Roothan propôs uma alternativa para superar essa dificuldade: expandir os orbitais eletrônicos ψ_j em uma base de funções conhecidas ϕ_μ , que possuem integrais e derivadas previamente estabelecidas [45, 50, 51]. Os coeficientes de combinação linear $c_{\mu,j}$ são tratados como parâmetros variacionais, sendo assim:

$$\psi_j(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^K c_{\mu,j} \phi_\mu(\mathbf{r}) \quad (2.78)$$

Utilizando um conjunto de bases $\{\phi_\mu\}$, as Equações de Fock são convertidas em uma forma matricial, onde a solução do problema é obtida ao calcular os autovalores e autovetores da Matriz de Fock F . Estes autovalores representam as energias e os autovetores correspondem aos coeficientes de combinação linear dos orbitais eletrônicos:

$$FC = SCE \quad (2.80)$$

Aqui, são introduzidas as Matrizes de Fock \mathbf{F} , de Sobreposição \mathbf{S} , de Coeficientes \mathbf{C} e de Energias \mathbf{E} . A matriz \mathbf{S} é formada pelos produtos escalares entre as funções de base \mathbf{E} , as quais não são necessariamente ortogonais. O problema se transforma em um problema de autovalores generalizado. No caso específico em que $\mathbf{S} = 1$, obtém-se a situação padrão. As equações matriciais, nesse caso, são explicitamente definidas como a seguir:

(1) A **Matriz de Superposição \mathbf{S}** , que contém os produtos escalares entre as funções de base ϕ_μ , é dada por:

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} 1 & S_{12} & \cdots & S_{1K} \\ S_{21} & 1 & \cdots & S_{2K} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ S_{K1} & S_{K2} & \cdots & 1 \end{pmatrix}, \quad (2.81)$$

onde S_{ij} é a integral de recobrimento entre as bases ϕ_i e ϕ_j .

(2) A **Matriz de Energias \mathbf{E}** , que é diagonal e contém as energias dos orbitais ϵ_j , é:

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \epsilon_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \epsilon_K \end{pmatrix} \quad (2.82)$$

(3) A **Matriz de Coeficientes C**, que armazena os coeficientes de combinação linear $c_{\mu,j}$ para os orbitais eletrônicos, é:

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & \cdots & c_{1K} \\ c_{21} & c_{22} & \cdots & c_{2K} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ c_{K1} & c_{K2} & \cdots & c_{KK} \end{pmatrix} \quad (2.83)$$

(4) A **Matriz de Fock F**, que contém os elementos $f_{\mu\nu}$, os quais dependem tanto dos operadores de uma partícula quanto das interações eletrônicas, é:

$$\mathbf{F} = \begin{pmatrix} f_{11} & f_{12} & \cdots & f_{1K} \\ f_{21} & f_{22} & \cdots & f_{2K} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ f_{K1} & f_{K2} & \cdots & f_{KK} \end{pmatrix} \quad (2.84)$$

Essas matrizes são fundamentais para a resolução do problema de Hartree-Fock-Roothan. A matriz **S** considera a sobreposição das funções de base, enquanto a matriz **C** contém as combinações lineares das funções de base que formam os orbitais. A matriz **F**, por sua vez, é usada para calcular as energias dos orbitais (contidas em **E**, considerando tanto os efeitos de um único elétron quanto as interações eletrônicas).

A solução do problema de autovalores generalizado possibilita a determinação das energias dos orbitais eletrônicos ϵ_j , além de fornecer as combinações lineares das funções de base que compõem esses orbitais, representadas pelas colunas da matriz **C**. No entanto, é importante notar que os elementos da matriz **F** são influenciados pelos coeficientes de combinação linear, de acordo com a seguinte equação:

$$f_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | h | \phi_\nu \rangle + \sum_{a=1}^{N/2} \sum_{\sigma=1}^K \sum_{\lambda=1}^K c_{\lambda a} c_{\sigma a}^* [2\langle \phi_\mu \phi_\sigma | V_{12} | \phi_\nu \phi_\lambda \rangle - \langle \phi_\mu \phi_\sigma | V_{12} | \phi_\lambda \phi_\nu \rangle]. \quad (2.85)$$

O procedimento de resolução das equações de Hartree–Fock–Roothaan é iterativo e autoconsistente. Inicialmente, assume-se um conjunto de coeficientes de combinação linear C , a partir do qual se constrói a matriz de densidade eletrônica **P**. Com essa matriz, calcula-se a matriz de Fock **F**. Em seguida, resolve-se o problema de autovalores generalizado, obtendo novos coeficientes **C** e novos valores de energia orbital ϵ_i . Esse processo é repetido até que as diferenças entre as matrizes de densidade de iterações consecutivas sejam menores que um limite pré-estabelecido, atingindo, assim, a condição de autoconvergência (*SCF Convergence*).

Ao final do procedimento, obtêm-se os orbitais moleculares canônicos, suas energias associadas ϵ_i e a energia total do sistema E_{HF} , calculada a partir da densidade convergida. Esses resultados servem de ponto de partida para métodos pós-Hartree–Fock, como o *Configuration Interaction* (CI) e o *Coupled Cluster* (CC), que incorporam a correlação eletrônica de forma mais precisa.

2.3 O Método de *Coupled Cluster*

O *Coupled Cluster* (*CC*) é uma técnica numérica usada para modelar sistemas de muitos corpos. Sua aplicação mais comum é como um dos métodos *ab initio* na química e física quântica pós Hartree-Fock, dentro da química e física computacional, mas também pode ser aplicada em física nuclear. O Método de *Coupled Cluster* se baseia no Método de Hartree-Fock e cria funções de onda multi-eletrônicas, utilizando o operador de *cluster* exponencial para incorporar a correlação eletrônica. Esse método é conhecido por gerar resultados muito precisos, especialmente ao trabalhar com moléculas de tamanhos pequeno e médio [34, 52].

O desenvolvimento do *Coupled Cluster* começou nos anos de 1950 com Fritz Coester e Hermann Kümmel [53, 54], que o utilizaram para investigar fenômenos da física nuclear. No entanto, em 1966, Jiří Čížek [34], posteriormente em colaboração com Josef Paldus, adaptou essa técnica para estudar a correlação eletrônica em átomos e moléculas. Nos dias atuais, o *Coupled Cluster* é um dos métodos mais amplamente usados na química e física quântica por sua capacidade de incluir a correlação eletrônica de maneira eficaz [34, 52].

2.3.1 *Ansatz* da Função de Onda

A teoria de *Coupled Cluster* oferece uma solução exata para a Equação de Schrödinger estacionária, escrita na forma [34, 52, 55]:

$$\mathcal{H}|\Psi\rangle = \mathcal{E}|\Psi\rangle, \quad (2.86)$$

onde \mathcal{H} é o Hamiltoniano que descreve o sistema, $|\Psi\rangle$ é a função de onda exata, e \mathcal{E} representa a energia exata do estado fundamental. Além de descrever o estado fundamental, essa teoria pode ser estendida para tratar estados excitados, utilizando técnicas como resposta linear, equação de movimento, ou as abordagens conhecidas como *State-Universal* e *Valence-Universal Multi-Reference Coupled Cluster* [34, 53, 54].

As abordagens conhecidas como *State-Universal* e *Valence-Universal Multi-Reference Coupled Cluster* (MRCC) são extensões do método de *Coupled Cluster* voltadas para sistemas em que uma única função de referência não é suficiente. De forma geral, a abordagem *State-Universal* constrói uma função de onda comum capaz de descrever simultaneamente diversos estados eletrônicos (fundamental e excitados), garantindo consistência entre eles. Já a abordagem *Valence-Universal* concentra-se especificamente na descrição adequada dos estados de valência mais relevantes, tornando o tratamento das excitações mais seletivo e eficiente. Ambas são empregadas em problemas de correlação eletrônica forte, nos quais o uso de uma única referência, como no método de Hartree-Fock, se torna inadequado [34, 52, 55, 56].

A função de onda na abordagem escrita acima é formulada como um *ansatz* exponencial, que pode ser escrito como:

$$|\Psi\rangle = e^T |\Phi_0\rangle, \quad (2.87)$$

onde $|\Phi_0\rangle$ é a função de onda de referência, frequentemente escolhida como um Determinante de Slater formado por orbitais Hartree-Fock. No entanto, outras funções de onda fornecidas através de outros métodos, como a Configuração de Interação (*CI*, do inglês, *Configuration Interaction*) [57], o Método Auto-Consistente Multi-Configuracional [45] ou os Orbitais de Brueckner [58], também podem ser utilizadas. O operador de *cluster* T atua sobre $|\Phi_0\rangle$ gerando uma combinação linear de determinantes excitados com base nessa função de referência. A escolha desse *ansatz* exponencial se destaca por garantir a extensividade de tamanho da solução, uma propriedade que não é mantida por métodos como a *CI*. Assim, a teoria de *Coupled-Cluster* assegura que a solução seja consistente em relação ao tamanho do sistema, independentemente da função de onda de referência.

2.3.2 O Operador de *Cluster*

O operador de *Cluster* é representado pela soma [34]:

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots, \quad (2.88)$$

onde T_1 descreve todas as excitações simples, T_2 refere-se às excitações duplas, e assim sucessivamente. No formalismo da segunda quantização, esses operadores podem ser escritos como:

$$T_1 = \sum_i t_i^a \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_i, \quad (2.89)$$

e

$$T_2 = \frac{1}{4} \sum_{i,j,a,b} t_{ij}^{ab} \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_b^\dagger \hat{a}_j \hat{a}_i, \quad (2.90)$$

e, de maneira mais geral, o operador de *cluster* de ordem n é dado por:

$$T_n = \frac{1}{n!} \sum_{i_1 \dots i_n} \sum_{a_1 \dots a_n} t_{i_1 \dots i_n}^{a_1 \dots a_n} \hat{a}_{a_1}^\dagger \hat{a}_{a_2}^\dagger \dots \hat{a}_{i_n} \hat{a}_{i_1}. \quad (2.91)$$

Aqui, \hat{a}^\dagger e \hat{a} são os operadores de criação e aniquilação, respectivamente. Os índices i e j representam orbitais ocupados (ou de buraco), enquanto a e b se referem à orbitais desocupados (ou de partícula). Esses operadores de excitação estão na forma canônica e em ordem normal, tomando como referência o estado de vácuo de Fermi $|\Phi_0\rangle$. Os operadores T_1 e T_2 , que representam excitações de uma e duas partículas, respectivamente, transformam a função de onda de referência $|\Phi_0\rangle$ em uma combinação linear de Determinantes de Slater, sem a necessidade de um operador exponencial (como ocorre no método de *CI*, onde as excitações são aplicadas linearmente à função de onda). Contudo, ao aplicar o operador exponencial de *cluster* à função

de onda, são gerados determinantes excitados mais complexos, decorrentes dos vários termos T_1 e T_2 nas expansões que seguem (conforme discutido abaixo). A solução truncada $|\Psi\rangle$ é obtida ao resolver os coeficientes desconhecidos t_i^a e t_{ij}^{ab} . A expansão do operador exponencial e^T pode ser feita por uma Série de Taylor. Considerando apenas T_1 e T_2 , temos:

$$e^T = 1 + T + \frac{1}{2!}T^2 + \dots = 1 + T_1 + T_2 + \frac{1}{2}T_1^2 + T_1T_2 + \frac{1}{2}T_2^2 + \dots \quad (2.92)$$

Embora essa série seja finita na prática, já que o número de orbitais ocupados e de excitação é limitado, ela ainda é extensa. Mesmo com o uso de computadores de alto desempenho, o cálculo de todas as contribuições do operador de *cluster* pode ser viável apenas para sistemas pequenos com poucos elétrons. Por isso, em muitas situações, é comum considerar apenas as excitações simples e duplas, resultando no método *CCSD* [27, 34] (que será discutido posteriormente), que é mais eficiente que o *MP2* (do inglês, *Møller-Plesset Perturbation Theory*) ou o *CISD* [34], mas que ainda assim não alcança a precisão necessária em certos casos. Para maior precisão, é necessário incluir excitações triplas, seja de forma aproximada (perturbativa) ou completa.

Quando se lida com problemas mais complexos, como o rompimento duplo de ligações, as excitações de quadrúpolo de ordens superiores podem também se tornar importantes, embora normalmente suas contribuições sejam pequenas. Dessa forma, a adição de operadores T_3 , T_4 , T_5 , T_6 , e além, tendem a gerar pequenas contribuições ou insignificantes para a maioria dos casos. Se o operador de *cluster* for truncado em T_n , Determinantes de Slater associados às excitações com $N < n$ ainda podem ter um papel na função de onda final $|\Psi\rangle$, graças à natureza não-linear da *ansatz* do operador exponencial. Assim, um operador de *cluster* que inclua até T_n pode recuperar mais energia de correlação do que uma abordagem de *CI* com excitações até a mesma ordem.

2.3.3 As Equações de *Coupled Cluster*

Considere a Equação de Schrödinger expressa em termos da função de onda do *coupled cluster*, conforme descrito a seguir:

$$\mathcal{H}|\Psi_0\rangle = \mathcal{H}e^T|\Phi_0\rangle = \mathcal{E}e^T|\Phi_0\rangle, \quad (2.93)$$

onde há q coeficientes (amplitudes t) que precisam ser determinados. Para obter as q equações necessárias, começamos multiplicando a Equação de Schrödinger pela esquerda com e^{-T} , e projetamos sobre o conjunto completo de determinantes excitados até a ordem m , onde m é a maior ordem de excitação incluída no operador T . Esses determinantes excitados são construídos a partir da função de onda de referência $|\Phi_0\rangle$, e são indicados por $|\Phi^*\rangle$. Exemplos específicos incluem $|\Phi_i^a\rangle$, que representa um determinante excitado simples, com o elétron do orbital i excitado para o orbital a ; $|\Phi_{ij}^{ab}\rangle$, que representa um determinante excitado duplo, com elétrons nos orbitais i e j excitados para os orbitais a e b , respectivamente, e assim por diante.

Dessa maneira, é gerado um sistema de equações algébricas não lineares dependentes de energia para determinar as amplitudes t :

$$\langle \Phi_0 | e^{-T} \mathcal{H} e^T | \Phi_0 \rangle = \mathcal{E} \langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle = \mathcal{E}, \quad (2.94)$$

$$\langle \Phi^* | e^{-T} \mathcal{H} e^T | \Phi_0 \rangle = \mathcal{E} \langle \Phi^* | \Phi_0 \rangle = 0, \quad (2.95)$$

sendo que a primeira equação corresponde à avaliação da energia e a segunda deve ser resolvida para obter as amplitudes t . Note que utilizamos $e^{-T} e^T = 1$, que é o operador identidade e supomos que os orbitais são ortogonais. No entanto, em algumas abordagens, como com orbitais de valência, essa ortogonalidade pode não ser garantida, e o último conjunto de equações pode não ser estritamente nulo.

No contexto do método *CCSD* básico [34], temos:

$$\langle \Phi_0 | e^{-(T_1+T_2)} \mathcal{H} e^{(T_1+T_2)} | \Phi_0 \rangle = \mathcal{E}, \quad (2.96)$$

$$\langle \Phi_i^a | e^{-(T_1+T_2)} \mathcal{H} e^{(T_1+T_2)} | \Phi_0 \rangle = 0, \quad (2.97)$$

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | e^{-(T_1+T_2)} \mathcal{H} e^{(T_1+T_2)} | \Phi_0 \rangle = 0, \quad (2.98)$$

onde o Hamiltoniano transformado pela similaridade $\bar{\mathcal{H}}$, pode ser expresso utilizando o Lema de Hadamard [59], que faz parte da Álgebra de Lie, também conhecido como a Fórmula de Hadamard (relacionada à Fórmula de Baker-Campbell-Hausdorff [34, 55], embora sejam conceitos distintos):

$$\bar{\mathcal{H}} = e^{-T} \mathcal{H} e^T = \mathcal{H} + [T, \mathcal{H}] + \frac{1}{2!} [[T, T], \mathcal{H}] + \dots = (\mathcal{H} e^T)_C, \quad (2.99)$$

onde, por definição, o comutador entre dois operadores A e B é dado por:

$$[A, B] = AB - BA, \quad (2.100)$$

e, de forma aninhada:

$$[A, [B, C]] = A(BC - CB) - (BC - CB)A. \quad (2.101)$$

Essas relações seguem da estrutura de uma álgebra de Lie e são utilizadas na expansão de Baker–Campbell–Hausdorff [60] que aparece na Eq.(2.94). Aqui, o subscrito C indica a parte conectada do operador.

2.3.3.1 Tipos e Classificações dos Métodos *Coupled Cluster*

Os métodos tradicionais de *Coupled Cluster* são classificados de acordo com o número máximo de excitações consideradas na definição do operador T [55]. As siglas dos métodos *Coupled Cluster* costumam ser formadas pelas letras "CC" (referentes a *Coupled Cluster*), seguidas por:

- **S** - indicando excitações simples (*singles*),
- **D** - representando excitações duplas (*doubles*),
- **T** - para excitações triplas (*triples*),
- **Q** - para excitações quádruplas (*quadruples*).

Portanto, no Método *CCSDT*, o operador T é descrito como:

$$T = T_1 + T_2 + T_3. \quad (2.102)$$

Quando termos estão entre parênteses, significa que eles são calculados com base em teorias de perturbação. Por exemplo, no Método *CCSD(T)* [61]:

- O *Coupled Cluster* trata de forma completa as excitações simples e duplas.
- As contribuições das excitações conectadas triplas são estimadas de maneira não iterativa, utilizando a Teoria de Perturbação de Muitos Corpos.

2.4 A Fotoionização

2.4.1 O Fóton e Algumas de suas Propriedades

O fóton (γ) é uma partícula elementar que atua como mediadora da força eletromagnética [62, 63]. Ele também é a menor unidade de radiação eletromagnética, incluindo a luz. O termo *Photon* foi introduzido por *Gilbert Lewis* em 1926 [64].

Os fótons pertencem à categoria dos bósons e possuem spin igual a 1 [65, 66]. A troca de fótons virtuais entre partículas carregadas, como elétrons e pósitrons, é um fenômeno descrito pela eletrodinâmica quântica, que se origina do Modelo Padrão da física de partículas [63, 66]. Tais aspectos não serão aqui abordados profundamente pois fogem do escopo dessa dissertação. Além disso, os fótons interagem tanto com os elétrons quanto com os núcleos atômicos, desempenhando um papel essencial nas propriedades da matéria, influenciando aspectos como a estrutura e estabilidade dos átomos, moléculas e sólidos [62, 66].

Os fótons são frequentemente associados à luz visível, mas essa relação é válida apenas para uma pequena parte do espectro eletromagnético [62, 67]. Toda radiação eletromagnética é composta por fótons, ou seja, a energia transportada por essa radiação é quantizada [66]. Isso

significa que qualquer onda eletromagnética, independentemente de sua frequência, energia ou momento, é composta por fótons. Essas partículas fundamentais podem ser geradas ou destruídas quando interagem com outras partículas, o fóton é uma partícula estável, não sofre decaimento espontâneo [62, 65].

Diferentemente de outras partículas (por exemplo elétrons), os fótons não possuem massa em repouso, o que significa que sua massa relativística depende exclusivamente de sua energia [62, 67]. Eles se deslocam sempre à velocidade da luz no vácuo, independentemente do referencial do observador. Mesmo sem uma massa de repouso, eles carregam momento proporcional à sua frequência ou, de maneira equivalente, ao seu comprimento de onda [62, 67]. Esse momento pode ser transferido em colisões, como ocorre quando um fóton atinge um elétron, uma outra partícula ou uma molécula. Esse princípio é essencial para fenômenos como a pressão de radiação, usada em tecnologias como velas solares [62].

Os fótons são gerados por átomos quando um elétron muda de nível energético dentro do átomo, emitindo um fóton ao perder energia [66]. Além disso, processos como decaimentos nucleares de partículas instáveis e a aceleração de partículas carregadas também podem produzir fótons. A emissão contínua de fótons ocorre frequentemente devido a colisões entre átomos, e a distribuição dos comprimentos de onda dos fótons emitidos está diretamente ligada à temperatura do emissor, conforme descrito pela *Distribuição de Maxwell-Boltzmann* [68]. Esse fenômeno faz com que objetos aquecidos emitam radiação em faixas específicas do espectro eletromagnético, abrangendo desde microondas e infravermelho até a luz visível e ultravioleta. Fótons altamente energéticos podem ser produzidos por processos como aniquilação de pares partícula-antipartícula, decaimentos radioativos e colisões de partículas em aceleradores de alta energia [63, 66].

A respeito do seu spin, os fótons possuem spin igual a 1, o que os classifica como bósons [65, 66]. Eles são mediadores das interações eletromagnéticas, permitindo que partículas carregadas interajam entre si por meio da troca de fótons virtuais, fenômeno essencial para a compreensão do eletromagnetismo quântico [63, 66]. Por serem bósons de calibre, espera-se que apresentem três estados de spin, sendo eles $-1, 0$ e 1 . No entanto, a projeção zero é inviável porque exigiria um referencial em repouso para o fóton, o que contrariaria a teoria da relatividade, já que ele sempre se move independentemente do referencial inercial [65]. Como consequência, os fótons apresentam apenas duas polarizações circulares possíveis. Além disso, por não possuírem massa em repouso, sua polarização é sempre perpendicular à direção de propagação da onda eletromagnética associada [62, 67].

2.4.2 O Formalismo da Fotoionização

A fotoionização de moléculas pode ser formulada utilizando as aproximações de Born-Oppenheimer e de Hartree-Fock, sem levar em conta os efeitos relativísticos [69, 70]. A fotoionização direta é descrita pela seguinte equação:

$$\hbar\omega + (AB) \rightarrow (AB)^+ + e^-, \quad (2.103)$$

A Equação de Schrödinger que descreve esse sistema pode ser expressa como:

$$\mathcal{H}|\phi(\mu_1, \dots, \mu_N)\rangle = E|\phi(\mu_1, \dots, \mu_N)\rangle, \quad (2.104)$$

onde o Hamiltoniano total é definido por:

$$\mathcal{H} = H_m - \frac{1}{2}\nabla_r^2 + \sum_i V(r - R_i) + \sum_j V(r - r_j). \quad (2.105)$$

onde $|\phi(\mu_N)\rangle$ representa a função de onda do sistema íon-fotoelétron e μ_i denota a coordenada espacial do i -ésimo elétron, sendo equivalente à notação r_i utilizada na Eq.(2.106). A descrição da fotoionização no nosso formalismo pode ser feita via um processo de "meia colisão", no qual o lado direito da Eq.(2.96) pode ser entendido com uma interação entre um elétron ejetado e o íon remanescente [71].

Nesse contexto, $-\nabla_r^2/2$ representa o operador de energia cinética do fotoelétron, $V(r - R_i)$ é o potencial que descreve a interação entre o fotoelétron e os núcleos da molécula, enquanto $V(r - r_j)$ caracteriza a interação entre o fotoelétron e os elétrons do alvo [69]. O Hamiltoniano do íon molecular, H_m , pode ser escrito como:

$$H_m = \frac{1}{2} \sum_j^{N-1} \nabla_j^2 + \sum_\mu^{N+1} V(r_j - R_\mu) + \sum_{j < k} V(r_j - r_k), \quad (2.106)$$

onde o primeiro termo representa a energia cinética dos elétrons da molécula, o segundo termo refere-se à interação entre esses elétrons e os núcleos e, por fim, o último termo descreve a interação eletrônica no alvo molecular [70].

O formalismo mais geral para o tratamento da fotoionização segue o formalismo multicanal, no qual a função de onda de espalhamento pode ser representada como uma combinação linear das autofunções Ψ_m do Hamiltoniano H_m e da função de onda do fotoelétron χ_m [71]:

$$|\phi\rangle = \sum_{m=1} A|\Psi_m\rangle \otimes |\chi_m\rangle. \quad (2.107)$$

Aqui, A é um operador de antissimetria que garante a validade do Princípio da Exclusão de Pauli [69]. A função Ψ_m , correspondente ao estado do íon molecular, deve ser escrita de forma antissimétrica:

$$|\Psi^m\rangle = A[\Psi_1^m(\mu_1)\Psi_2^m(\mu_2)\dots\Psi_{N-1}^m(\mu_{N-1})], \quad (2.108)$$

o que leva a uma função de onda de espalhamento na forma:

$$|\phi(\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_{N-1}, \mu_N)\rangle = \sum_{m=1}^{\infty} A[\Psi_1^m(\mu_1)\Psi_2^m(\mu_2) \dots \Psi_{N-1}^m(\mu_{N-1})] \otimes \chi_m(\mu). \quad (2.109)$$

As funções Ψ_i^m representam os spin-orbitais ligados, enquanto $\chi_m(\mu)$ descreve o estado do elétron livre. Essas funções podem ser escritas como:

$$|\Psi_i^m\rangle = |\varphi_i\rangle \otimes |\eta\rangle, \quad i = 1, 2, \dots, N-1. \quad (2.110)$$

e

$$|\chi_m\rangle = |\phi_m\rangle \otimes |\eta\rangle, \quad (2.111)$$

onde $|\eta\rangle$ denota os estados de spin α, β [66, 69]. Ao substituir a Eq.(2.100) na Eq.(2.97), obtemos:

$$\mathcal{H} \sum_{m=1}^{\infty} A|\Psi_m\rangle \otimes |\chi_m\rangle = E \sum_{m=1}^{\infty} A|\Psi_m\rangle \otimes |\chi_m\rangle. \quad (2.112)$$

Projetando essa equação sobre um conjunto completo de autofunções do Hamiltoniano H_m do sistema, representado por Ψ_s , temos [71, 72]:

$$\sum_{s=1} \langle \Psi_s | \mathcal{H} | \sum_{m=1}^{\infty} A|\Psi_m\rangle \otimes |\chi_m\rangle = \sum_{s=1} \langle \Psi_s | E \sum_{m=1}^{\infty} A|\Psi_m\rangle \otimes |\chi_m\rangle. \quad (2.113)$$

Isso resulta na seguinte equação:

$$\begin{aligned} & \sum_{s,m} \langle \Psi_s | H_m A | \Psi_m \rangle \otimes |\chi_m\rangle - \sum_{s,m} \langle \Psi_s | \frac{1}{2} \nabla_r^2 A | \Psi_m \rangle \otimes |\chi_m\rangle + \\ & + \sum_{s,m} \sum_i \langle \Psi_s | V(r - R_i) A | \Psi_m \rangle \otimes |\chi_m\rangle + \sum_{s,m} \sum_j^{N-1} \langle \Psi_s | V(r - r_j) A | \Psi_m \rangle \otimes |\chi_m\rangle = \\ & = \sum_{s,m} \langle \Psi_s | EA | \Psi_m \rangle \otimes |\chi_m\rangle. \end{aligned} \quad (2.114)$$

Como $H_m|\Psi_m\rangle = \varepsilon_m|\Psi_m\rangle$ e as funções de onda dos orbitais são ortonormais e normalizadas, ou seja, $\langle \Psi_s | \Psi_m \rangle = \delta_{s,m}$, a equação anterior pode ser reescrita como:

$$\sum_{s,m} \langle \Psi_s | H_m A | \Psi_m \rangle \otimes |\chi_m\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_m \varepsilon_m \chi_m(\mu) \quad (2.115)$$

$$\sum_{s,m} \sum_i \langle \Psi_s | V(r - R_i) A | \Psi_m \rangle \otimes |\chi_m\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_m V(r - R_i) \chi_m(\mu) \quad (2.116)$$

$$\begin{aligned}
& \sum_{s,m} \sum_j^{N-1} \langle \Psi_s | V(r - r_j) A | \Psi_m \rangle \otimes |\chi_m\rangle = \\
& = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_m \sum_j^{N-1} \int (\varphi_k^*(\mu_j) V(r_j - r) \varphi_k(\mu_j) d\mu_j) \chi_m(\mu) - \\
& - \int (\varphi_k^*(\mu_j) V(r_j - r) \chi_m(\mu_j) d\mu_j) \varphi_k(\mu). \tag{2.117}
\end{aligned}$$

onde $V(r_j - r)$ indica o potencial de interação entre partículas móveis (por exemplo, a interação entre o elétron na posição \mathbf{r} e outro na posição \mathbf{r}_j) e $V(r - R_i)$ normalmente indica o potencial coulombiano da i -ésima carga fixa (núcleo/íon) agindo sobre a partícula com coordenada \mathbf{r} . Por fim:

$$\sum_{s,m} \langle \Psi_s | EA | \Psi_m \rangle \otimes |\chi_m\rangle = E \chi_m(\mu). \tag{2.118}$$

Ao identificar os termos da Eq.(2.93) como potenciais de natureza estática (Coulombiano) e de troca, conforme apresentado no método de Hartree-Fock, temos:

$$V^E \chi_m(\mu) = \left(\int \varphi_k^*(\mu_k) V(r_j - r) \varphi_k(\mu_k) d\mu_k \right) \chi_m(\mu), \tag{2.119}$$

$$V^T \chi_m(\mu) = \left(\int \varphi_k^*(\mu_k) V(r_j - r) \chi_m(\mu_k) d\mu_k \right) \varphi_k(\mu). \tag{2.120}$$

Assim, a Eq.(2.89) pode ser reescrita da seguinte maneira:

$$[\nabla^2 + k^2] \chi_m(\mu) = \sum_{s,m}^{\infty} U'_{ms\chi_s}(\mu), \tag{2.121}$$

onde $k^2 = 2(E - \varepsilon_i)$, e o termo U'_{ms} é expresso em função do potencial Coulombiano, de troca e de polarização:

$$U'_{ms\chi_s}(\mu) = 2[V^E + V^T + V^P]\chi_m(\mu). \tag{2.122}$$

Fenômenos de muitos corpos, como correlações eletrônicas entre o elétron do alvo e o elétron ejetado, além da polarização da nuvem eletrônica, podem ser tratados dentro do formalismo multicanal. Contudo, a inclusão exata desses efeitos exige alto custo computacional, sendo inviável até mesmo para sistemas moleculares pequenos. Por essa razão, recorre-se a metodologias aproximadas que permitam considerar tais efeitos com menor custo. Neste trabalho, adota-se uma abordagem monocanal que insere os efeitos de muitos corpos em um potencial efetivo, somado de maneira *ad hoc* aos potenciais estático e de troca, conforme descrito na Eq.(2.98). Nesse esquema, os potenciais estático e de troca são obtidos rigorosamente a partir

da função de onda de Hartree-Fock da molécula-alvo. O programa *ePolyScat-E* fornece diferentes opções de potenciais para modelar a polarização V^P , incluindo o potencial de Padial e Norcross [73] e o de Perdew e Zunger [72]. Ambos partem do modelo de gás de elétrons livres, diferenciando-se pelos parâmetros adotados para a região interna, enquanto o comportamento assintótico é determinado pela polarizabilidade da molécula. Esse potencial de polarização desempenha um papel fundamental quando o elétron espalhado possui baixa energia (tipicamente abaixo de 20 eV). Nessa faixa, a interação do elétron incidente com a polarização induzida na nuvem eletrônica do alvo é particularmente relevante.

A Eq.(2.97) pode ser associada à equação de Schrödinger dentro do formalismo de Lippmann-Schwinger. Entretanto, como o problema tratado envolve equações diferenciais acopladas de canais, é necessário simplificá-la para o regime monocanal, considerando apenas o estado fundamental do íon molecular. Dessa forma, a equação assume a forma:

$$\left[\nabla^2 + k^2 - U(r) + \frac{2}{r} \right] \chi_k^{(\pm)}(\mu) = 0, \quad (2.123)$$

onde $U(r)$ representa o potencial de curto alcance, que inclui o termo de interação estático-troca-polarização, enquanto o termo $2/r$ corresponde ao potencial de natureza Coulombiana. De acordo com a seção 2.6, a função de espalhamento $\chi_k^{(\pm)}$ pode ser expressa pela equação de Lippmann-Schwinger:

$$\chi_k^{(\pm)} = |\varphi_k\rangle + G^{(\pm)}U|\chi_k^{(\pm)}\rangle, \quad (2.124)$$

em que $\chi_k^{(+)}$ descreve a função de onda antes da colisão e $\chi_k^{(-)}$ após a colisão. O termo φ_k refere-se à onda plana incidente, G é a função de Green, e U representa o potencial de interação. A solução assintótica para o elétron ejetado, no limite $r \rightarrow \infty$, pode ser escrita como [16]:

$$\chi_k^{(\pm)} \rightarrow \varphi_k(r) + \frac{\exp(ikr)}{r}(2\pi)^{-3/2}f_k(r, r'), \quad (2.125)$$

onde $f_k(r, r')$ corresponde à amplitude de espalhamento, dada por:

$$f_k(r, r') = -2\pi^2\langle\varphi_k|U|\chi_k^{(\pm)}\rangle. \quad (2.126)$$

Aqui, φ_k é a onda incidente, U o potencial de interação, e $\chi_k^{(\pm)}$ a função de onda de espalhamento.

A amplitude de espalhamento desempenha um papel fundamental no processo iterativo, pois possibilita a determinação da função de onda do elétron ejetado em cada etapa do cálculo. Quando a amplitude de espalhamento (ou, de forma equivalente, a matriz K) converge, isso garante também a convergência da função de onda associada ao fotoelétron. Além disso, utilizando-se a identidade de Kato, pode-se construir a função de onda do contínuo, que é essencial para a avaliação do processo de fotoionização.

2.5 O Método Variacional de Schwinger

A função de onda do elétron no contínuo é determinada por meio do programa *ePolyScat-E*, que emprega o Método Variacional de Schwinger para a resolução da equação de Lippmann-Schwinger. Nesse procedimento, a função de onda do contínuo é obtida a partir do espalhamento de elétrons em moléculas. O estado final do sistema é representado por uma única trônica, onde os orbitais iônicos do caroço são forçados a coincidir com os orbitais Hartree-Fock da molécula neutra. O potencial estático-troca, nessa formulação, é extraído diretamente da função de onda do íon molecular calculada no nível Hartree-Fock. Com essa simplificação, o problema da fotoionização passa a ser tratado como o espalhamento de uma partícula única [74].

Na aproximação de *frozen core*, a equação de Schrödinger para os N elétrons do sistema, considerando o íon molecular e o elétron ejetado, é projetada sobre o canal do estado fundamental. Isso resulta em uma equação de Schrödinger efetiva para um único elétron [74]. Assim, em unidades atômicas, a equação que descreve o fotoelétron assume a forma:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r} + V(r) - \frac{k^2}{2} \right] \chi_k^{(-)} = 0, \quad (2.127)$$

em que k representa o momento do elétron no contínuo e $V(r)$ descreve o potencial de curto alcance associado ao termo estático-troca. Nesse potencial, pode-se incluir de forma *ad hoc* uma contribuição adicional correspondente ao modelo de polarização adotado [74]. A solução numérica da equação de Lippmann-Schwinger pode ser obtida a partir da expansão da função de onda do elétron no contínuo em ondas parciais:

$$\chi_k^{(\pm)}(r) = \left[\frac{2}{\pi} \right]^{1/2} \sum_{lm} i^l \phi_{klm}(r) Y_{lm}^*(\hat{r}), \quad (2.128)$$

onde $Y_{lm}^*(r)$ são os harmônicos esféricos e ϕ_{klm} corresponde à função de onda plana, escrita como:

$$\phi_{klm} = e^{i\sigma_l} \frac{F_l(\gamma; kr)}{kr} Y_{lm}(\hat{r}), \quad (2.129)$$

sendo $F_l(\gamma; kr)$ a função regular de Coulomb, $\gamma = -1/k$ e $\sigma_l = \arg[\Gamma(l+1+i\gamma)]$ o parâmetro associado ao deslocamento de fase de Coulomb. Adaptando a Eq.(2.75) para o caso do elétron no contínuo, tem-se:

$$\chi_{klm}^{(-)}(r) = \phi_{klm}(r) + \langle r | G^{(-)} U | \chi_{klm}^{(-)} \rangle, \quad (2.130)$$

em que a função de Green de Coulomb é dada por:

$$G^{(-)} = \left(\nabla^2 + \frac{2}{r} + k^2 - i\epsilon \right)^{-1}. \quad (2.131)$$

A Eq.(2.106) é então resolvida numericamente de forma iterativa. Para isso, o potencial de curto alcance U é aproximado por um potencial separável:

$$\langle r|U^{S_0}|r'\rangle = \sum_{\alpha_i, \alpha_j \in R} \langle r|U|\alpha_i\rangle [U^{-1}]_{ij} \langle \alpha_j|U|r'\rangle, \quad (2.132)$$

onde R representa o conjunto inicial utilizado na expansão das funções, $[U^{-1}]_{ij}$ é a matriz inversa dos elementos U_{ij} , e α_i e α_j são funções base do tipo gaussiana cartesiana. Substituindo a Eq.(2.108) na Eq.(2.106), a equação de Lippmann-Schwinger pode ser reescrita como:

$$\chi_{klm}^{(-)S_0}(r) = \phi_{klm}^{(-)}(r) + \sum_{\alpha_i, \alpha_j \in R} \langle r|G^{(-)}U|\alpha_i\rangle [D^{-1}]_{ij} \langle \alpha_j|U|\phi_{klm}^{(-)}\rangle, \quad (2.133)$$

sendo que D_{ij} corresponde ao elemento de matriz definido pela matriz de transição de dipolo:

$$D_{ij} = \langle \alpha_i|U - UG^{(-)}U|\alpha_j\rangle. \quad (2.134)$$

As funções de onda aproximadas são construídas a partir da expansão da função de onda de espalhamento — anteriormente expressa em ondas parciais — em um conjunto inicial denominado S_0 :

$$S_0 = \chi_{kl_1 m}^{S_0}, \chi_{kl_2 m}^{S_0}, \dots, \chi_{kl_p m}^{S_0}, \quad (2.135)$$

onde l_p representa o valor máximo de l na expansão em ondas parciais, obtido a partir de testes de convergência realizados com o programa *ePolyScat-E*. Esse conjunto pode ser generalizado para n iterações sucessivas, resultando em:

$$S_n = \chi_{kl_1 m}^{S_n}, \chi_{kl_2 m}^{S_n}, \dots, \chi_{kl_p m}^{S_n}. \quad (2.136)$$

Assim, a função de onda obtida na n -ésima iteração pode ser escrita em termos das soluções do passo anterior S_{n-1} :

$$\chi_{klm}^{(-)S_n}(r) = \phi_{klm}^{(-)}(r) + \sum_{\alpha_i, \alpha_j \in R \cup S_{n-1}} \langle r|G^{(-)}U|\xi_i\rangle [D^{-1}]_{ij} \langle \xi_j|U|\phi_{klm}^{(-)}\rangle. \quad (2.137)$$

Esse processo é realizado de maneira iterativa até que as funções de onda atinjam convergência. Quando isso ocorre, ou seja, quando $\chi_{klm}^{(-)S_{n-1}} \approx \chi_{klm}^{(-)S_n}$, pode-se demonstrar que as soluções obtidas correspondem às soluções exatas da equação de Lippmann-Schwinger para o potencial U [74]. Especificamente, no *ePolyScat – E* o procedimento iterativo é interrompido quando a mudança no valor *RMS* (do inglês, "Root Mean Square") ou valor quadrático médio da matriz-K entre duas iterações sucessivas é menor que o valor definido de $0,10 \times 10^{-5}$.

2.6 Seção de Choque e Parâmetro de Assimetria para Fotoionização

Quando um fóton incide sobre uma molécula neutra com energia superior à necessária para ionizar um determinado orbital molecular, há a possibilidade de que um elétron seja ejetado desse orbital, passando para um estado no contínuo. A probabilidade dessa transição está relacionada à matriz de transição de dipolo, que pode ser expressa de duas formas distintas: na representação de comprimento de dipolo (L) ou na representação de velocidade de dipolo (V) [75]. Essas duas representações podem ser escritas, respectivamente, como:

$$I_{\mathbf{k},\hat{n}}^L = (k)^{1/2} \langle \Psi | \mathbf{r} \cdot \hat{n} | \phi \rangle, \quad (2.138)$$

$$I_{\mathbf{k},\hat{n}}^V = \frac{(k)^{1/2}}{E} \langle \Psi | \nabla \cdot \hat{n} | \phi \rangle, \quad (2.139)$$

onde o estado final é dado por:

$$| \phi \rangle = A | \Psi_m \rangle \otimes | \chi_m \rangle. \quad (2.140)$$

Nessas expressões, Ψ representa a função de onda do estado inicial da molécula neutra, calculada via método de Hartree-Fock (determinante de Slater). Já ϕ corresponde à função de onda do estado final, composto pelo íon e pelo fotoelétron. A função Ψ_m descreve o orbital molecular do íon, enquanto χ_m é a função associada ao fotoelétron. O vetor \mathbf{k} denota o momento do elétron ejetado, \hat{n} indica a direção da polarização da radiação incidente, e o fator $(k)^{1/2}$ é introduzido para ajustar a normalização das funções de onda no contínuo [45, 76].

A seção de choque de fotoionização duplamente diferencial pode ser expressa como:

$$\frac{d^2\sigma^{L,V}}{d\Omega_k d\Omega_\epsilon} = \frac{4\pi^2 E}{c} | I_{\mathbf{k},\hat{n}}^{L,V} |^2. \quad (2.141)$$

Ao expandir os elementos da matriz de dipolo em termos de ondas parciais (harmônicos esféricos), obtém-se:

$$I_{\mathbf{k},\hat{n}}^{L,V} = \left[\frac{4\pi}{3} \right]^{1/2} \sum_{lm\mu} I_{lm\mu}^{L,V} Y_{1\mu}^*(\Omega_k) Y_{lm}(\Omega_\epsilon), \quad (2.142)$$

o que conduz à formulação dos elementos de matriz de ondas parciais, nas representações de comprimento (L) e velocidade (V) do dipolo, dadas por:

$$I_{lm\mu}^L = (k)^{1/2} \langle \Psi | r_\mu | \phi \rangle, \quad (2.143)$$

$$I_{lm\mu}^V = \frac{(k)^{1/2}}{E} \langle \Psi | \nabla_\mu | \phi \rangle, \quad (2.144)$$

em que:

$$r_\mu = \begin{cases} \mp(x \pm iy)/2^{1/2}, & \mu = \pm 1, \\ z, & \mu = 0, \end{cases} \quad (2.145)$$

e:

$$\nabla_\mu = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\mp \left(\frac{\partial}{\partial x} \right) \pm i \left(\frac{\partial}{\partial y} \right) \right], & \mu = \pm 1, \\ \frac{\partial}{\partial z}, & \mu = 0. \end{cases} \quad (2.146)$$

A seção de choque total de fotoionização, obtida pela média sobre todas as direções, é então dada por:

$$\sigma^{L,V} = \frac{4\pi^2}{3c} E \left[\sum_\mu D_\mu \right], \quad (2.147)$$

onde:

$$D_\mu = \sum_l \left| I_{llm-\mu}^{L,V} \right|^2. \quad (2.148)$$

Do ponto de vista formal, as representações de comprimento e de velocidade do dipolo fornecem resultados equivalentes, desde que as funções de onda empregadas sejam autossoluções exatas do Hamiltoniano eletrônico. No entanto, na prática, ao se trabalhar com funções aproximadas, a igualdade entre as seções de choque não é garantida. Apesar disso, observa-se que ambas as representações tendem a apresentar comportamentos semelhantes, permitindo que se utilize a comparação entre elas como medida indireta da qualidade dos cálculos e dos resultados obtidos. A seção de choque diferencial pode ser escrita como:

$$\frac{d\sigma^{L,V}}{d\Omega_k} = \frac{\sigma_k^{L,V}}{4\pi} \left[1 + \beta_k^{L,V} P_2(\cos \theta) \right] \quad (2.149)$$

onde θ representa o ângulo formado entre a polarização da radiação incidente e o vetor momento do elétron emitido, $P_2(\cos \theta)$ é o polinômio de Legendre de ordem 2 e $\beta_k^{L,V}$ corresponde ao parâmetro de assimetria. Este parâmetro é dado pela expressão:

$$\beta_k^{L,V} = \frac{3}{5} \left[\frac{1}{\sum_\mu D_\mu} \right] \sum_{ll'm\mu} (-1)^{m-\mu+1} I_{lm\mu}^{L,V} (I_{l'm'\mu}^{L,V})^* [(2l+1)(2l'+1)]^{1/2} \quad (2.150)$$

$$\times (1100|20)(ll'00|20)(11 - \mu\mu'|2\mu'')(ll' - m'm'|2 - \mu''), \quad (2.151)$$

em que $(j_1 j_2 m_1 m_2 | j_3 m_3)$ são coeficientes de Clebsch-Gordan. O valor de β depende apenas da energia do fóton incidente, enquanto o índice k indica que o parâmetro descreve a distribuição angular dos fotoelétrons, mas não é influenciado por sua direção específica. Outra maneira

de caracterizar o parâmetro de assimetria é a partir da distribuição angular observada pelo detector. Nesse caso, o parâmetro expressa a anisotropia da emissão eletrônica em relação à orientação do campo luminoso no laboratório. Assim, integrando-se a seção de choque diferencial sobre todas as direções de emissão possíveis, a Eq. (2.125) assume uma forma simplificada, na qual θ passa a ser definido em relação ao eixo de polarização da radiação e ao eixo molecular [74]. Dessa forma, o parâmetro de assimetria β é obtido como

$$\beta_n^{L,V} = \frac{[2D_0 - (D_{-1} + D_{+1})]}{\sum_{\mu} D_{\mu}}, \quad (2.152)$$

sendo dependente apenas das direções de emissão eletrônica. As Eqs.(2.126) e (2.127) possuem aplicações distintas: a primeira é mais adequada para cálculos teóricos detalhados, enquanto a segunda é amplamente utilizada em análises experimentais. Neste trabalho, adota-se a Eq.(2.153) como base para a determinação do parâmetro de assimetria β .

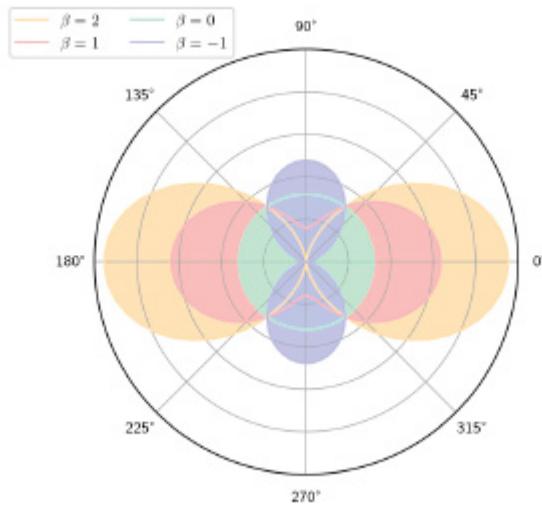


Figura 2.2: Distribuições angulares de fotoelétrons ilustradas para quatro diferentes valores do parâmetro de assimetria (β), considerando a orientação em relação ao vetor de polarização da radiação incidente. Imagem retirada da tese de doutorado de Mylena Hertz Ribas, 2023 [77].

Na Figura 2.2, mostramos a relação entre os valores de beta com as direções angulares preferenciais em relação à direção de polarização da radiação. Por exemplo, para $\beta = 0$, temos uma distribuição angular isotrópica. Considerando que a direção de polarização da luz está na direção $0 - 180^\circ$, para $\beta = -1$ os elétrons são ejetados preferencialmente a 90° . Para $\beta = 1$ e $\beta = 2$, os elétrons são ejetados preferencialmente na direção de polarização da luz.

2.7 Obtenção da Geometria Molecular do Conformero Mais Estável

Para a descrição da fotoionização precisamos de propriedades moleculares do alvo, tais como função de onda, energias de ionização e polarizabilidade, obtidas através dos cálculos de estrutura eletrônica da molécula alvo. Para isso utilizamos cálculos de estrutura molecular. No caso do presente trabalho, a geometria molecular foi obtida através de buscas bibliográficas de dados já existentes na literatura. Para o caso do 2-metoxietanol, a geometria foi retirada do artigo de Abdel-Rahman *et al.* [28]. No artigo, os autores otimizaram 12 estruturas de confômeros no nível *CBS-QB3* [78]. A geometria utilizada neste trabalho é do conformero de menor energia, cujo o autor denomina como tGg-.

Após a obtenção da geometria molecular, o cálculo da estrutura eletrônica foi realizado utilizando o Método Hartree-Fock aplicado a sistemas de camada fechada, com o conjunto de bases aug-cc-pVTZ. A partir desse procedimento, foi gerado um arquivo de saída pelo software *Gaussian03*, contendo dados moleculares essenciais, como a energia total em Hartree, as funções de onda, os autovalores e as coordenadas moleculares , os quais serão utilizados como inputs no pacote *ePolyScat-E* para o cálculo da fotoionização.

A energia total Hartree-Fock obtida neste trabalho para este conformero foi de -268.062922 hartrees, enquanto que o valor obtido por *Abdel-Rahman et al.* foi de -269.117808 hartrees no nível *CBS-QB3*. O valor do momento de dipolo obtido pelo cálculo realizado nesta pesquisa foi de 2.5733 D.

2.8 Método para a Obtenção dos Potenciais de Ionização

A energia de ionização, também chamada de potencial de ionização, corresponde à quantidade mínima de energia necessária para remover um elétron de um orbital molecular específico. Esse valor pode ser obtido tanto por meio de técnicas experimentais quanto por métodos teóricos computacionais. Neste estudo, determinados potenciais de ionização foram obtidos a partir de dados experimentais disponíveis na literatura (somente para o orbital de valência mais externo). Para os orbitais de valência mais internos não foram encontrados valores experimentais, desta forma as energias orbitais para estes orbitais foram calculadas por simulações realizadas no software *CFOUR* [79], empregando o método *EOMIP-CCSD* [80], juntamente com o conjunto de bases aug-cc-pVTZ [81]. Tais métodos fazem uso da abordagem *Coupled Cluster* [82], considerando excitações simples e duplas a partir do determinante de Hartree-Fock. Na tabela 2.1 são apresentados os valores de potencial de ionização vertical utilizados neste trabalho e os valores calculados com o *CFOUR*.

Tabela 2.1: Potenciais de Ionização vertical para o 2-metoxietanol utilizados neste trabalho calculados com o *CFOUR* e o valor experimental vertical.

ORBITAL	IP (eV) (<i>CFOUR</i>)	EXPERIMENTAL
21	10,298	9,60 [83]
20	10,554	—
19	12,176	—
18	12,267	—
17	13,693	—
16	14,621	—
15	14,813	—
14	15,815	—
13	16,650	—
12	16,863	—
11	17,568	—
10	20,668	—
9	22,646	—

Os valores teóricos dos potenciais de ionização foram calculados a partir das energias dos estados do íon obtidas no nível *CCSD* na mesma geometria da molécula neutra:

$$IP = (\text{Energia do estado do íon}) - (\text{Energia da molécula neutra no estado fundamental}).$$

2.9 Polarizabilidade

Polarizabilidade Molecular

Para determinar o potencial de polarização, é essencial conhecer o valor da polarizabilidade do alvo. Em particular, a contribuição de longo alcance desse potencial é dada por:

$$V^P \approx -\frac{\alpha}{r^4}, \quad r \rightarrow \infty, \quad (2.153)$$

onde α representa a polarizabilidade média do íon. O cálculo dessa grandeza requer o conhecimento das polarizabilidades do estado fundamental do íon molecular, bem como dos estados excitados que participam do processo. A polarizabilidade, por definição, quantifica o grau de facilidade com que uma substância adquire um momento de dipolo elétrico \mathbf{p} sob a influência de um campo elétrico externo \mathbf{E} . Matematicamente, essa relação é expressa como:

$$\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E}, \quad (2.154)$$

onde:

$$\boldsymbol{\alpha} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix}. \quad (2.155)$$

No programa computacional *ePolyScat-E*, é possível fornecer diretamente o valor médio da polarizabilidade ou utilizar os componentes do tensor associados. Frequentemente, são empregados apenas os termos diagonais do tensor ($\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$), que podem ser combinados para se obter uma estimativa média da polarizabilidade.

Em experimentos de espalhamento de elétrons por moléculas neutras, geralmente se usam dados experimentais da polarizabilidade média. Contudo, ao tratar-se de íons, é necessário obter os valores tanto para o estado fundamental quanto para os estados excitados, pois esses valores não estão disponíveis de forma experimental.

Neste contexto, são realizados cálculos utilizando pacotes computacionais de estrutura eletrônica. Utilizamos o pacote *Gaussian09* para determinar as polarizabilidades dos estados eletrônicos desejados. O método adotado foi o funcional B3LYP dentro do formalismo da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) [84, 85], utilizando o conjunto de bases aug-cc-pVTZ utilizando a metodologia *Polar*.

Tabela 2.2: Polarizabilidades para o 2-metoxietanol. As polarizabilidades apresentadas abaixo foram obtidas teoricamente através do pacote *Gaussian09*, utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) com o conjunto de bases aug-cc-pVTZ na metodologia *Polar*.

ESTADO	POLARIZABILIDADE	SIMETRIA
0	85,10	A
1	92,06	A
2	88,74	A
3	81,78	A
4	88,03	A
5	95,15	A
6	60,63	A
7	77,71	A
8	80,97	A
9	77,00	A
10	80,56	A
11	178,41	A
12	464,08	A
13	233,06	A

2.10 Pacote Computacional *ePolyScat-E*

As funções de onda dos fotoelétrons foram determinadas utilizando o pacote computacional *ePolyScat-E*, que usa um método variacional baseado no Princípio Variacional de Schwinger em conjunto com os Aproximantes de Padé. A função de onda $\psi_k(r)$ é obtida resolvendo a Equação de Schrödinger para um elétron, em unidades atômicas, conforme a expressão:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V^{(N-1)}(r, R) - \frac{k^2}{2} \right] \psi_k(r) = 0, \quad (2.156)$$

onde o termo $-\frac{1}{2} \nabla^2$ representa a energia cinética do fotoelétron e $V^{(N-1)}(r, R)$ é o potencial de interação entre o elétron no contínuo e o íon molecular, pode ser dado por:

$$V^{(N-1)} = V_{st} + V_{ex} + V_{cp}, \quad (2.157)$$

sendo V_{st} o potencial estático, V_{ex} o termo de troca, que incorpora a interação coulombiana devido à carga líquida no íon e é calculado de maneira exata com base na função de onda molecular no nível Hartree-Fock e V_{cp} é o potencial de correlação-polarização, derivado do modelo de *Perdew e Zunger*. Este último é parametrizado com base na aproximação de densidade local para descrever a parte de correlação. O potencial de polarização assintótico é expresso por:

$$V_{pol} = -\frac{\alpha}{r^4}, \quad (2.158)$$

onde α é a polarizabilidade do íon. O que delimita o uso destes potenciais é o primeiro cruzamento entre eles. No *ePolyScat-E*, as funções de onda são expandidas em ondas parciais e em um único centro, o centro de massa do íon, que é mantido fixo. Após testes de convergência dos parâmetros, com base nos valores de seção de choque, determinamos os parâmetros ótimos como: $l_{max} = 30$, $l_{max}A = 10$, $l_{max}K = 8$ e $R_{max} = 15,0$. Os outros parâmetros do cálculo (E_{max} e L_{max}) foram mantidos fixos com base em sugestões fornecidas na literatura e serão revistos no segmento abaixo:

- R_{max} : representa o maior valor de r , em Ångströms, definido para a grade numérica radial;
- L_{max} : controla a convergência da expansão em ondas parciais, estabelecendo o limite máximo do momento angular l para a função de onda;
- L_{maxI} : correspondem ao maior valor efetivo de l utilizado no cálculo do potencial de espalhamento. Este parâmetro deve ter, no mínimo, o valor $2 \times L_{max}$;
- L_{maxA} : indica o valor de truncamento da função de onda para valores elevados de r .

3 Resultados e discussão

Neste capítulo são apresentados os resultados das seções de choque de fotoionização e dos parâmetros de assimetria para molécula de 2-metoxietanol. O 2-metoxietanol, ilustrado na Figura 3.1, é uma molécula orgânica com fórmula molecular $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, contendo dois grupos funcionais relevantes: o grupo éter ($-\text{OCH}_3$) e o grupo hidroxila ($-\text{OH}$), conectados por uma cadeia etilênica. Essa estrutura confere à molécula um caráter polar e complexidade eletrônica, sendo de particular interesse em estudos de espectroscopia e fotoionização.

3.1 2-metoxietanol

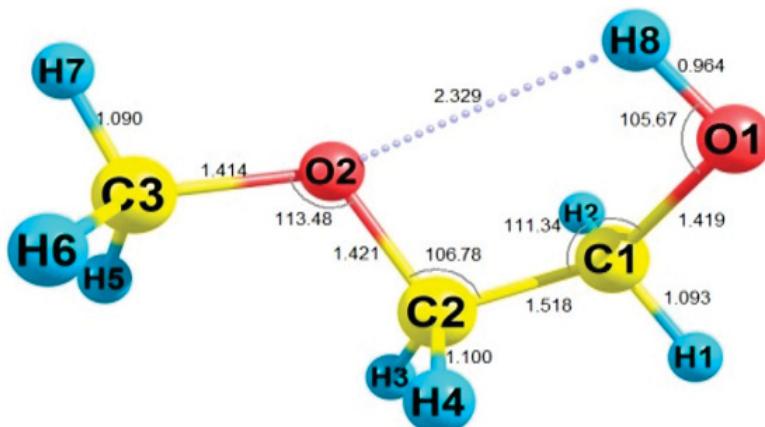


Figura 3.1: Estrutura do 2-metoxietanol do confôrmero tGg- de menor energia. Imagem retirada do artigo de Abdel-Rahman *et al.* [28]

A molécula pertence ao grupo pontual C_1 , o qual não possui nenhum elemento de simetria além da identidade. A molécula possui 12 confôrmeros, entretanto neste trabalho foi estudado somente o confôrmero mais estável. Portanto, seus orbitais moleculares são rotulados apenas pela simetria "A". A configuração eletrônica total do 2-metoxietanol é dada por:

$$[(1A)^2(2A)^2(3A)^2(4A)^2(5A)^2(6A)^2(7A)^2(8A)^2](9A)^2(10A)^2(11A)^2(12A)^2(13A)^2(14A)^2(15A)^2 \\ (16A)^2(17A)^2(18A)^2(19A)^2(20A)^2(21A)^2$$

onde os orbitais de (1A) a (8A) são orbitais do tipo *core* (ou de caroço), isto é, altamente localizados nos núcleos atômicos (particularmente nos oxigênios e carbonos) e não participam dos processos de fotoionização de valência, pois as energias de ionização estão muito acima da faixa de energia estudada neste trabalho. Os orbitais de (9A) a (21A) correspondem aos orbitais de valência, incluindo ligações σ (C-H, C-C, C-O, e O-H), bem como pares de elétrons não ligantes localizados nos oxigênios. Dentre esses, os orbitais ligados mais externos – especialmente o *HOMO* (21A) – são os principais candidatos à ionização por fôtons na faixa do ultravioleta ou por colisões com elétrons.

3.1.1 Seções de Choque de Fotoionização e Parâmetros de Assimetria

Nas pesquisas teóricas de fotoionização, é comum calcular as Seções de choque de fotoionização para cada orbital molecular individualmente. A molécula de 2-metoxietanol possui 21 orbitais, 13 sendo de valência e 8 do tipo *core*. Neste trabalho vamos calcular a ionização somente a partir dos orbitais de valência.

3.1.2 Seções de Choque de Fotoionização por Orbital - Aproximação estático-troca (SE)

Nos gráficos da Figura 3.2 são apresentadas as seções de choque de fotoionização do 2-metoxietanol nas representações de comprimento (L) e velocidade (V) de dipolo para os orbitais de valência numerados de 9A a 21A, ambos os cálculos na aproximação estático-troca (SE). conforme estabelecido na configuração eletrônica da molécula. A curva azul representa os resultados na representação de comprimento (L), enquanto a curva vermelha representa a representação de velocidade (V). Pode-se observar que os orbitais mais externos (21A, 20A, 19A, 18A, 17A e 16A) apresentam maiores valores de seção de choque e são os principais contribuintes na faixa de energia de 15 eV a 20 eV. O orbital 17A, em particular, apresenta o pico mais pronunciado entre todos os orbitais, com valor máximo de seção de choque de fotoionização superior a 30 Mb na representação de comprimento em torno de 17 eV, indicando uma alta probabilidade de fotoionização nessa região de energia. Abaixo deste orbital, também se destacam os orbitais 18A, 19A, 20A e 21A, todos com valores significativos na seção de choque de fotoionização e com picos em torno de 16 eV à 18 eV. Os orbitais intermediários (de 13A a 16A) apresentam picos mais moderados.

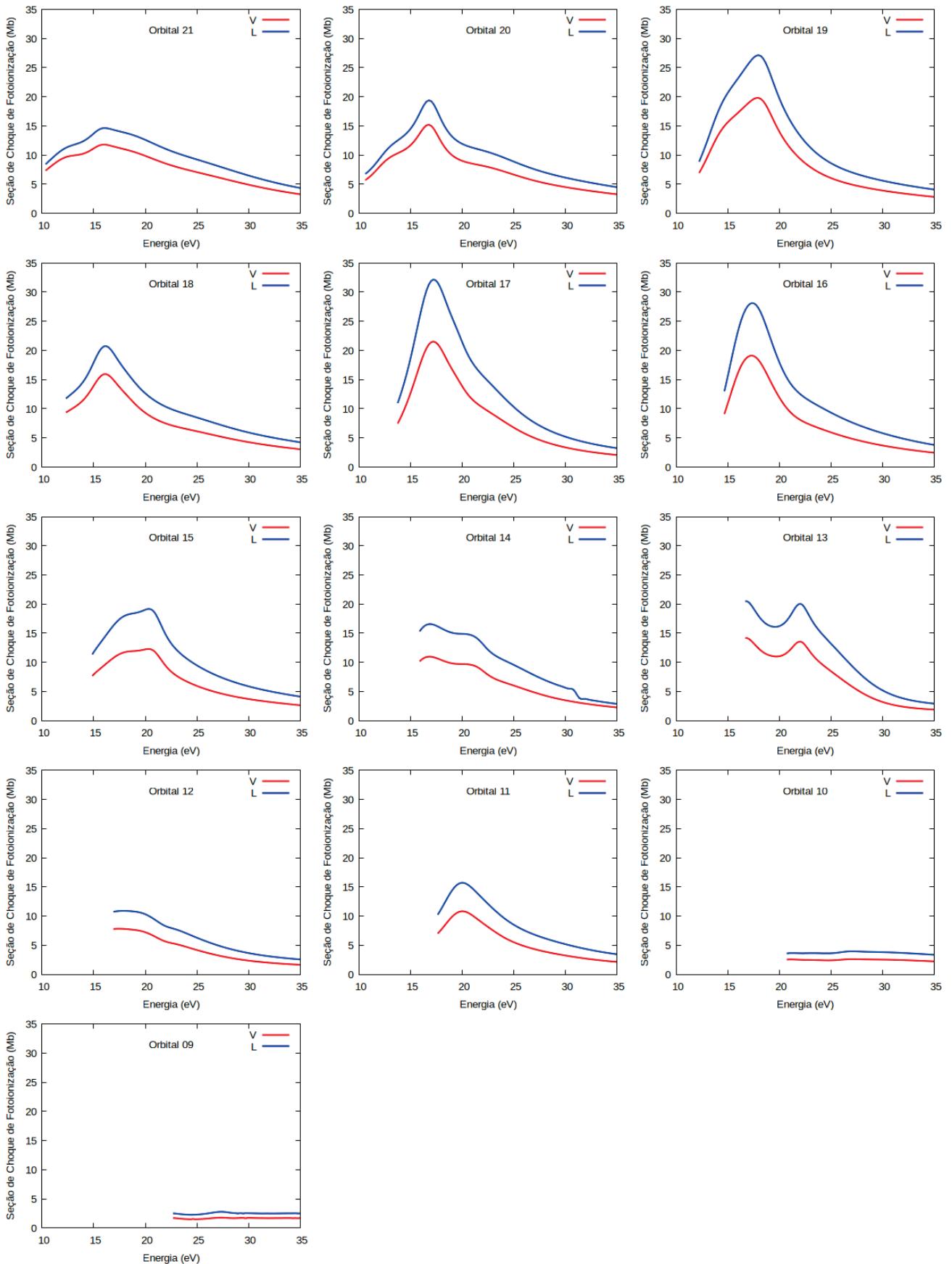


Figura 3.2: Seções de choque de fotoionização na aproximação estático-troca para o 2-metoxietanol nas representações de dipolo de velocidade V (curva vermelha) e de comprimento L (curva azul) para todos os 13 orbitais de valência.

Já os orbitais mais internos entre os valência (de 9A a 12A) possuem seções de choque de fotoionização relativamente muito menores, muitas vezes abaixo de 5 Mb, e não contribuem significativamente para o espectro total na faixa analisada, devido ao seu maior potencial de ionização, devido também a maior blindagem dos elétrons mais externos, entre outras razões. O orbital 21A é o mais externo, com menor energia de ionização e o menos blindado que os outros elétrons de orbitais mais internos. Apesar disso, não é o orbital que possui a maior seção de choque como poderia ser intuitivamente esperado. Por exemplo, a sua seção de choque é menor que o orbital 17A.

A razão que justifica isso é que o valor da integral de matriz de dipolo depende de três fatores: da função de onda do orbital de saída, do orbital do contínuo e do operador de dipolo. As funções de onda possuem nodos, assim o produto final dos três fatores dependendo da região pode ser positivo ou negativo, ou seja, podem se cancelar ou somar. O que vai determinar o valor da integral da matriz de dipolo é o quanto esses nodos, as fases e a forma das funções de onda se combinam espacialmente para gerar somas ou cancelamentos. Portanto, a razão que justifica que a seção de choque do orbital mais externo não possui a maior seção de choque que orbitais mais internos é complexa, e se deve ao efeito conhecido como interferência quântica. Na Figura 3.3, para auxiliar na visualização espacial, apresentamos a representação gráfica dos orbitais moleculares da molécula de 2-metoxietanol.

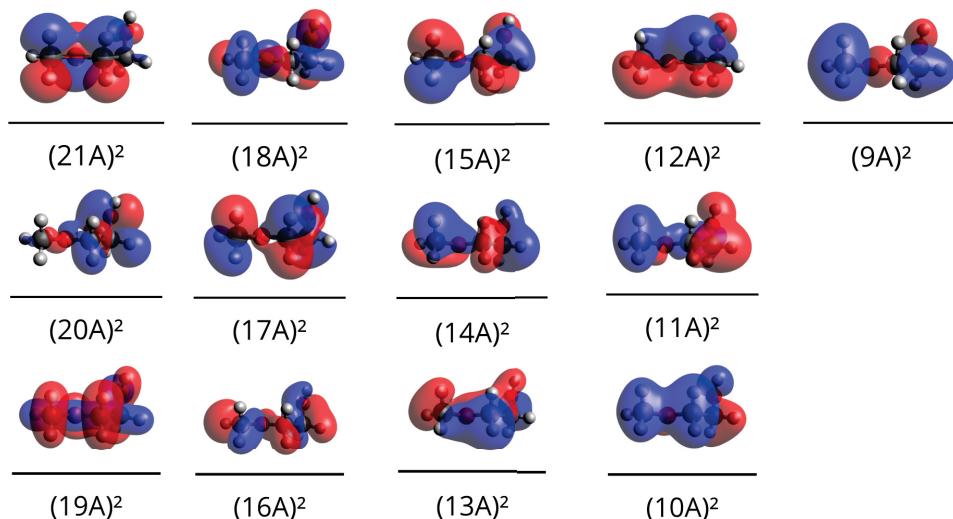


Figura 3.3: Representação gráfica dos orbitais moleculares da molécula de 2-metoxietanol. Imagens geradas com o software *Avogadro*, aplicando um valor de isosuperfície de 0,02 para os orbitais moleculares.

3.1.3 Seção de Choque Total de Fotoionização - Aproximação estática-troca (SE)

A molécula de 2-metoxietanol ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) apresenta uma estrutura molecular composta por um grupo éter (-O-) e um grupo hidroxila terminal (-OH), ligados por uma cadeia

etilênicas. Essa configuração fornece uma complexidade adicional em comparação com moléculas menores, resultando em número maior de orbitais de valência contribuindo para a resposta de fotoionização. A análise na aproximação estático-troca (SE) considera a soma das seções de choque de fotoionização dos orbitais moleculares de valência estudados e pode ser feita utilizando as representações de comprimento (L) e velocidade (V) para o operador de dipolo.

Na Figura 3.4, são apresentados os resultados para a seção da seção de choque total de fotoionização do 2-metoxietanol na aproximação SE, a qual é obtida através da soma das seções de choque das contribuições individuais de cada orbital de valência estudado. Estes resultados revelam perfis distintos para as representações de comprimento (L) e velocidade (V), ambos cobrindo a faixa de energias entre 10 e 35 eV. O valor máximo da seção de choque (L) ocorre em aproximadamente 210 Mb, localizado por volta de 18,1 eV, enquanto que o valor máximo da seção de choque (V) ocorre em aproximadamente 149 Mb, centrado na faixa de 17,8 eV a 18,3 eV. Há uma diferença sistemática entre os valores obtidos nas duas representações, com L sendo maior que V em praticamente toda a faixa energética. As duas curvas apresentam um comportamento qualitativo semelhante, em termos de forma, indicando que ambas aproximam bem na posição de máximo, mas diferem na magnitude.

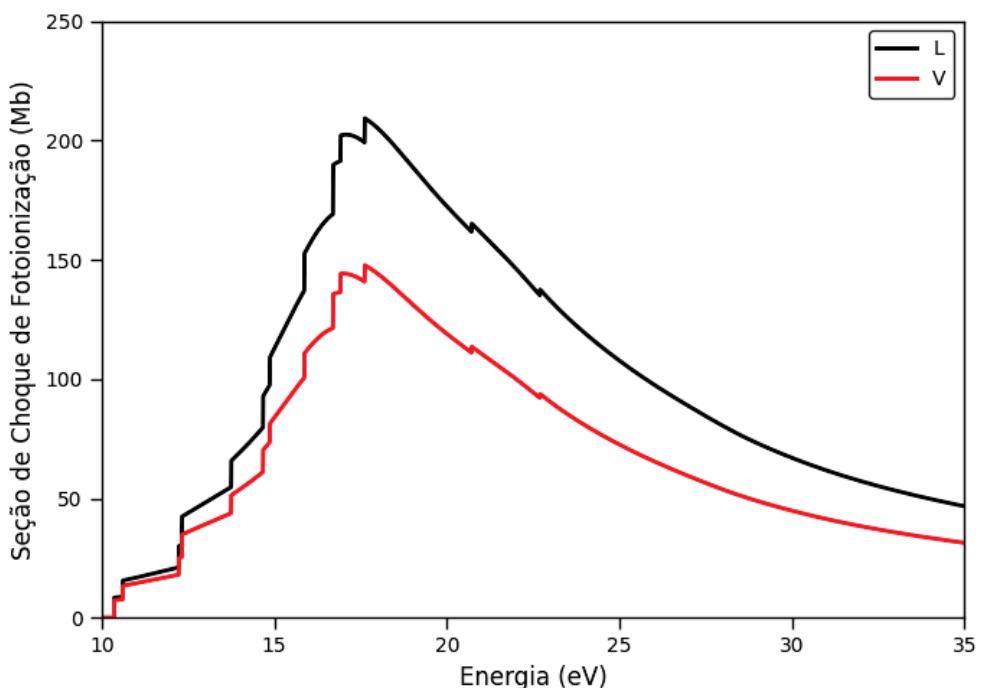


Figura 3.4: Seção de choque de fotoionização na aproximação estático-troca para o 2-metoxietanol nas representações de comprimento de dipolo (L) e velocidade de dipolo (V) da soma dos 13 orbitais de valência.

Como observado anteriormente, a representação de (L) resulta sistematicamente em seções de choque mais elevadas em comparação à de velocidade (V). A discrepância é mais acentuada nas regiões de maior intensidade de transição (perto do máximo) e diminui gradualmente nas extremidades do espectro (10-12 eV e valores maiores que 30 eV). A representação de comprimento

tende a superestimar a intensidade das transições em certos métodos computacionais, especialmente quando os orbitais finais são externos. A representação de velocidade pode subestimar as intensidades quando os estados finais não são bem descritos em termos da simetria e da base computacional utilizada. Apesar dessas diferenças, a concordância na posição dos máximos e das características estruturais sugere que ambas as representações representam adequadamente a física essencial do processo de fotoionização da molécula. As descontinuidades observadas na seção de choque, correspondentes aos aumentos abruptos, ocorrem toda vez a energia do fóton atinge a energia de ionização de um orbital mais interno, ou seja, elas estão relacionadas a abertura de um novo canal de ionização.

A análise da seção de choque de fotoionização do 2-metoxietanol utilizando a aproximação estático-troca revela um espectro rico em estrutura. O pico máximo próximo a 18 eV representa a região de maior probabilidade de fotoionização, sendo associado à sobreposição de diferentes canais de ionização. A comparação entre as representações L e V, embora mostre discrepâncias em magnitude, apresenta excelente concordância em termos de posição dos picos e estrutura geral, reforçando a confiabilidade dos resultados dentro da metodologia empregada.

3.1.4 Parâmetros de Assimetria por Orbital - Aproximação estático-troca (SE)

O parâmetro de assimetria (β) fornece informações sobre como os fotoelétrons são emitidos angularmente no referencial do laboratório. Esse parâmetro pode ser utilizado como uma ferramenta para investigar o ambiente químico do átomo ou molécula ao qual o elétron pertencia antes de ser removido. Experimentalmente, β é determinado por meio da detecção dos elétrons emitidos em dois ângulos perpendiculares, normalmente 0° e 90° , em relação à direção de polarização da luz incidente. A variação do valor de β com a energia do fotoelétron pode revelar características importantes sobre o meio químico de onde ele foi extraído.

O comportamento de β em função da energia é amplamente utilizado por experimentalistas na análise de resultados espectroscópicos para fazer a identificação dos orbitais e de sua natureza [86, 87]. Em geral, os orbitais π possuem grande variação nos valores de β , que costuma variar de 1,2 até 1,6. Os orbitais de caráter sigma costumam não apresentar um comportamento característico, apresentam um formato mais variado. Usualmente, apresentam oscilações e não costumam ter grande variação nos valores de β como no caso de orbitais π , em geral variam de 0,5-0,8. Especificamente no caso da molécula 2-metoxietanol, ela só possui orbitais do tipo σ , uma vez que apresenta somente ligações simples entre os átomos. Desta forma, o comportamento de β em função da energia pode auxiliar na diferenciação entre os orbitais dessa simetria.

Nos gráficos da Figura 3.5, são apresentados os Parâmetros de Assimetria β calculados nas aproximações SE-L (curva magenta) e SE-V (curva ciano) em função da energia, para os treze orbitais de valência do 2-metoxietanol. Os dados permitem observar o comportamento dinâmico

do parâmetro de assimetria nas seções de choque, a distribuição angular do fotoelétron pode indicar regiões onde há estrutura de ressonância.

Observa-se um comportamento qualitativamente similar entre as curvas L e V para todos os orbitais. Em muitos orbitais, as curvas se aproximam ou se sobrepõem para energia baixas, mais próximas do limiar de ionização, indicando que o parâmetro de assimetria tende a uma forma mais regular em energias mais baixas. Para uma compreensão mais específica, vamos analisar grupos específicos de orbitais por vez para um melhor entendimento do comportamento do parâmetro de assimetria na molécula estudada na presente dissertação.

O orbital 9A se destaca por exibir um mínimo bem definido em torno de 27 eV, enquanto o orbital 13A revela um crescimento mais suave e contínuo. Já nos orbitais 14A a 17A, observa-se que o orbital 14A possui um máximo sutil próximo de 16 eV, seguido por uma subida suave. Ao passo que os orbitais 15A a 17A apresentam um padrão de crescimento com pontos de inflexão, mas sem mudanças abruptas. A presença de mais de um mínimo (por exemplo, no orbital 19A) pode sugerir ressonâncias múltiplas.

3.1.5 Seções de Choque de Fotoionização por Orbital - Aproximação estático-troca-polarização (SEP)

Ao levar em conta o efeito da polarização nos cálculos, observa-se uma tendência de deslocamento no pico da seção de choque para valores de energia mais baixos. De modo geral, a inclusão da polarização da densidade eletrônica do alvo provoca uma estabilidade dos estados iônicos resultantes para energias menores, quando comparada à abordagem que considera apenas a aproximação estático-troca. Essa estabilidade ocorre devido à deformação da nuvem eletrônica, em resposta ao campo elétrico do elétron ejetado, gerando estados ressonantes de energia menor. Vários orbitais apresentam picos entre 15 e 20 eV, indicando transições eletrônicas prováveis nessa faixa de energia.

Os resultados apresentados na Figura 3.6 correspondem às seções de choque de fotoionização calculadas para os treze orbitais de valência do 2-metoxietanol na aproximação estático-troca com polarização (SEP), comparando-se as formas do operador de dipolo de velocidade e de comprimento. A análise dos gráficos evidencia, de modo geral, a presença de máximos bem definidos na região de baixas energias de fóton, tipicamente entre 13 e 18 eV, seguidos de um decaimento nas curvas à medida que a energia aumenta até aproximadamente 35 eV. Esse comportamento é consistente com o regime de fotoionização em moléculas, no qual estruturas ressonantes mais intensas se manifestam em energias próximas ao limiar, enquanto em energias mais altas a seção de choque tende a decrescer monotonicamente.

Nos orbitais de maior energia, identificados como 21A, 20A e 19A, observa-se que as curvas apresentam perfis relativamente variados, com picos de intensidade moderada. Os orbitais 20A e 19A destacam-se por exibirem um máximo mais acentuado em torno de 15 eV e 16,5 eV, respectivamente, enquanto o orbital 21A apresenta um pico mais suave e distribuições menos

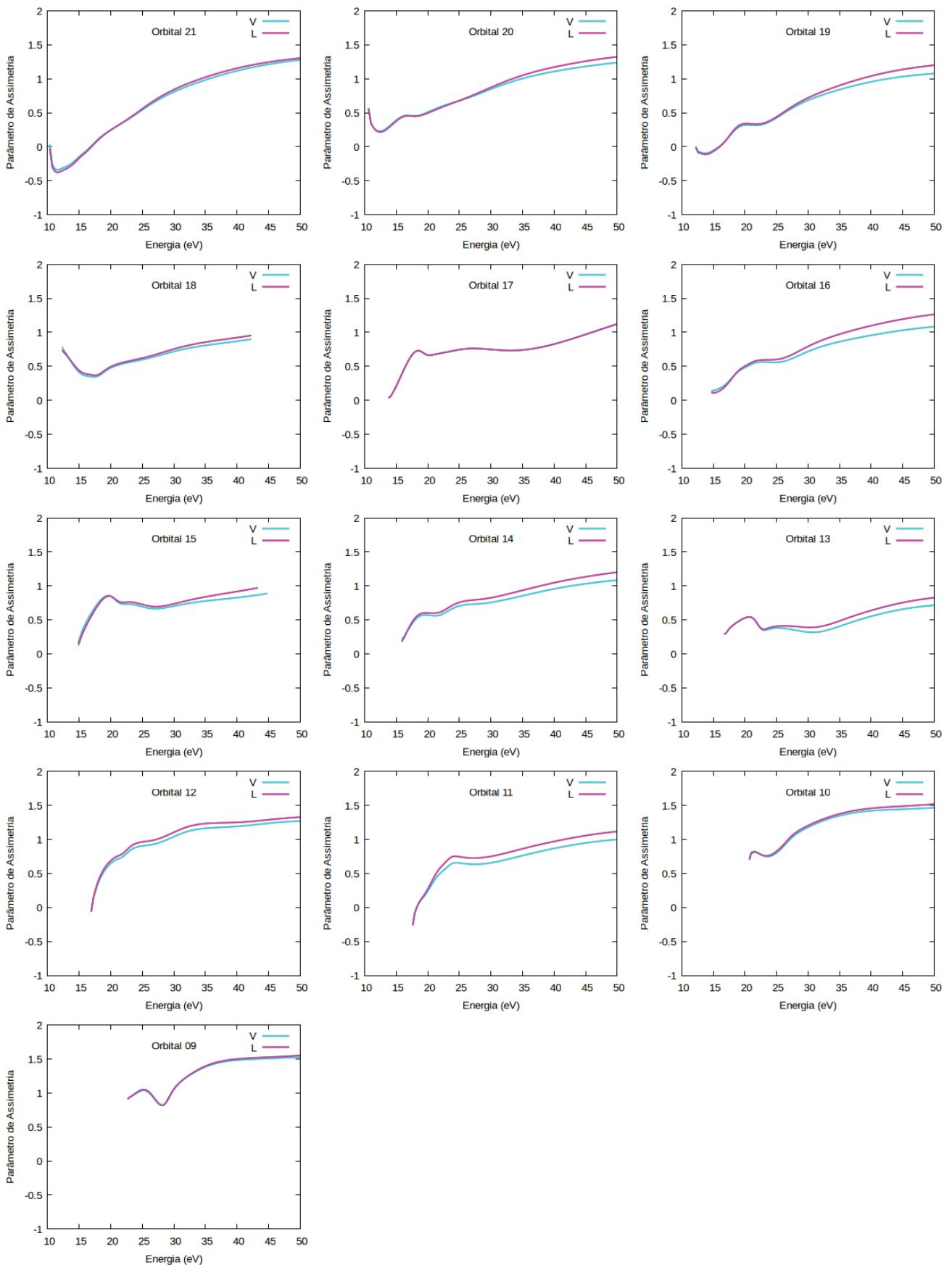


Figura 3.5: Parâmetros de assimetria na aproximação estático-troca para o 2-metoxietanol nas representações de dipolo de velocidade V (curva ciano) e de comprimento L (curva magenta) para todos os 13 orbitais de valência.

estruturadas. Em seguida, nos orbitais 18A a 16A, verificam-se as seções de choque mais elevadas, atingindo valores próximos a 30 Mb, o que caracteriza uma maior probabilidade de ionização associada a esses estados. Nesses casos, a forma da curva indica a presença de picos com características de ressonâncias, particularmente no orbital 17A, que apresenta um pico relativamente estreito seguido de um decaimento suave, em contraste com os orbitais 18A e 16A, nos quais apresentam características de estruturas mais alargadas nos picos.

Na faixa intermediária, correspondente aos orbitais 15A a 13A, as curvas ainda exibem estruturas pronunciadas na região de 13 a 16 eV, embora com intensidades ligeiramente menores em comparação àquelas observadas nos orbitais anteriores. Nota-se que o orbital 13A também apresenta uma queda rápida após o máximo, evidenciando a redução da seção de choque em energias mais altas. Nos orbitais mais internos, entre 12A e 10A, a magnitude das seções de choque diminui de forma significativa, com valores máximos variando entre 10 e 15 Mb, e com curvas mais suaves e menos estruturadas. Nessas faixas, os picos tornam-se menos evidentes, refletindo uma probabilidade de ionização consideravelmente menor. Por fim, o orbital 9A apresenta comportamento bastante distinto dos demais: a seção de choque assume valores muito baixos, inferiores a 5 Mb, mantendo-se praticamente constante ao longo de todo o intervalo de energia analisado, sem indícios de estruturas com características de ressonância.

Outro aspecto que merece destaque é a comparação entre as duas formas do operador de dipolo utilizadas nos cálculos. Em todos os orbitais, verifica-se que a representação de comprimento (L) resulta em valores de seção de choque sistematicamente mais elevados que aqueles obtidos na representação de velocidade (V). Essa diferença, embora presente em todo o conjunto de orbitais, mostra-se mais pronunciada nos orbitais intermediários (particularmente entre os orbitais 18A e 15A), enquanto nos orbitais mais externos e mais internos a discrepância é significativamente reduzida.

De forma geral, a análise evidencia que as maiores contribuições para a seção de choque de fotoionização do 2-metoxietanol advêm dos orbitais de valência mais externos, os quais apresentam picos com características de ressonância mais intensos e bem definidos. Os orbitais de energia intermediária contribuem com perfis ainda estruturados, mas de menor intensidade, enquanto os orbitais mais internos apresentam valores baixos e comportamento mais uniforme ao longo da faixa de energias considerada. Dessa forma, os resultados apresentados fornecem um panorama detalhado do comportamento das seções de choque por orbital, permitindo avaliar tanto a intensidade relativa de cada contribuição quanto a consistência entre as diferentes formas do operador de dipolo, bem como da influência do efeito de polarização.

3.1.6 Seção de Choque Total de Fotoionização - Aproximação estática-troca-polarização (SEP)

A Figura 3.7 mostra a soma das seções de choque total de fotoionização dos orbitais de valência do 2-metoxietanol, no nível SEP, as quais são obtidas pela soma das contribuições dos orbitais

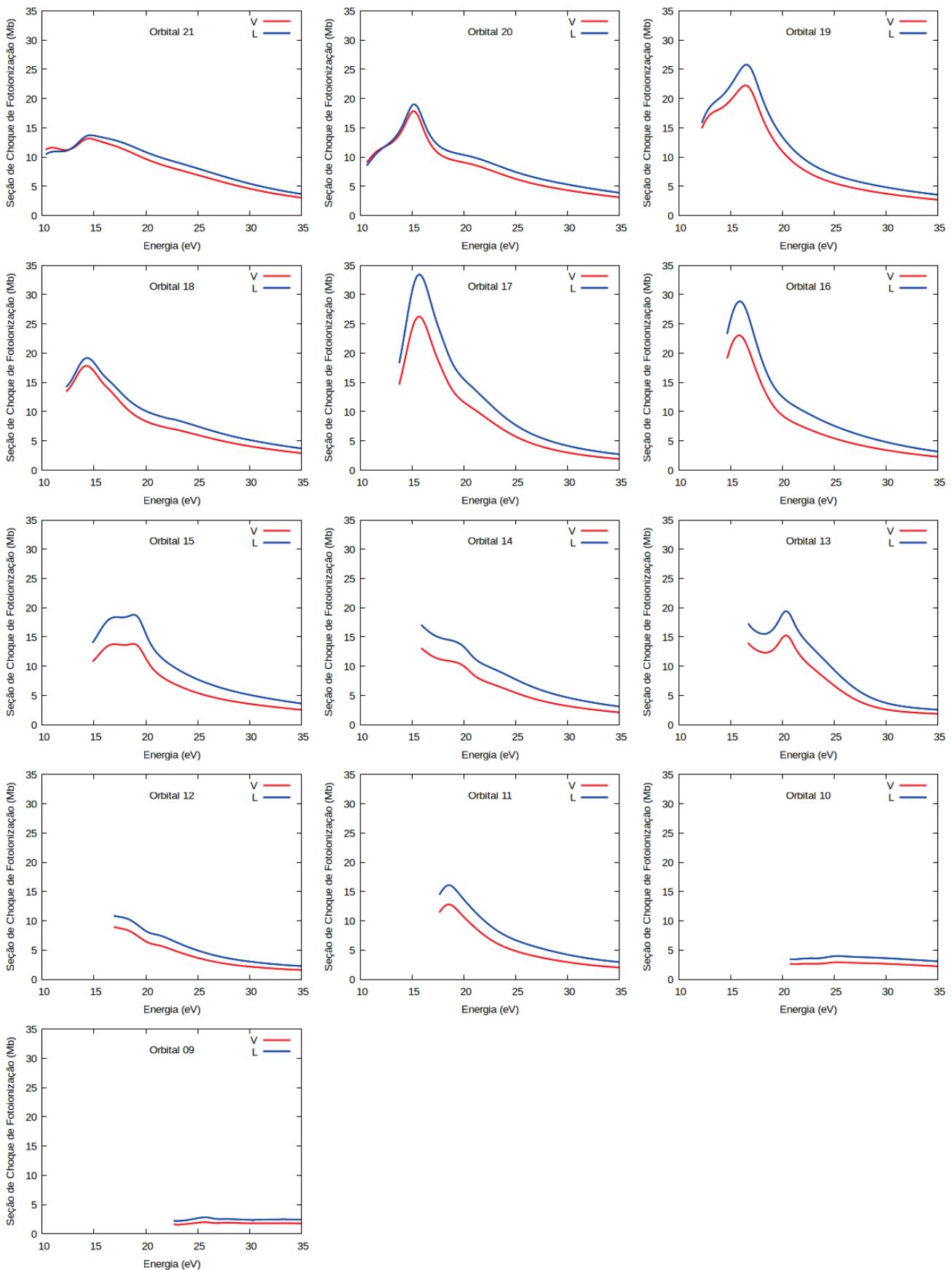


Figura 3.6: Seções de choque de fotoionização na aproximação estático-troca mais polarização para o 2-metoxietanol nas representações de dipolo de velocidade V (curva vermelha) e de comprimento L (curva azul) para todos os 13 orbitais de valência.

individuais. O gráfico apresenta as seções de choque como função da energia do fóton incidente para as representações de comprimento de dipolo e velocidade de dipolo.

O gráfico cobre o intervalo de 10 eV a 35 eV, que compreende a maior parte do regime de fotoionização da camada de valência do 2-metoxietanol. Essa região inclui ressonâncias de forma, associadas a estados quasi-ligados com tempo de vida finito, a região de platô após o pico máximo onde a seção de choque decresce, e os limiares de ionização associados aos múltiplos orbitais ocupados.

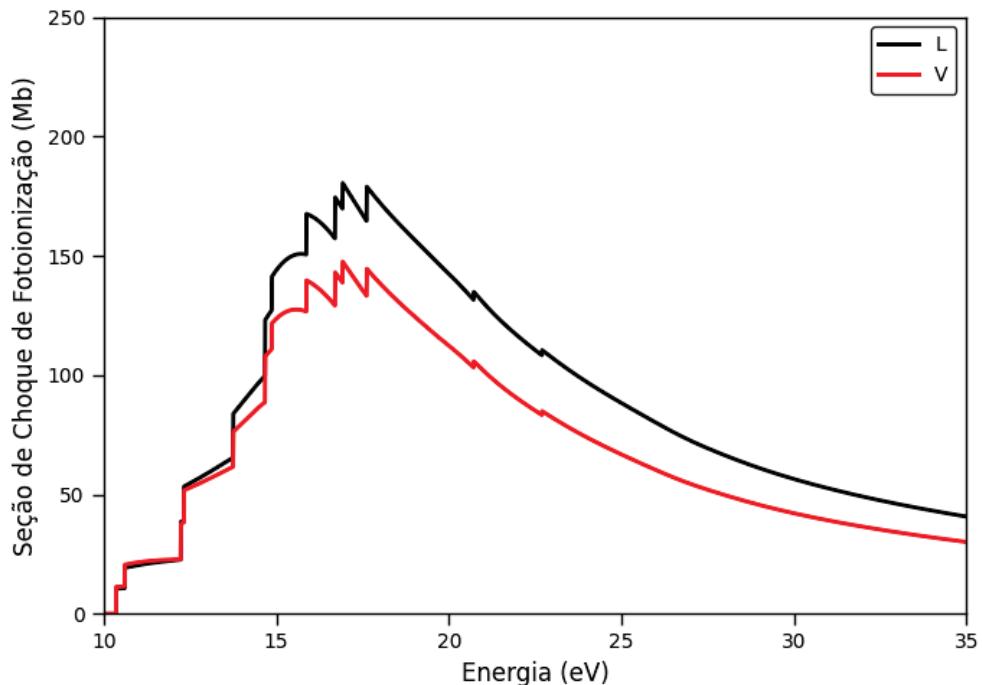


Figura 3.7: Seção de choque de fotoionização na aproximação estático-troca-polarização para o 2-metoxietanol nas representações de comprimento de dipolo (L) (curva preta) e velocidade de dipolo (V) (curva vermelha) da soma dos 13 orbitais de valência.

O gráfico da Figura 3.7 mostra a variação da seção de choque de fotoionização em função da energia do fóton incidente (em eV), comparando dois diferentes esquemas de cálculo, representados pelas curvas L (preta) e V (vermelha). As seções de choque são expressas em megabarns (Mb).

Observa-se que, para energias abaixo de aproximadamente 12 eV, ambas as curvas apresentam valores muito baixos de seção de choque, o que corresponde ao regime onde a probabilidade de ionização é reduzida devido à baixa energia dos fótons em superar a barreira de ionização dos canais mais internos, acarretando em poucos orbitais contribuindo. A partir desse valor, há um rápido crescimento da seção de choque, com um aumento quase abrupto até por volta de 16–18 eV, onde se encontram os primeiros picos acentuados.

Na região de máximo, observa-se que a curva L atinge valores mais elevados do que a curva V, indicando que o método associado à curva preta prevê maior intensidade de resposta à radiação. A discrepância entre as duas representações se mantém em praticamente toda a faixa

energética, sendo que a curva vermelha (V) permanece sistematicamente abaixo da curva preta (L). Isso sugere que os diferentes tratamentos teóricos introduzem diferenças que impactam de forma significativa a magnitude calculada da seção de choque, ainda que o comportamento qualitativo (crescimento inicial, pico e decaimento subsequente) seja similar.

Após o pico principal, ambas as curvas apresentam um decaimento gradual da seção de choque com o aumento da energia do fóton, comportamento esperado em processos de fotoionização, visto que, em energias muito elevadas, a probabilidade de absorção decresce à medida que os fótons ionizam menos eficientemente os elétrons ligados. Esse regime assintótico, mais suave e monotônico, indica a dominância de processos de ionização direta sem contribuição significativa de estados ressonantes.

A análise evidencia três aspectos principais: a região de limiar, marcada pelo início da ionização significativa acima de 12 eV; a presença de estruturas ressonantes na faixa de 15–20 eV, que elevam a seção de choque a valores máximos próximos de 145–180 Mb; e a tendência decrescente em altas energias, que confirma o caráter universal de atenuação da probabilidade de fotoionização. A comparação entre as representações de comprimento (L) e velocidade (V) não só confirma a solidez da descrição qualitativa, mas também evidencia a relevância dos diferentes esquemas teóricos. Isso se deve ao fato de que a magnitude absoluta dos resultados pode variar de uma forma para outra, o que pode afetar a concordância e a interpretação entre experimentos e teoria.

3.1.7 Parâmetros de Assimetria por Orbital - Aproximação estático-troca-polarização (SEP)

Como já apresentado apropriadamente em seções anteriores do texto, o parâmetro de assimetria β descreve a forma angular da distribuição dos elétrons ejetados no processo de fotoionização. Aqui, será feita uma análise dos parâmetros de assimetria quando os efeitos de polarização são levados em consideração durante a realização dos cálculos.

Os gráficos da Figura 3.8 mostram β para os orbitais 9A a 21A, em função da energia do fóton entre 10 e 50 eV, sob duas representações: de velocidade (V) e de comprimento (L). As curvas estão bem próximas, o que indica boa consistência numérica, que é um fator importante que indica confiabilidade da função de onda dos orbitais utilizados.

A Figura 3.8 apresenta os parâmetros de assimetria para os treze orbitais de valência do 2-metoxietanol, calculados na aproximação estático-troca com polarização, comparando as formas do operador de dipolo de velocidade (curva ciano) e de comprimento (curva magenta).

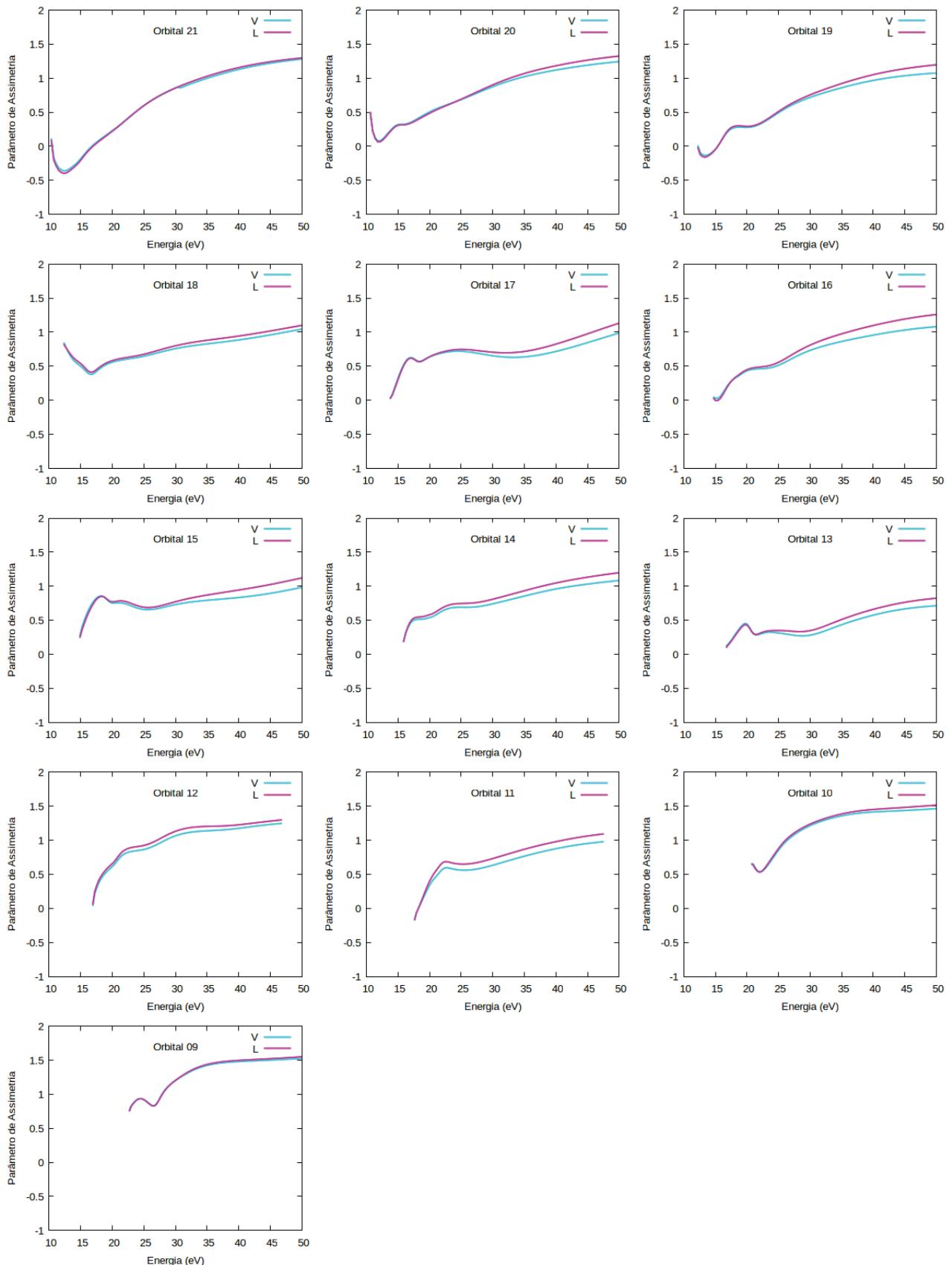


Figura 3.8: Parâmetros de assimetria na aproximação estático-troca mais polarização para o 2-metoxietanol nas representações de dipolo de velocidade V (curva ciano) e de comprimento L (curva magenta) para todos os 13 orbitais de valência.

Diferentemente das seções de choque, que descrevem a intensidade do processo de fotoionização, os parâmetros de assimetria fornecem informações sobre a distribuição angular dos fotoelétrons emitidos, sendo, portanto, grandezas mais sensíveis a detalhes da estrutura eletrônica e da forma do campo de radiação.

De modo geral, observa-se que todos os orbitais seguem uma tendência semelhante: em baixas energias, os parâmetros apresentam variações mais acentuadas, muitas vezes partindo de valores próximos a zero ou mesmo negativos, enquanto em energias mais altas (acima de 30 eV) há uma convergência gradual para valores próximos de 1,5, o que caracteriza um regime de emissão cada vez mais anisotrópico e direcionado ao longo do vetor do campo elétrico (ver a Figura 2.2 do β em função do ângulo mostrada em seção anterior). Essa evolução com a energia está de acordo com o comportamento esperado para moléculas, nas quais a distribuição angular dos fotoelétrons tende a se tornar mais assimétrica conforme a energia do fóton aumenta.

Nos orbitais mais externos (21A, 20A e 19A), as curvas apresentam um crescimento relativamente suave e monotônico, com pequenos desvios próximos ao limiar de ionização, mas convergindo rapidamente para valores acima de 1,5. Já nos orbitais intermediários (18A a 16A), observa-se uma maior estrutura nas curvas, com pequenas oscilações ou platôs entre 15 e 25 eV. O orbital 17A, em particular, apresenta uma região de quase estabilização do parâmetro de assimetria em torno de 1, antes de retomar o crescimento gradual.

Nos orbitais situados entre 15A e 13A, os parâmetros de assimetria também apresentam crescimento progressivo com a energia, mas acompanhado de pequenas irregularidades na região de baixas energias, o que pode indicar ressonâncias. Nos orbitais mais internos (12A a 10A), o crescimento inicial é mais rápido, e as curvas tendem a se estabilizar em valores próximos a 1,5 ainda em energias intermediárias, apresentando comportamento mais regular e menos estruturado. Esse comportamento distinto reflete a maior dificuldade em descrever a emissão angular a partir de estados mais fortemente ligados, nos quais os efeitos da forma do potencial molecular tornam-se mais relevantes.

Quanto à comparação entre as duas representações do operador de dipolo, observa-se que as curvas obtidas nas representações de velocidade e comprimento apresentam excelente concordância, diferindo apenas levemente. Essa discrepância é mais visível em alguns orbitais intermediários, como o 17A e o 15A, mas, de forma geral, a proximidade entre os dois resultados indica consistência numérica dos cálculos e robustez da aproximação utilizada.

Em síntese, a análise mostra que os parâmetros de assimetria apresentam uma evolução sistemática com a energia, partindo de valores baixos ou negativos em energias próximas ao limiar de ionização e convergindo para valores próximos a 1-1,5 em energias mais elevadas. As variações mais significativas ocorrem em orbitais intermediários, onde se observam oscilações e platôs que refletem a complexidade da dinâmica de emissão eletrônica. A concordância entre as formas de velocidade e de comprimento reforça a confiabilidade dos resultados obtidos, ao mesmo tempo em que os perfis observados permitem caracterizar, de forma orbital-resolvida, o comportamento angular da fotoionização no 2-metoxietanol.

3.1.8 Comparação entre os resultados das Seções de Choque de Fotoionização nos níveis SE-L/V e SEP-L/V.

Nesta seção vamos apresentar uma comparação dos resultados de fotoionização nas quatro aproximações: SE-L/V e SEP-L/V. Na Figura 3.9, apresentamos as seções de choque parciais de fotoionização para cada um dos 13 orbitais de valência nas 4 aproximações supracitadas. A comparação entre os resultados nas representações L e V com polarização (SEP) e sem polarização (SE) mostra que, independente do efeito de polarização, a seção de choque calculada na representação L é maior que na representação V. Contudo, em geral, os resultados com polarização apresentam uma proximidade levemente maior entre L e V do que no caso SE. Para os orbitais que apresentam picos com características de estados ressonantes, os resultados na aproximação SEP mostram que os picos são deslocados cerca de 1,6 eV comparados com os resultados SE, na mesma representação de dipolo. Este fato reforça que os picos na seção de choque possuem características de estados ressonantes.

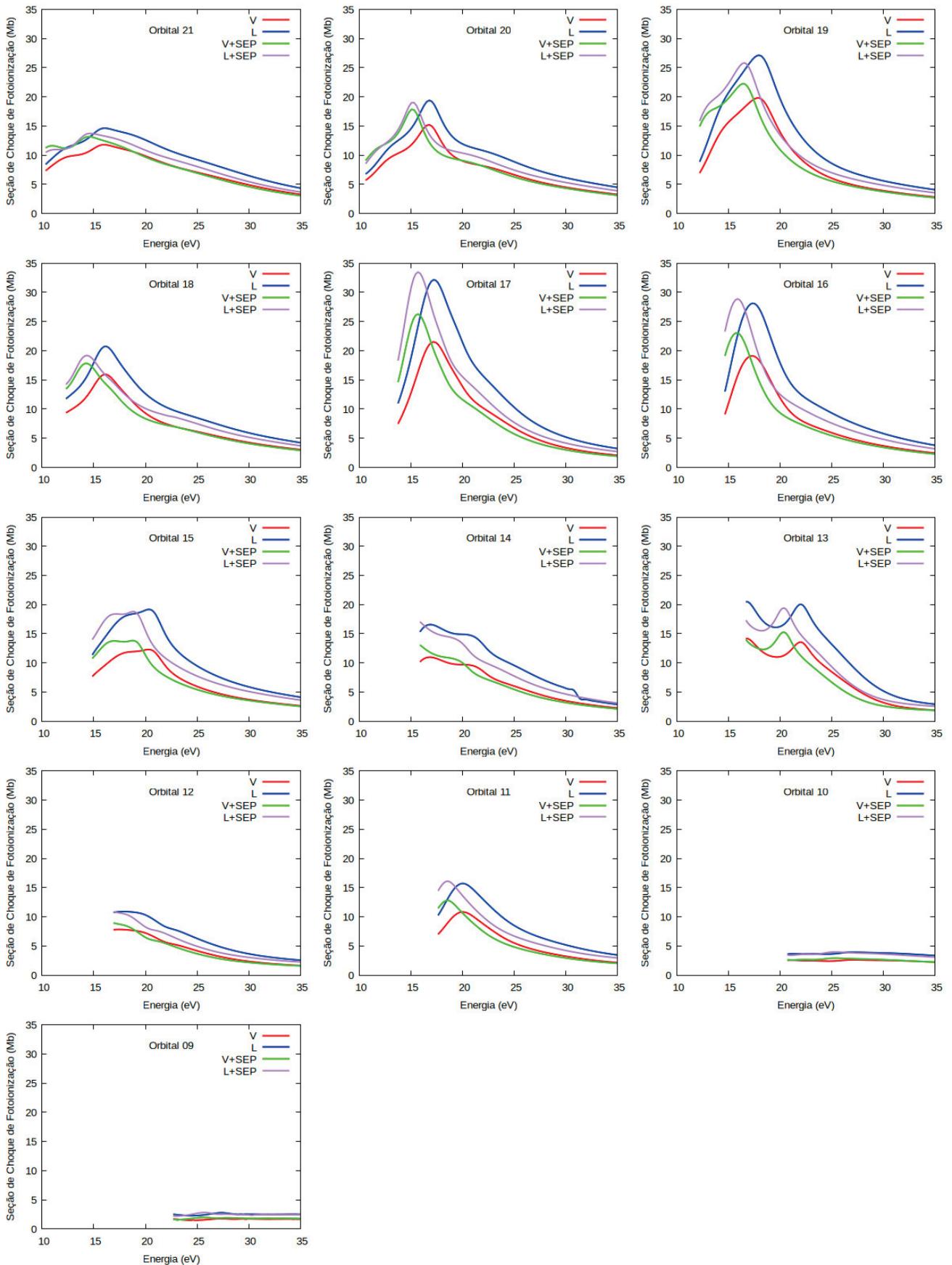


Figura 3.9: Comparaçao das seções de choque de fotoionização teóricas por orbital nos níveis SE e SEP para o 2-metoxietanol nas representações de comprimento de dipolo (L) e velocidade de dipolo (V).

Na Figura 3.10, comparamos a seção de choque total dada pela soma dos 13 orbitais de valência nas 4 aproximações: SE-L/V e SEP-L/V. De maneira geral, os 4 níveis de cálculo geram um perfil semelhante, com diferenças de magnitude e posições de picos levemente diferentes. Para energias abaixo de 16,5 eV, as seções de choque na aproximação SEP fornecem valores levemente maiores que na aproximação SE. Isso pode ser explicado devido ao fato de que na Figura 3.8, os picos da seção de choque são deslocados para energias menores. Para energias após o pico, acima de 18 eV, vemos que os resultados de seção de choque na aproximação SEP são menores que os obtidos na aproximação SE, na mesma representação de dipolo (L ou V). Até o momento, não foi encontrado nenhum resultado experimental para comparação. Pela experiência prévia, por exemplo, em Medeiros *et al* [88], é esperado que os nossos resultados, nos quatro níveis de cálculos, SE/SEP e L/V, gerem resultados que sirvam de limite superior e inferior para os valores de seção de choque, onde os resultados experimentais devam ser encontrados entre esses intervalos.

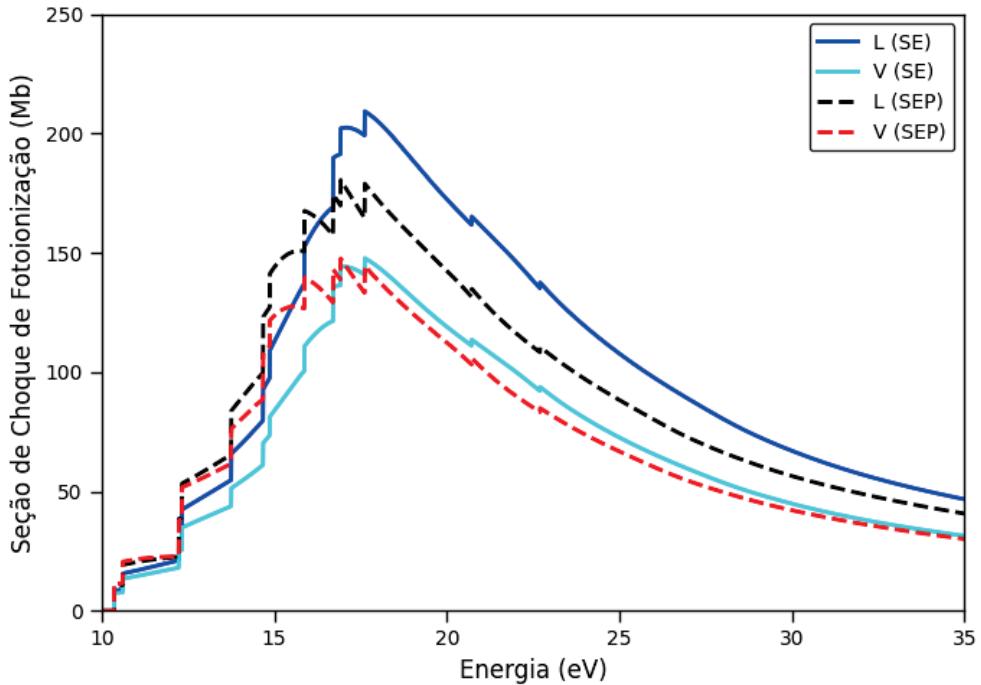


Figura 3.10: Comparaçāo das Seções de choque de fotoionização total teóricas nos níveis SE e SEP para o 2-metoxietanol nas representações de comprimento de dipolo (L) e velocidade de dipolo (V).

Na Figura 3.11 foram comparados os parâmetros de assimetria calculados nos 4 níveis de cálculos. Como observado nas Figuras 3.4 e 3.7, os parâmetros de assimetria são menos sensíveis às representações L ou V do que as seções de choque. A comparação dos resultados nas aproximações SEP e SE nas representações L e V mostram que não há grandes diferenças nos 4 níveis de cálculo. Quando existem mínimos no parâmetro de assimetria, na aproximação SEP essas estruturas são deslocadas para energias menores comparados com os resultados do SE, na mesma representação de dipolo. Isso é coerente com o fato apontado na literatura de

que mínimos no parâmetro de assimetria estão relacionados com estados ressonantes. Como a molécula de 2-metoxietanol apresente simetria $C1$, isso não se torna tão evidente quando comparada a moléculas de alta simetria, como o benzeno [87].

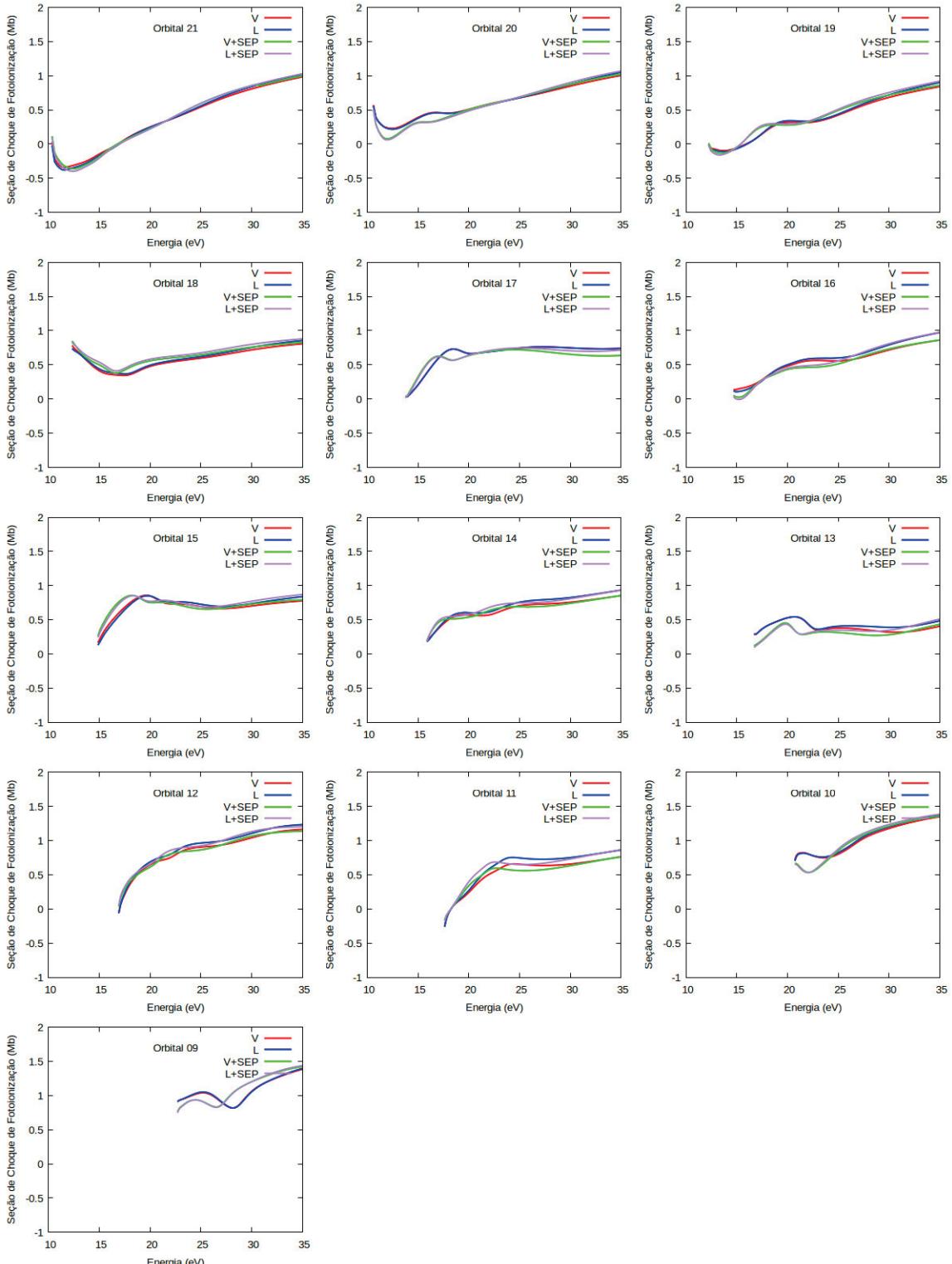


Figura 3.11: Comparação dos parâmetros de assimetria teóricos por orbital nos níveis SE e SEP para o 2-metoxietanol nas representações de comprimento de dipolo (L) e velocidade de dipolo (V).

4 Conclusão

A presente dissertação apresentou uma investigação teórica abrangente do processo de fotoionização da molécula de 2-metoxietanol ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), utilizando como principais ferramentas o Método Variacional de Schwinger com Aproximantes de Padé nas aproximações estático-troca (SE) e estático-troca-polarização (SEP), com suporte computacional do pacote *ePolyScat-E*. A partir da caracterização eletrônica detalhada da molécula por meio do método de Hartree-Fock e da descrição geométrica com o conjunto de bases aug-cc-pVTZ, foi possível calcular as seções de choque de fotoionização e os parâmetros de assimetria associados à emissão de fotoelétrons, nas representações de comprimento (L) e velocidade (V), fornecendo uma compreensão mais aprofundada da resposta eletrônica da molécula frente à radiação.

Os resultados obtidos evidenciam a importância de se considerar os efeitos de polarização eletrônica na simulação de processos de fotoionização, uma vez que a inclusão da polarizabilidade no nível SEP gerou deslocamentos energéticos e variações significativas nos perfis das seções de choque e nos parâmetros de assimetria em comparação ao nível SE. A análise detalhada das contribuições individuais dos orbitais de valência mostrou-se essencial para a identificação das regiões espectrais dominadas por determinados orbitais, revelando a natureza orbital-específica da resposta fotoionizante da molécula. Observou-se que o máximo da seção de choque total se localiza em torno de 18,1 eV na aproximação SE e 17,5 eV na SEP. Os resultados com SEP são esperados serem mais importantes para energias próximas ao limiar de ionização ou para os orbitais mais externos. Enquanto que seria esperado que a seção de choque próxima do pico em torno de 17-18 eV é esperado que o resultado com a aproximação SE produziria melhor concordância com resultados experimentais, como observado em trabalhos prévios.

O estudo dos parâmetros de assimetria β forneceu informações relevantes sobre a distribuição angular dos fotoelétrons, apontando para uma dependência não trivial com a energia do fóton e com o orbital de origem do elétron ejetado. Essa análise angular é fundamental para experimentos de espectroscopia resolvida angularmente, onde o comportamento direcional dos fotoelétrons constitui uma ferramenta para análise da estrutura eletrônica molecular. A comparação entre os resultados obtidos nas representações de comprimento e velocidade de dipolo indica a consistência interna dos cálculos, evidenciando a robustez do modelo teórico adotado. Este comportamento de β em função da energia pode ser utilizado pelos experimentalistas para a identificação dos orbitais moleculares, no caso da medição da distribuição angular dos

fotoelétrons.

Além das contribuições específicas para a caracterização do 2-metoxietanol, os resultados aqui apresentados têm implicações mais amplas para o entendimento de processos de fotoionização em moléculas orgânicas oxigenadas, com potencial aplicação em áreas como astroquímica, química ambiental e farmacologia. A relevância do 2-metoxietanol como modelo de éteres e álcoois em estudos de toxicidade e reatividade química reforça a importância de investigações teóricas que elucidem suas propriedades espectroscópicas fundamentais.

Em síntese, este trabalho avança na compreensão dos mecanismos quânticos que regem a fotoionização do 2-metoxietanol, ao mesmo tempo em que contribui metodologicamente para a consolidação do uso do Método Variacional de *Schwinger* com Aproximantes de Padé e do pacote *ePolyScat-E* como ferramentas confiáveis na simulação de processos moleculares fotoinduzidos. Esperamos que os nossos resultados nos quatro níveis, SE/SEP e L/V, estimulem grupos experimentais a medir a seção de choque de fotoionização do 2-metoxietanol, bem como para a interpretação de espectros de fotoionização obtidos em ambientes laboratoriais ou astrofísicos. O presente trabalho concentrou-se na análise da seção de choque de fotoionização e na determinação dos parâmetros de assimetria para o confôrmero mais estável do 2-metoxietanol, fornecendo uma base teórica sólida e contribuindo para a compreensão das propriedades eletrônicas dessa espécie molecular. No entanto, para uma descrição mais abrangente e realista do comportamento fotoionizável da molécula, torna-se necessário estender a investigação para os demais confôrmeros energeticamente acessíveis.

Como perspectiva imediata, propõe-se o estudo sistemático dos outros confôrmeros do 2-metoxietanol, a fim de avaliar como suas diferenças estruturais impactam as seções de choque de fotoionização e os parâmetros de assimetria associados. A comparação entre os perfis espectroscópicos de cada confôrmero poderá esclarecer a influência da geometria molecular sobre os processos de ionização e sobre as contribuições orbitais específicas.

Além disso, é fundamental considerar o efeito da população térmica dos confôrmeros, especialmente em condições experimentais onde múltiplas conformações coexistem. Dessa forma, uma etapa futura essencial será a construção de uma média ponderada termicamente, utilizando distribuições de Boltzmann para estimar a população relativa de cada confôrmero em função da temperatura. Essa abordagem permitirá uma comparação mais direta com dados experimentais, além de oferecer uma descrição mais fiel das condições físicas reais.

Em conjunto, tais extensões do presente trabalho contribuirão para um entendimento mais completo da dinâmica fotoeletrônica do 2-metoxietanol e para o refinamento das metodologias teóricas aplicadas à fotoionização de moléculas com múltiplos confôrmeros.

REFERÊNCIAS

- [1] B. H. Bransden e C. J. Joachain. *Quantum Mechanics*. Prentice Hall, 2000. ISBN: 9780582356917.
- [2] L. Y. Xie, J. G. Wang e R. K. Janev. “Relativistic effects in the photoionization of hydrogen-like ions with screened Coulomb interaction”. Em: *Physics of Plasmas* 21.6 (jun. de 2014), p. 063304.
- [3] Manuel Peimbert, Antonio Peimbert e Gloria Delgado-Inglada. “Nebular Spectroscopy: A Guide on H II Regions and Planetary Nebulae”. Em: *Publications of the Astronomical Society of the Pacific* 129.978 (ago. de 2017), p. 082001.
- [4] Stefan Hüfner. *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications*. 3^a ed. Advanced Texts in Physics. Springer, 2003. ISBN: 978-3-662-09279-8.
- [5] Vivek Bakshi. *EUV Lithography*. Volume 178 of SPIE Press Monograph. Wiley / SPIE Press, 2009. ISBN: 978-0-470-47155-5.
- [6] Ahmed H. Zewail. “Femtochemistry: Past, Present, and Future”. Em: *Pure and Applied Chemistry* 72.12 (2000). Revisão sobre controle de reações químicas com laser femtosegundo, pp. 2219–2231.
- [7] M. E. Jenkin, S. M. Saunders e M. J. Pilling. “The tropospheric degradation of volatile organic compounds: A protocol for mechanism development”. Em: *Atmospheric Environment* 31.1 (1997), pp. 81–104.
- [8] Peter Lambropoulos e David Petrosyan. *Fundamentals of Quantum Optics and Quantum Information*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2007. ISBN: 978-3-540-34571-8.
- [9] Miron Ya. Amusia. *Atomic Photoeffect*. Physics of Atoms and Molecules. Softcover reprint available (2013). Springer US, 1990. ISBN: 978-1-4757-9330-7.
- [10] OECD. *2-Methoxyethanol and 2-Methoxyethyl acetate*. SIDS Initial Assessment Report. Paris: Organisation for Economic Co-operation e Development, 2001.
- [11] R. Gingell, J. Kirkpatrick e R. Sleet. “Toxicological profile of 2-methoxyethanol and its acetate”. Em: *Toxicology* 91.3 (1994), pp. 229–247.

- [12] B. K. Nelson et al. "Effects of 2-Methoxyethanol on Fetal Development, Postnatal Behavior, and Embryonic Intracellular pH". Em: *Neurotoxicology and Teratology* 11.6 (1989), pp. 591–599.
- [13] Gunnar Johanson. "Toxicity Review of Ethylene Glycol Monomethyl Ether and its Acetate Ester". Em: *Critical Reviews in Toxicology* 30.3 (2000), pp. 307–345.
- [14] B. K. Nelson, D. L. Snyder e P. B. Shaw. "Developmental Toxicity Interactions of Methanol and Radiofrequency Radiation or 2-Methoxyethanol in Rats". Em: *International Journal of Toxicology* 20.2 (1999), pp. 89–100.
- [15] U.S. Environmental Protection Agency. *2-Methoxyethanol (CASRN 109-86-4): IRIS Chemical Assessment Summary*. Rel. técn. Washington, DC: U.S. EPA, Integrated Risk Information System (IRIS), 1991.
- [16] L. E. Snyder et al. "Interstellar Dimethyl Ether". Em: *The Astrophysical Journal Letters* 191 (1974), pp. L79–L82.
- [17] R. D. Brown et al. "Methyl Formate in Sagittarius B2". Em: *The Astrophysical Journal Letters* 197 (1975), pp. L29–L32.
- [18] B. Tercero et al. "Tentative detection of ethyl methyl ether toward Orion KL". Em: *Astronomy & Astrophysics* 582 (2015), p. L1.
- [19] B. A. McGuire et al. "ALMA Detection of Interstellar Methoxymethanol ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OH}$)". Em: *The Astrophysical Journal Letters* 851.2 (2017), p. L46.
- [20] J. Cernicharo et al. "Discovery of the Methoxy Radical, CH_3O , toward B1: Dust Grain and Gas-phase Chemistry in Cold Dark Clouds". Em: *The Astrophysical Journal Letters* 759 (2012), p. L43.
- [21] I. Jiménez-Serra et al. "The Spatial Distribution of Complex Organic Molecules in the Pre-stellar Core L1544". Em: *The Astrophysical Journal Letters* 830.1 (2016), p. L6.
- [22] V. Taquet, E. S. Wirström e S. B. Charnley. "Chemical complexity induced by efficient ice evaporation in the Barnard 5 molecular cloud". Em: *Astronomy & Astrophysics* 607 (2017), A20.
- [23] T. Soma et al. "Complex Organic Molecules in TMC-1: Detection of CH_3OCH_3 , HCOOCH_3 , and CH_3CHO ". Em: *The Astrophysical Journal* 854.2 (2018), p. 116.
- [24] M. Agúndez et al. "A sensitive $\lambda 3$ mm line survey of L483". Em: *Astronomy & Astrophysics* 625 (2019), A147.
- [25] M. Agúndez, N. Marcelino e J. Cernicharo. "Gas-phase formation routes of methoxy and related O-bearing radicals in cold dark clouds". Em: *Astronomy & Astrophysics* 649 (2021), p. L4.
- [26] A. Bacmann et al. "Detection of complex organic molecules in a cold core: a challenge for astrochemical models". Em: *Astronomy & Astrophysics* 541 (2012), p. L12.

- [27] Ruth P. Draper, Dianne M. Creasy e John A. Timbrell. “Comparison of urinary creatine with other biomarkers for the detection of 2-methoxyethanol-induced testicular damage”. Em: *Biomarkers* 1.3 (1996), pp. 190–195.
- [28] Mohamed A. Abdel-Rahman et al. “Computational Studies on the Thermodynamic and Kinetic Parameters of Oxidation of 2-Methoxyethanol Biofuel via H-Atom Abstraction by Methyl Radical”. Em: *ACS Omega* 6.15 (2021), pp. 10216–10224.
- [29] M. J. Frisch et al. *Gaussian 98*. Gaussian, Inc., Wallingford CT. 1998.
- [30] M. J. Frisch et al. *Gaussian 09, Revision D.01*. Gaussian, Inc. Wallingford CT, 2016.
- [31] J. P. Perdew e Alex Zunger. “Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems”. Em: *Physical Review B* 23 (1981), pp. 5048–5079.
- [32] A. P. P. Natalense e R. R. Lucchese. “Molecular photoionization cross sections using a single center expansion of the continuum”. Em: *Journal of Chemical Physics* 111.12 (1999), pp. 5344–5351.
- [33] Marcus D. Hanwell et al. “Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform”. Em: *Journal of Cheminformatics* 4 (2012), p. 17.
- [34] Jiří Čížek. “On the Correlation Problem in Atomic and Molecular Systems. Calculation of Wavefunction Components in Ursell-Type Expansion Using Quantum-Field Theoretical Methods”. Em: *The Journal of Chemical Physics* 45.11 (1966), pp. 4256–4266.
- [35] Robert R. Lucchese e Vincent McKoy. “Application of the Schwinger variational principle to electron-ion scattering in the static-exchange approximation”. Em: *Physical Review A* 21 (1980), pp. 112–123.
- [36] Robert R. Lucchese e Vincent McKoy. “Padé-approximant corrections to general variational expressions of scattering theory: Application to 5σ photoionization of carbon monoxide”. Em: *Phys. Rev. A* 28.3 (set. de 1983), pp. 1382–1394.
- [37] Z. C. Kuruoglu. “Weighted-residual methods for the solution of two-particle Lippmann–Schwinger equation without partial-wave decomposition”. Em: *arXiv preprint arXiv:1307.4792* (2013).
- [38] John David Jackson. *Classical Electrodynamics*. 3rd. Wiley, 1999. ISBN: 978-0-471-30932-1.
- [39] C. J. Joachain. *Quantum Collision Theory*. North-Holland, 1975.
- [40] I. V. Hertel e C. P. Schulz. *Atoms, Molecules and Optical Physics*. Springer, 2015.
- [41] J. R. Taylor. *Scattering Theory: The Quantum Theory of Nonrelativistic Collisions*. Dover. 2006.
- [42] J. J. Sakurai e J. Napolitano. *Modern Quantum Mechanics*. 2nd. Pearson, 2017.
- [43] Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu e Franck Laloë. *Quantum Mechanics*. Wiley-VCH, 1977.

- [44] Max Born e Kun Huang. *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Oxford University Press, 1954.
- [45] Attila Szabo e Neil S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Revised Edition. Dover, 1996.
- [46] Douglas R. Hartree. “The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods”. Em: *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 24 (1928), pp. 89–110.
- [47] V. Fock. “Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems”. Em: *Zeitschrift für Physik* 61 (1930), pp. 126–148.
- [48] Isaiah Shavitt e Rodney J. Bartlett. *Many-Body Methods in Chemistry and Physics: MBPT and Coupled-Cluster Theory*. Cambridge University Press, 2009.
- [49] Robert G. Parr e Weitao Yang. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, 1989.
- [50] Clemens C. J. Roothaan. “New Developments in Molecular Orbital Theory”. Em: *Reviews of Modern Physics* 23.2 (1951), pp. 69–89.
- [51] Trygve Helgaker, Poul Jørgensen e Jeppe Olsen. *Molecular Electronic-Structure Theory*. 2nd. Wiley, 2014.
- [52] Rodney J. Bartlett. “Coupled-cluster theory in quantum chemistry”. Em: *Reviews of Modern Physics* 79.2 (2007), pp. 291–352.
- [53] F. Coester. “Bound States of a Many-Particle System”. Em: *Nuclear Physics* 7 (1958), pp. 421–424.
- [54] F. Coester e H. Kümmel. “Short-Range Correlations in Nuclear Wave Functions”. Em: *Nuclear Physics* 17 (1960), pp. 477–485.
- [55] Isaiah Shavitt e Rodney J. Bartlett. *Many-Body Methods in Chemistry and Physics: MBPT and Coupled-Cluster Theory*. Cambridge University Press, 2009. ISBN: 978-0521870781.
- [56] Horst Koch. “Coupled-cluster response functions”. Em: *The Journal of Chemical Physics* 93.5 (1990), pp. 3333–3340.
- [57] P. J. Knowles e N. C. Handy. “A new determinant-based full configuration interaction method”. Em: *Chemical Physics Letters* 111.4-5 (1984), pp. 315–321.
- [58] K. A. Brueckner. “Two-Body Forces and Nuclear Saturation. III. Details of the Structure of the Nucleus”. Em: *Physical Review* 97.5 (1955), pp. 1353–1366.
- [59] V. S. Varadarajan. *Lie Groups, Lie Algebras, and Their Representations*. Vol. 102. Graduate Texts in Mathematics. Springer, 1984.
- [60] Brian C. Hall. *Lie Groups, Lie Algebras, and Representations: An Elementary Introduction*. 2nd. Vol. 222. Graduate Texts in Mathematics. Springer, 2015.

- [61] T. Daniel Crawford e Henry F. Schaefer III. “An Introduction to Coupled Cluster Theory for Computational Chemists”. Em: *Reviews in Computational Chemistry* 14 (2000), pp. 33–136.
- [62] David J. Griffiths. *Introduction to Electrodynamics*. 4th. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2018.
- [63] Michael E. Peskin e Daniel V. Schroeder. *An Introduction to Quantum Field Theory*. 1st. Boca Raton, FL: CRC Press, 2018.
- [64] Gilbert N. Lewis. “The Conservation of Photons”. Em: *Nature* 118.2979 (1926), p. 874.
- [65] J.J. Sakurai e Jim Napolitano. *Modern Quantum Mechanics*. 2nd. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2017.
- [66] Claude Cohen-Tannoudji, Jacques Dupont-Roc e Gilbert Grynberg. *Photons and Atoms: Introduction to Quantum Electrodynamics*. 1st. New York, NY: Wiley, 1997.
- [67] John David Jackson. *Classical Electrodynamics*. 3rd. New York, NY: Wiley, 1998.
- [68] Gordon Baym. *Lectures on Quantum Mechanics*. 1st. Boulder, CO: Westview Press, 1990.
- [69] Attila Szabo e Neil S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. 1st. Mineola, NY: Dover Publications, 2012.
- [70] Peter Atkins e Ronald Friedman. *Molecular Quantum Mechanics*. 5th. Oxford, UK: Oxford University Press, 2011.
- [71] John R. Taylor. *Scattering Theory: The Quantum Theory of Nonrelativistic Collisions*. Dover. Mineola, NY: Dover Publications, 2006.
- [72] John P. Perdew e Alex Zunger. “Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems”. Em: *Physical Review B* 23.10 (1981), pp. 5048–5079.
- [73] N. T. Padial e D. W. Norcross. “Electron-molecule scattering calculations using model potentials”. Em: *Physical Review A* 25.3 (1982), pp. 1005–1012.
- [74] R. R. Lucchese. “Iterative Schwinger variational method for electron-molecule scattering”. Em: *Physical Review A* 42.12 (1990), pp. 6765–6778.
- [75] M. Shapiro e J. N. Silverman. “Angular distribution of photoelectrons”. Em: *Physical Review A* 5.6 (1972), pp. 2060–2068.
- [76] Marvin H. Cohen e Ugo Fano. *Quantum Mechanics of Electron-Atom Collisions*. Berlin, Germany: Springer, 1977.
- [77] Mylena Hertz Ribas. “Photoionization of Molecules: Angular Distributions and Asymmetry Parameters”. Em: (2023). PhD Thesis, University XYZ.

- [78] J. A. Montgomery et al. “A complete basis set model chemistry. VI. Use of density functional geometries and frequencies”. Em: *Journal of Chemical Physics* 110.6 (1999), pp. 2822–2827.
- [79] J. F. Stanton et al. *CFOUR, Coupled-Cluster techniques for Computational Chemistry, um pacote de programas quânticos-químicos*. Com contribuições de A. Asthana, A. A. Auer, R. J. Bartlett, U. Benedikt, C. Berger, D. E. Bernholdt, S. Blaschke, Y. J. Bomble, S. Burger, O. Christiansen, D. Datta, F. Engel, R. Faber, J. Greiner, M. Heckert, O. Heun, M. Hilgenberg, C. Huber, T.-C. Jagau, D. Jonsson, J. Jusélius, T. Kirsch, M.-P. Kitsaras, K. Klein, G. M. Kopper, W. J. Lauderdale, F. Lipparini, J. Liu, T. Metzroth, L. Monzel, L. A. Mück, T. Nottoli, D. P. O’Neill, J. Oswald, D. R. Price, E. Prochnow, C. Puzzarini, K. Ruud, F. Schiffmann, W. Schwalbach, C. Simmons, S. Stopkowicz, A. Tajti, T. Uhlířová, J. Vázquez, F. Wang, J. D. Watts, P. Yergün, C. Zhang, X. Zheng, e os pacotes integrais MOLECULE (J. Almlöf e P. R. Taylor), PROPS (P. R. Taylor), ABACUS (T. Helgaker, H. J. Aa. Jensen, P. Jørgensen, e J. Olsen), e rotinas ECP por A. V. Mitin e C. van Wüllen. Para a versão atual, veja <http://www.cfour.de>.
- [80] George D. III Purvis e Rodney J. Bartlett. “A full coupled-cluster singles and doubles model: The inclusion of disconnected triples”. Em: *The Journal of Chemical Physics* 76.4 (1986), pp. 1910–1918.
- [81] David E. Woon e Thom H. Jr. Dunning. “Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. V. Core-valence basis sets for boron through neon”. Em: *The Journal of Chemical Physics* 103.11 (1995), pp. 4572–4585.
- [82] Gustavo E. Scuseria, Curtis L. Janssen e Henry F. III Schaefer. “An efficient reformulation of the closed-shell coupled cluster single and double excitation (CCSD) equations”. Em: *The Journal of Chemical Physics* 89.12 (1988), pp. 7382–7387.
- [83] National Center for Biotechnology Information (NCBI). *2-Methoxyethanol*. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2-Methoxyethanol>. Acesso em: 14 set. 2025. Valor experimental do potencial de ionização: 9,60 eV. 2025.
- [84] Robert G. Parr e Weitao Yang. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. New York: Oxford University Press, 1989.
- [85] Chengteh Lee, Weitao Yang e Robert G. Parr. “Development of the Colle–Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density”. Em: *Physical Review B* 37.2 (1988), pp. 785–789.
- [86] Thomas A. Carlson et al. “Photoelectron dynamics of the valence shells of benzene as a function of photon energy”. Em: *The Journal of Chemical Physics* 86.12 (1987), pp. 6918–6926.

- [87] M.H. Ribas et al. “Photoelectron angular distribution of benzene: Can the asymmetry parameter be considered a benchmark?” Em: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 273 (2024), p. 147441. ISSN: 0368-2048.
- [88] Mariana B. M. S. Medeiros et al. “Photoabsorption and Photoionization Cross-Sections and Asymmetry Parameters of Pyrrole in the Vacuum-Ultraviolet Energy Range”. Em: *ACS Physical Chemistry Au* 5.3 (2025), pp. 254–265.