



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

JHENIFER MARTINS HUMMEL FOFANO

ESTUDO TEÓRICO DA FOTOIONIZAÇÃO DE ISÔMEROS DE C_2H_4O

CURITIBA

2023

JHENIFER MARTINS HUMMEL FOFANO

ESTUDO TEÓRICO DA FOTOIONIZAÇÃO DE ISÔMEROS DE C_2H_4O

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 Mestra em Física.

Orientador: Prof. Dr. Milton Massumi Fujimoto

CURITIBA

2023

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

Fofano, Jhenifer Martins Hummel
Estudo teórico da fotoionização de isômeros de C₂H₄O / Jhenifer Martins
Hummel Fofano. – Curitiba, 2023.
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. Óxido de etileno. 2. Fotoionização. 3. Isômeros (Física nuclear). 4.
Álcool vinílico. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-
Graduação em Física. III. Fujimoto, Milton Massumi. IV. Título.

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894

ATA Nº04

ATA DE SESSÃO PÚBLICA DE DEFESA DE MESTRADO PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRA EM FÍSICA

No dia vinte e quatro de fevereiro de dois mil e vinte e três às 14:00 horas, na sala Teams, Vídeo Conferência, foram instaladas as atividades pertinentes ao rito de defesa de dissertação da mestrand **JHENIFER MARTINS HUMMEL FOFANO**, intitulada: **"ESTUDO TEÓRICO DA FOTOIONIZAÇÃO DE ISÔMEROS DE C₂H₄O"**, sob orientação do Prof. Dr. MILTON MASSUMI FUJIMOTO. A Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação FÍSICA da Universidade Federal do Paraná, foi constituída pelos seguintes Membros: MILTON MASSUMI FUJIMOTO (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ), MARLUS KOEHLER (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ), GABRIEL LUIZ CRUZ DE SOUZA (UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO). A presidência iniciou os ritos definidos pelo Colegiado do Programa e, após exarados os pareceres dos membros do comitê examinador e da respectiva contra argumentação, ocorreu a leitura do parecer final da banca examinadora, que decidiu pela APROVAÇÃO. Este resultado deverá ser homologado pelo Colegiado do programa, mediante o atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca dentro dos prazos regimentais definidos pelo programa. A outorga de título de mestra está condicionada ao atendimento de todos os requisitos e prazos determinados no regimento do Programa de Pós-Graduação. Nada mais havendo a tratar a presidência deu por encerrada a sessão, da qual eu, MILTON MASSUMI FUJIMOTO, lavei a presente ata, que vai assinada por mim e pelos demais membros da Comissão Examinadora.

CURITIBA, 24 de Fevereiro de 2023.

Assinatura Eletrônica

24/02/2023 17:52:43.0

MILTON MASSUMI FUJIMOTO
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

01/03/2023 11:33:58.0

MARLUS KOEHLER
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

25/02/2023 17:09:47.0

GABRIEL LUIZ CRUZ DE SOUZA
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO)

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 **JHENIFER MARTINS HUMMEL FOFANO** intitulada: "**ESTUDO TEÓRICO DA FOTOIONIZAÇÃO DE ISÔMEROS DE C₂H₄O**", sob orientação do Prof. Dr. MILTON MASSUMI FUJIMOTO, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestra 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, 24 de Fevereiro de 2023.

Assinatura Eletrônica

24/02/2023 17:52:43.0

MILTON MASSUMI FUJIMOTO

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

01/03/2023 11:33:58.0

MARLUS KOEHLER

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

25/02/2023 17:09:47.0

GABRIEL LUIZ CRUZ DE SOUZA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO)

Ao meu querido filho Henrique.

Agradecimentos

- Agradeço imensamente ao meu marido Luiz Guilherme e aos meus filhos Henrique e Maria Luiza. Sem o apoio e amor deles diariamente seria inviável fazer todo esse trabalho - e qualquer outra coisa. Meu marido que, com todo seu amor, carinho e cumplicidade me faz cada dia mais feliz. Meu querido Henrique que é nada mais, nada menos que a luz de todos os meus dias. Minha querida Maria, apesar de ainda não ter nascido, nesta reta final tem sido muito gostoso sentir você comigo, escrevendo cada pedacinho dessa dissertação.
- Agradeço aos meus sogros mais queridos Sócrates e Adriane e à minha querida cunhada Maria Gabriela. Sem a ajuda ímpar de todos vocês teria sido impossível chegar até aqui. Vocês tem um papel fundamental nos nossos dias e em nossas vidas. Obrigada por serem uma família tão querida e que agrega tanto para todos nós.
- Agradeço aos meus pais, Danielle e Atílio por terem me ensinado desde cedo de que tudo poderia ser "retirado de mim, menos o que tenho na minha cabeça". Ouvir isso desde criança me fez ter uma paixão pelos estudos, querer aprender sempre mais e a me desafiar.
- Agradeço aos meus avós. O amor deles sempre foi muito importante na minha vida.
- Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Milton Massumi Fujimoto, por toda paciência, disponibilidade, compreensão e por todos os esclarecimentos dados ao longo da iniciação científica e do mestrado.
- Agradeço aos membros das bancas de pré-defesa e defesa de dissertação: Prof. Dr. Celso de Araújo Duarte, Prof. Dr. Márcio Henrique Franco Bettega, Prof. Dr. Marlus Kohler e Prof. Dr. Gabriel Luiz Cruz de Souza. Suas observações enriqueceram meus conhecimentos e melhoraram muito o meu trabalho!
- Agradeço ao Prof. Dr. Felix Sharipov que foi meu orientador de iniciação científica e no início do mestrado. Sou extremamente grata por toda evolução que tive ao longo do tempo que trabalhamos juntos.
- Agradeço à Caroline Bassil Heimovski e ao Raphael Victor Gatto Costa. A amizade é uma relação de afinidade, reciprocidade, ajuda mútua, respeito e confiança que tenho muita sorte de ter com vocês.

- Agradeço à Mylena Hertz Ribas e ao Luiz Vitorino dos Santos Dalagnol, que sempre se colocaram disponíveis à todas as minhas dúvidas e questionamentos.
- Agradeço ao Prof. Dr. Carlos Alberto Martins de Carvalho pelo suporte computacional no Laboratório de Física Teórica Computacional do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná (LFTC-DFIS-UFPR), e no Laboratório Central de Processamento de Alto Desempenho da Universidade Federal do Paraná (LCPAD-UFPR).
- Agradeço ao Centro Nacional de Supercomputação da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (CESUP/UFRGS) pelo suporte computacional.
- Agradecimento especial a todos os professores que passaram pela minha vida acadêmica e por terem compartilhado todo seu conhecimento comigo. Se hoje sou bacharela e mestra em física, foi graças ao tempo e dedicação de cada um de vocês.
- Agradeço à Agência Brasileira de Inovação Financiadora de Estudos e Projetos (ABI-Finep) através dos projetos do Fundo Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico de Infraestrutura da Universidade Federal do Paraná (CT-INFRA/UFPR).
- À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte financeiro.

RESUMO

Este trabalho é o estudo teórico da fotoionização de moléculas de óxido de etileno e álcool vinílico (C_2H_4O) na faixa do ultravioleta. Para os cálculos da fotoionização foi empregado o Método Variacional Iterativo de Schwinger (MVIS) nas aproximações estático-troca (SE) e estático-troca-polarização (SEP). A descrição detalhada da molécula foi obtida através da aproximação de Hartree-Fock com o conjunto de bases aug-cc-pVTZ do Gaussian 03 e 09. O objetivo principal desta dissertação consiste em estudar teoricamente as seções de choque de fotoionização e analisar o comportamento do parâmetro de assimetria β . A seção de choque está associada à probabilidade de se ejetar um elétron de determinado orbital molecular e tem dimensão de área (Mb)¹, enquanto o parâmetro de assimetria está vinculado à distribuição angular do elétron ejetado para o contínuo e é adimensional. Os cálculos das seções de choque de fotoionização e dos parâmetros de assimetria foram obtidos através do pacote computacional *ePolyScat-E*. Para o uso deste pacote, é necessário definir parâmetros ótimos para os cálculos, os quais foram escolhidos através de testes de convergência, a fim de diminuir o tempo computacional, mantendo a precisão dos resultados. Foi calculada a seção de choque de fotoionização de cada orbital molecular nas aproximações SE e SEP, para cada simetria permitida do contínuo. As seções de choque foram obtidas através da soma das contribuições individuais e comparadas entre si e entre o isômero mais conhecido destas moléculas: o acetaldeído. O máximo da seção de choque somada se situa, aproximadamente, na energia de 17,55 eV para o óxido de etileno no nível SE e em 17,5 eV no SEP. Para o álcool vinílico, o pico está em torno de 18 eV quando são desconsiderados os efeitos de polarização e em torno de 16 eV quando considerados. Os parâmetros de assimetria foram obtidos para ambas as moléculas, a fim de analisar os resultados obtidos para as seções de choque tanto na aproximação SE quanto na SEP.

Palavras-chave: Óxido de etileno, álcool vinílico, Método Variacional Iterativo de Schwinger, *ePolyScat-E*, fotoionização.

¹1 Mb=10⁻²² m²

ABSTRACT

This work is a theoretical study of photoionization of ethylene oxide and vinyl alcohol (C_2H_4O) in the UV energy range. For photoionization calculations were used the Iterative Schwinger Variational Method (ISVM) in the static-exchange (SE) and static-exchange plus polarization (SEP) approaches. The detailed description of the molecule was obtained with Hartree-Fock approximation, with aug-cc-pVTZ basis set on Gaussian 03 and 09. The main objective of this dissertation is to theoretically study photoionization cross sections and to analyze the behavior of the asymmetry parameter β . The cross section is associated with the probability of ejecting an electron from a given molecular orbital in area dimension (Mb)², while the asymmetry parameter is linked to the angular distribution of the electron ejected into the continuum and is dimensionless. The calculations of the photoionization cross sections and asymmetry parameters were obtained through the *ePolyScat-E* computational package. For the use of this package, it is necessary to define optimal parameters for the calculations, which were chosen through convergence tests, in order to decrease the computational time, maintaining the accuracy of the results. The photoionization cross section of each molecular orbital was calculated in the SE and SEP levels for each continuum symmetry for each molecular orbital. The total cross sections were obtained through the sum of individual contributions and compared to each other and among the most well-known isomer of these molecules: the acetaldehyde. The maximum of the summed cross section is about 17.55 eV for ethylene oxide in the static-exchange and 17.50 eV in static-exchange-polarization approach. For vinyl alcohol, the peak is around 18 eV when polarization effects are disregarded and around 16 eV when considered. The asymmetry parameters were obtained for both molecules in order to analyze the results obtained for the cross sections in both approximations.

Key-words: Ethylene oxide, vinyl alcohol, Schwinger Variational Iterative Method, *ePolyScat-E*, photoionization.

²1 Mb=10⁻²² m²

Lista de Figuras

1.1	(A) Estrutura do Óxido de etileno. (B) Estrutura do Álcool Vinílico.	3
2.1	Figura esquemática de um processo de colisão.	8
3.1	Etapas para obtenção dos parâmetros necessários para o <i>input</i>	27
4.1	Estrutura do Óxido de etileno.	35
4.2	Comparação entre as seções de choque de fotoionização calculadas com as polarizabilidades calculadas $\alpha = 229,89u.a.$ e $\alpha = 24,09u.a.$ do estado fundamental do orbital $3a_1$ por simetria (a_1, b_1, b_2 e SOMA) do contínuo, na aproximação de comprimento de dipolo (L).	38
4.3	Seção de choque de fotoionização na aproximação estático-troca para o óxido de etileno nas aproximações de comprimento de dipolo (L) e velocidade de dipolo (V) da soma dos 9 orbitais de valência ($3a_1 + 4a_1 + 2b_1 + 1b_2 + 5a_1 + 3b_1 + 1a_2 + 6a_1 + 2b_2$).	39
4.4	Seções de choque de fotoionização na aproximação estático-troca para o óxido de etileno na aproximação de velocidade de dipolo (L) dos orbitais $2b_2$ a $3a_1$ de valência para as simetrias permitidas por dipolo e somadas para um dado orbital.	40
4.5	Seção de choque de fotoionização na aproximação estático-troca-polarização (SEP) para o óxido de etileno nas aproximações de comprimento de dipolo (L) e velocidade de dipolo (V) da soma dos 9 orbitais de valência, considerando os efeitos de polarização.	42
4.6	Seções de choque de fotoionização no nível SEP para o óxido de etileno na aproximação de velocidade de dipolo (L) dos 9 orbitais de valência para as simetrias permitidas por dipolo e somadas para um dado orbital.	43
4.7	Seção de choque de fotoionização teórica nos níveis SE e SEP para o óxido de etileno nas aproximações de comprimento de dipolo (L) da soma dos 9 orbitais de valência.	44
4.8	Seções de choque nos níveis SE e SEP na aproximação de comprimento de dipolo (L) dos 9 orbitais de valência para a simetria somada do contínuo da molécula óxido de etileno.	45

4.9	Parâmetros de assimetria calculados no nível SE na aproximação de comprimento de dipolo (L) para cada simetria do contínuo permitida por dipolo e o valor médio para os 9 orbitais de valência do óxido de etileno.	47
4.10	Parâmetros de assimetria calculados no nível SEP na aproximação de comprimento de dipolo (L) para os dois orbitais mais externos de valência do óxido de etileno.	48
4.11	Parâmetros de assimetria calculados no nível SEP na aproximação de comprimento de dipolo (L) para os orbitais $1a_2$ a $3a_1$ de valência do óxido de etileno.	49
4.12	Parâmetros de assimetria nos níveis SE e SEP na aproximação de comprimento de dipolo (L) dos 9 orbitais de valência do óxido de etileno.	50
4.13	Comparação entre os gráficos da seção de choque de fotoionização e do parâmetro de assimetria do orbital de simetria $1a_2$ do óxido de etileno na aproximação de comprimento de dipolo.	51
4.14	Estrutura do Álcool vinílico.	52
4.15	Seção de choque de fotoionização no nível SE para o álcool vinílico nas aproximações de comprimento de dipolo (L) e velocidade de dipolo (V) da soma dos 9 orbitais de valência.	54
4.16	Seções de choque de fotoionização no nível SE na aproximação de comprimento de dipolo (L) para cada orbital de valência para as simetrias a' , a'' e somada ($a' + a''$) do contínuo do álcool vinílico.	55
4.17	Seção de choque de fotoionização no nível SEP para o álcool vinílico nas aproximações de comprimento de dipolo (L) e velocidade de dipolo (V) da soma dos 9 orbitais de valência.	56
4.18	Seções de choque de fotoionização no nível SEP na aproximação de comprimento de dipolo (L) para cada orbital de valência para as simetrias a' , a'' e somada ($a' + a''$) do contínuo do álcool vinílico.	57
4.19	Seção de choque de fotoionização teórica nos níveis SE e SEP para o álcool vinílico nas aproximações de comprimento de dipolo (L) da soma dos 9 orbitais de valência.	59
4.20	Seções de choque nos níveis SE e SEP na aproximação de comprimento de dipolo (L) dos 9 orbitais de valência do álcool vinílico para a soma das simetrias ($a' + a''$) do contínuo.	60
4.21	Parâmetros de assimetria calculados no nível SE na aproximação de comprimento de dipolo (L) para cada simetria do contínuo permitida por dipolo e o valor médio para os orbitais $2a''$ a $7a'$ de valência do álcool vinílico.	61
4.22	Parâmetros de assimetria calculados no nível SE na aproximação de comprimento de dipolo (L) para cada simetria do contínuo permitida por dipolo e o valor médio para os orbitais $6a'$ a $4a'$ de valência do álcool vinílico.	62

4.23	Parâmetros de assimetria calculados no nível SEP na aproximação de comprimento de dipolo (L) para cada simetria do contínuo permitida por dipolo e o valor médio para os dois orbitais de valência mais externos do álcool vinílico.	62
4.24	Parâmetros de assimetria calculados no nível SEP na aproximação de comprimento de dipolo (L) para cada simetria do contínuo permitida por dipolo e o valor médio para os orbitais $1a''$ a $4a'$ de valência do álcool vinílico.	63
4.25	Comparação entre os parâmetros de assimetria calculados nos níveis SE e SEP na aproximação de comprimento de dipolo (L) para cada simetria do contínuo permitida por dipolo e o valor médio para os orbitais $2a''$ a $7a'$ de valência do álcool vinílico.	64
4.26	Comparação entre os parâmetros de assimetria calculados nos níveis SE e SEP na aproximação de comprimento de dipolo (L) para cada simetria do contínuo permitida por dipolo e o valor médio para os orbitais $6a'$ a $4a'$ de valência do álcool vinílico.	65
4.27	Comparação entre os gráficos da seção de choque de fotoionização e do parâmetro de assimetria do orbital de simetria $10a'$ do álcool vinílico na aproximação de comprimento de dipolo.	65
5.1	Estrutura do Acetaldeído.	67
5.2	Seção de choque de fotoionização no nível SEP para o álcool vinílico, óxido de etileno e acetaldeído na aproximação de comprimento de dipolo (L) da soma dos 9 orbitais de valência para o óxido de etileno e álcool vinílico, e dos 6 de valência do acetaldeído.	68
5.3	Gráfico ilustrativo do valor dos potenciais de ionização de cada orbital molecular para cada molécula.	70
5.4	Ilustração dos orbitais moleculares do acetaldeído.	71

Lista de Tabelas

3.1	Testes variando L_{max} , mantendo L_{maxA} , L_{maxK} e R_{max} constantes.	31
3.2	Testes variando L_{maxK} , mantendo L_{max} , L_{maxA} e R_{max} constantes.	32
3.3	Testes variando R_{max} , mantendo L_{max} , L_{maxA} e L_{maxK} constantes.	32
3.4	Valores dos parâmetros otimizados para o óxido de etileno.	33
3.5	Testes variando L_{max} , mantendo L_{maxA} , L_{maxK} e R_{max} constantes.	33
3.6	Testes variando L_{max} e L_{maxA} , mantendo L_{maxK} e R_{max} constantes.	34
3.7	Valores dos parâmetros utilizados para o álcool vinílico.	34
4.1	Energia total da molécula de óxido de etileno.	36
4.2	Potenciais de Ionização utilizados para o óxido de etileno. Os valores em negrito foram utilizados neste trabalho.	36
4.3	Polarizabilidades (u.a.) obtidas para cada estado iônico do óxido de etileno correspondente ao orbital do qual o elétron é ejetado.	37
4.4	Polarizabilidades (u.a.) obtidas para o orbital $3a_1$ para o Óxido de etileno.	37
4.5	Contribuição de cada orbital para o pico na seção de choque na energia de 17,55 eV.	41
4.6	Contribuição de cada orbital para o pico na seção de choque na energia de 17,5 eV.	42
4.7	Comparação das seções de choque nas aproximações SE e SEP para todos os orbitais.	44
4.8	Posição dos picos da seção de choque de fotoionização nos níveis SE e SEP na aproximação de comprimento de dipolo (L) para a molécula óxido de etileno.	46
4.9	Potenciais de Ionização utilizados para o Álcool vinílico.	53
4.10	Polarizabilidades (u.a.) obtidas para cada estado iônico do álcool vinílico correspondente ao orbital do qual o elétron é ejetado.	53
4.11	Contribuição de cada orbital molecular do álcool vinílico para a seção de choque na aproximação SE na energia de 18 eV para 7 orbitais de valência.	56
4.12	Contribuição de cada orbital molecular do álcool vinílico para a seção de choque na aproximação SEP na energia de 16 eV para 6 orbitais de valência.	58
4.13	Comparação das seções de choque nas aproximações SE e SEP para todos os orbitais.	58

4.14	Posição dos picos da seção de choque de fotoionização nos níveis SE e SEP na aproximação de comprimento de dipolo (L) para a molécula álcool vinílico. . . .	59
5.1	Isômeros de C_2H_4O e seus grupos pontuais.	68
5.2	Energia total dos isômeros de C_2H_4O , em hartree.	68
5.3	Valor máximo da seção de choque e respectiva energia, para cada isômero de C_2H_4O	69
5.4	Comparação entre os Potenciais de Ionização (eV) de acordo com a ordem de energia dos orbitais em cada molécula.	69
A.1	Tabela do sistema de unidades atômicas.	79
B.1	Tabela de caracteres para o grupo C_S [46].	80
B.2	Tabela de multiplicação do grupo C_S [46].	80
C.1	Tabela de multiplicação do grupo C_{2v} [46].	81
C.2	Tabela de multiplicação do grupo C_{2v} [48].	81

SUMÁRIO

1	Introdução	1
2	Fundamentação Teórica	4
2.1	Aspectos conceituais da interação da radiação com a matéria	4
2.1.1	Fotoabsorção	4
2.1.2	Fotoionização	5
2.2	Teoria Geral do Espalhamento	6
2.2.1	Noções de Mecânica Quântica	6
2.2.2	Teoria do Espalhamento	8
2.3	Descrição do alvo	11
2.3.1	A Aproximação de Born-Oppenheimer	11
2.3.2	O Método de Hartree-Fock	12
2.4	Descrição do íon	16
2.5	Teorema de Koopmans	16
2.6	Equação de Lippmann-Schwinger	17
2.7	Formulação da fotoionização	18
2.8	Método Variacional Iterativo de Schwinger	22
2.9	Seção de choque para fotoionização e parâmetro de assimetria	24
3	Metodologia	27
3.1	Determinação da geometria molecular	27
3.2	Obtenção dos Potenciais de Ionização (IP)	28
3.3	Cálculo da Polarizabilidade	28
3.4	Pacote Computacional <i>ePolyScat-E</i>	29
3.4.1	Testes de convergência - Óxido de etileno	30
3.4.2	Testes de convergência - Álcool vinílico	33
4	Resultados e discussão	35
4.1	Óxido de etileno	35
4.1.1	Seções de choque de fotoionização	38
4.1.2	Parâmetros de assimetria	46

4.2	Álcool vinílico	52
4.2.1	Seções de choque de fotoionização	54
4.2.2	Parâmetros de assimetria	61
5	Comparação entre isômeros: Acetaldeído, Álcool vinílico e Óxido de etileno	67
6	Conclusão	72
7	Perspectivas futuras	74
	Referências Bibliográficas	75
A	Sistema de Unidade Atômica	79
B	Grupo pontual C_S	80
C	Grupo pontual C_{2v}	81

Capítulo 1

Introdução

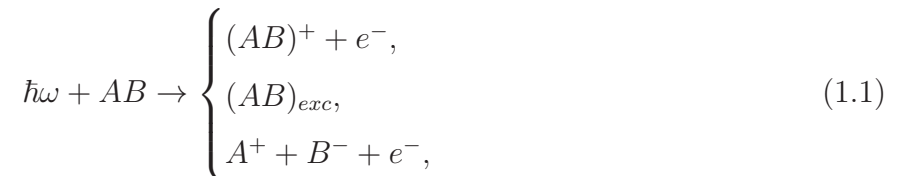
Atualmente, a preocupação com o meio ambiente é uma questão crucial para todo o planeta e toda a humanidade, não é apenas uma questão restrita ao círculo de alguns ambientalistas. Basta ver as questões que estão sendo discutidas nos vários fóruns mundiais, como foi o Acordo de Paris [1, 2] e na recente COP27 [3], nos quais os representantes de vários países se reuniram e discutiram metas gerais de cumprimento para a mitigação dos efeitos danosos ao meio ambiente, à economia e na qualidade de vida dos seres vivos, além de apresentarem as suas contribuições no sentido do cumprimento dessas metas. Desde a revolução industrial, a humanidade tem convivido com várias ameaças ocasionadas pela ação do ser humano na superfície terrestre. Entre esses acontecimentos está, por exemplo, a formação do buraco na camada de ozônio, ocasionada pelos poluentes atmosféricos organo-halogenados, conhecidos como CFCs (clorofluorcarbonos). Através dos acordos mundiais de cooperação mútua, no sentido de proibir o uso de CFCs e de compostos danosos à camada de ozônio, esse problema está controlado. Outro fato que tem preocupado a humanidade é o aquecimento global, gerado principalmente pela quantidade de gases de efeito estufa na atmosfera, entre eles CO_2 , metano e óxido nitroso [4]. Do Acordo de Paris, em 2015, espera-se que os seus signatários se comprometam com metas de redução de emissões desses gases de efeito estufa, para que a temperatura média do planeta não suba $1,5^\circ\text{C}$ em relação ao nível pré-industrial até 2030. Estes são alguns exemplos de como poluentes atmosféricos têm impacto em escala global, ameaçando toda a população mundial, inclusive países com baixo desenvolvimento industrial. No caso do aquecimento global, atualmente este problema ainda não está resolvido, e as ações das autoridades governamentais dos países estão sendo demoradas e cumpridas abaixo do prometido. Existem várias discussões de especialistas que indicam a possibilidade de atingirmos um ponto de não-retorno, limite no qual, se atingido, as ações de mitigação dos efeitos pelos países serão quase inócuas, para evitar as consequências climáticas do aquecimento global.

Encontrado na atmosfera terrestre, o óxido de etileno ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$) é um dos três principais poluentes atmosféricos. É um gás inflamável e incolor utilizado na fabricação de produtos químicos e emitido por indústrias petroquímicas e refinarias [5, 6, 7]. Além de ser danoso ao meio ambiente, o óxido de etileno é danoso à saúde da população, principalmente daquela que

vive nessas localidades industriais. A taxa de incidência de câncer, como o de mama [5] e de tireóide nestas localidades chega a ser 50 vezes maior que a taxa nacional americana [7]. Em 2016, a EPA (*Environmental Protection Agency*) declarou que ele causava 30 vezes mais câncer do que se pensava [7]. Por se tratar de uma molécula suspensa na atmosfera, está suscetível a alguns processos químicos que podem afetar a sua estrutura molecular.

Entre os objetivos do presente trabalho está a possibilidade de mostrar um caminho para a degradação das moléculas de óxido de etileno, através da fotoionização, gerando espécies que podem se degradar gerando outras moléculas, as quais espera-se não serem cancerígenas.

A fotoionização é um dos fenômenos que podem ocorrer quando a radiação eletromagnética incide sobre a atmosfera e entra em contato com as moléculas suspensas. Neste caso, há uma perda de elétrons por parte da molécula devido à absorção de radiação. Além da fotoionização, pode ocorrer a fotoabsorção e a fotodissociação, sendo a fotoabsorção mais comum. Esses processos podem ser representados, respectivamente, como:



onde $\hbar\omega$ é a energia do fóton incidente, e^- é o elétron ejetado, AB é a molécula-alvo neutra, $(AB)^+$ é a molécula ionizada, $(AB)_{exc}$ é a molécula-alvo neutra no estado excitado e A e B são fragmentos que podem ser neutros ou não.

Devido à escassez de resultados teóricos e experimentais da fotoionização do óxido de etileno, resolvemos estudar também o seu isômero¹ álcool vinílico. Apesar de possuírem propriedades físicas diferentes, os resultados entre isômeros pode ser comparado já que possuem a mesma fórmula molecular (C_2H_4O), isto é, são isoeletrônicos. Vários trabalhos sobre espalhamento de elétrons mostram que as moléculas isoeletrônicas apresentam seções de choque com comportamento qualitativo semelhante, e em alguns casos, boa concordância na ordem de grandeza.

O álcool vinílico é o tipo mais simples de enol. Os enóis estão emergindo como traços de componentes atmosféricos que podem ter um papel importante na formação de ácidos orgânicos na atmosfera [8]. Os ácidos orgânicos são a fonte primária de acidez em gotículas de água observadas em ambientes intocados, e eles também desempenham um papel importante na formação de aerossóis.

Neste trabalho será abordado o estudo teórico da fotoionização na faixa do ultravioleta² de moléculas de óxido de etileno e do álcool vinílico (C_2H_4O), ambas em estado gasoso, cujas estruturas moleculares podem ser verificadas na figura 1.1. Foram executados cálculos em que são considerados os efeitos de polarização - deformação da nuvem eletrônica molecular devido à ejeção de um de seus elétrons - através do potencial modelo de Perdew e Zunger [9]. Por se tratar

¹Isômeros são substâncias químicas diferentes que podem apresentar propriedades físicas e químicas diferentes, mas que possuem a mesma fórmula molecular.

²Comprimento de onda entre 200 e 400 nm.

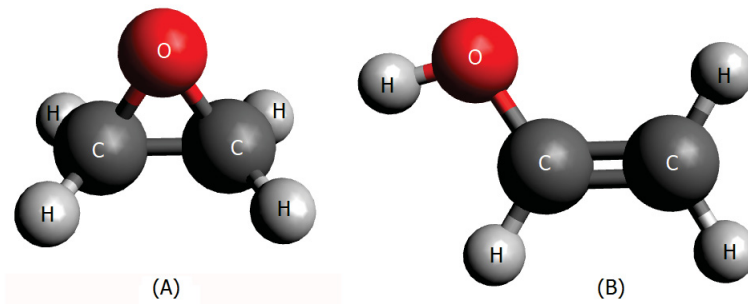


Figura 1.1: (A) Estrutura do Óxido de etileno. (B) Estrutura do Álcool Vinílico.

de um estudo teórico, foram utilizados métodos aproximativos para a descrição do problema da fotoionização e da molécula-alvo, através do uso dos pacotes computacionais *ePolyScat-E* e Gaussian.

Esta dissertação está dividida como segue: no Capítulo 2 é abordada a fundamentação teórica inclusa neste trabalho, desde as noções de mecânica quântica, teoria do espalhamento e descrição teórica do alvo até a formulação matemática da fotoionização. No Capítulo 3, a metodologia, em que são apresentados os métodos, procedimentos e pacotes computacionais utilizados. Os resultados das seções de choque e dos parâmetros de assimetria são apresentados e discutidos no Capítulo 4, enquanto no Capítulo 5 é feita a comparação com o isômero mais conhecido das moléculas-alvo deste estudo. No Capítulo 6 são feitas as considerações finais e apresentadas as conclusões. Por fim, no Capítulo 7, as perspectivas futuras e recomendações para novos estudos.

Capítulo 2

Fundamentação Teórica

2.1 Aspectos conceituais da interação da radiação com a matéria

Considera-se como interação da radiação da matéria qualquer fenômeno no qual haja a incidência de um fóton em um alvo material, como átomos e moléculas.

A interação entre a radiação eletromagnética e a matéria inicia-se com o processo de fotob-sorção. Esse processo ocorre quando a energia da radiação absorvida por átomos e moléculas é distribuída internamente entre os graus de liberdade disponíveis e permitidos por alguma regra de seleção. Por exemplo, se a energia do fóton for suficiente, pode ocorrer excitação rotacional, vibracional, eletrônica, ionização e também processos decorrentes dessa absorção, tais como fluorescência e quebra de ligações químicas. Portanto, pode-se dizer que a fotoabsorção gera os processos subsequentes.

2.1.1 Fotoabsorção

O fenômeno de absorção ocorre quando a energia do fóton incidente é igual à quantidade de energia necessária para que a molécula ou átomo passe do estado fundamental para o excitado. É descrito como:



onde $\hbar\omega$ é a energia do fóton, (AB) é a molécula-alvo neutra e $(AB)_{exc}$ é a molécula-alvo excitada.

Um exemplo deste tipo de processo é quando um fóton excita a molécula para um estado eletrônico de Rydberg e depois decai para um estado do íon, ocasionando um processo chamado de autoionização. Este processo não é alvo desta dissertação.

Estados de Rydberg

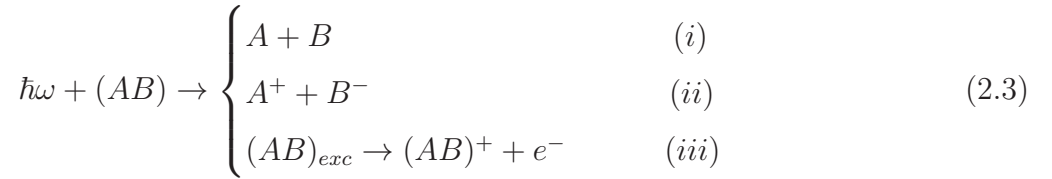
Suponha um elétron excitado que vai de um estado n_i para n_f , onde $n_i < n_f$. Se n_f for o estado imediatamente após n_i , é um estado de valência. Porém, se $n_i \ll n_f$, é um estado excitado, que pode ser um estado de Rydberg.

A equação de Rydberg fornece o valor da energia mínima necessária para liberar um elétron da molécula neutra e é dada por:

$$E_n = IP - \frac{R}{(n - \delta)^2}, \quad (2.2)$$

onde E_n é a energia do n -ésimo nível atômico, IP é o potencial ou energia de ionização, δ é chamado de “defeito quântico” e é uma correção associada à presença de um núcleo iônico bem distribuído e R é a constante de Rydberg, cujo valor é 13,606 eV [10]. Para o Hidrogênio, por exemplo, $\delta = 0$ e o primeiro estado de Rydberg ocorre em 10,2 eV. No geral, o primeiro estado de Rydberg para uma molécula é uma fração do potencial de ionização.

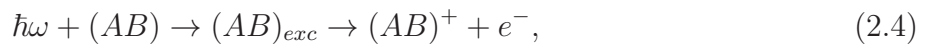
Se a energia da radiação incidente for menor que o primeiro potencial de ionização, o sistema molecular após a interação pode ser excitado para um estado eletrônico discreto e, em alguns casos, dissociado em fragmentos que podem ser neutros ou não [11]:



Os processos (i) e (ii) são de dissociação e (iii) corresponde à autoionização, onde $(AB)_{exc}$ é a molécula neutra no estado excitado.

2.1.2 Fotoionização

Quando o fóton possui energia igual ou superior à energia de ionização de determinado orbital molecular, pode ejetar um elétron para o contínuo, deixando a molécula ionizada. Pode ocorrer de a molécula ser ionizada diretamente ou passar pelo estado intermediário $(AB)_{exc}$. Quando isto ocorre, o processo é denominado de autoionização:



onde $\hbar\omega$ é a energia do fóton, (AB) é a molécula-alvo neutra, $(AB)_{exc}$ corresponde à molécula no estado excitado e $(AB)^+$ é a molécula-alvo ionizada.

Quando ionizada diretamente, ocorre a fotoionização:



que é o tema descrito nessa dissertação.

Após a absorção do fóton pela molécula neutra, o elétron - ou fotoelétron - é ejetado, de forma que o problema da fotoionização pode ser descrito como “meia colisão”, pois muito se assemelha ao processo de espalhamento de elétrons por moléculas na presença de um potencial efetivo. O potencial de interação pode incluir os termos estático, troca, polarização e coulombiano.

Os fenômenos descritos nesta seção podem ser estudados através da compreensão da teoria do espalhamento.

2.2 Teoria Geral do Espalhamento

2.2.1 Noções de Mecânica Quântica

Como a fotoionização de moléculas se trata de um fenômeno quântico, em alguns cálculos serão utilizadas noções básicas de mecânica quântica, as quais serão explicitadas nesta seção.

A equação de Schrödinger foi publicada em 1926 pelo físico austríaco Erwin Schrödinger. É uma equação diferencial parcial que descreve como o estado quântico de um sistema físico muda com o tempo.

2.2.1.1 Equação independente do tempo

$$\mathcal{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \quad (2.6)$$

onde E é o autovalor de energia do sistema e \mathcal{H} é o Hamiltoniano do sistema, dado por:

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}), \quad (2.7)$$

que é o operador Hamiltoniano atuando sobre a função de onda ψ . \mathcal{H} é um operador cujo observável corresponde à energia total do sistema.

2.2.1.2 Equação dependente do tempo

$$\mathcal{H}\Psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{r}, t), \quad (2.8)$$

onde \mathcal{H} é o operador Hamiltoniano e Ψ é a função de onda do sistema.

Como o potencial de espalhamento possui simetria esférica, é mais conveniente utilizar coordenadas esféricas e separar o Hamiltoniano em parte radial e angular. Portanto, \mathcal{H} nestas coordenadas é dado por:

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] + V(r). \quad (2.9)$$

Considere, agora, o operador de *momentum angular orbital*:

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}, \quad (2.10)$$

onde

$$\mathbf{p} \rightarrow -i\hbar\nabla_{\mathbf{r}}$$

é o operador de momento linear da partícula. Substituindo esta expressão em 2.10 e sabendo que $\nabla_{\mathbf{r}} = \partial/\partial\mathbf{r}$:

$$L_x = yp_z - zp_y = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) = i\hbar \left(\text{sen } \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right), \quad (2.11)$$

$$L_y = zp_x - xp_z = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) = i\hbar \left(-\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \text{sen } \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right), \quad (2.12)$$

$$L_z = xp_y - yp_x = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}. \quad (2.13)$$

O operador de momentum angular orbital quadrado é:

$$L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\text{sen } \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\text{sen } \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\text{sen}^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]. \quad (2.14)$$

Fazendo o comutador entre 2.11, 2.12, 2.13 e 2.14:

$$[L_x, L_y] = L_x L_y - L_y L_x = i\hbar L_z, \quad (2.15)$$

$$[L_y, L_z] = L_y L_z - L_z L_y = i\hbar L_x, \quad (2.16)$$

$$[L_z, L_x] = L_z L_x - L_x L_z = i\hbar L_y, \quad (2.17)$$

$$[L^2, L_x] = [L^2, L_y] = [L^2, L_z] = 0. \quad (2.18)$$

Como L^2 comuta com as componentes de L , existem autofunções comuns entre eles. Essas autofunções são os harmônicos esféricos $Y_{lm}(\theta, \phi)$, tal que [11]:

$$L^2 Y_{lm}(\theta, \phi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (2.19)$$

$$L_z Y_{lm}(\theta, \phi) = m\hbar Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (2.20)$$

onde l é chamado de *número quântico de momentum angular orbital*, que define a forma dos orbitais dos elétrons e m é o *número quântico magnético*, que define a orientação dos orbitais no espaço.

Agora, substituindo 2.14 em 2.9, tem-se a parte radial do Hamiltoniano:

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{L^2}{\hbar^2 r^2} \right] + V(r). \quad (2.21)$$

Os operadores \mathcal{H} , L^2 e L_z comutam, portanto, existem autofunções comuns entre eles.

Embora o problema da fotoionização possa ser estudado como um processo dependente do tempo, neste trabalho é utilizada a equação de Schrödinger independente do tempo 2.6 para a obtenção das seções de choque de fotoionização e dos parâmetros de assimetria. No entanto, a equação dependente do tempo 2.8 foi apresentada devido aos aspectos matemáticos conceituais importantes que são utilizados neste trabalho.

2.2.2 Teoria do Espalhamento

O espalhamento consiste em uma colisão na qual um feixe de partículas A incide sobre um alvo, conforme ilustrado na figura 2.1. O feixe incidente é bem colimado e monoenergético, de forma que a interação entre as partículas incidentes pode ser desprezada. O alvo consiste numa amostra rarefeita de partículas B, cuja distância entre elas é maior do que o comprimento de onda de de Broglie da partícula incidente, de forma que os efeitos de interferência entre as ondas espalhadas podem ser desprezados. Pode-se considerar então que cada partícula-alvo atua independentemente como um centro espalhador, portanto, apenas o espalhamento de uma partícula A por uma partícula B é considerado. Após a interação, são computadas no detector as partículas incidentes espalhadas por um ângulo θ .

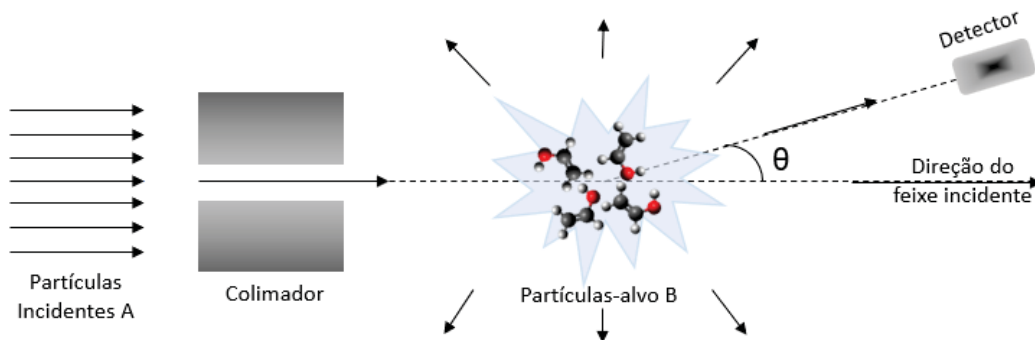


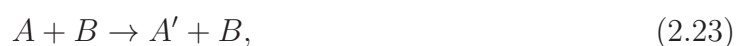
Figura 2.1: Figura esquemática de um processo de colisão.

Existem alguns tipos de colisões [11]:

- Espalhamento elástico: as partículas do feixe incidente A são simplesmente espalhadas pelo alvo, de forma que não haja qualquer alteração em suas estruturas internas:



- Espalhamento inelástico: as partículas incidentes A e as alvo B sofrem alterações em seus estados quânticos durante o processo de colisão:



$$A + B \rightarrow A + B', \quad (2.24)$$

$$A + B \rightarrow A' + B', \quad (2.25)$$

onde A' e B' são os novos estados internos de A e B ,

- Reações: O sistema ($A + B$) se dissocia em duas partículas diferentes de A e B , ou em mais partículas:

$$A + B \rightarrow C + D \quad (2.26)$$

ou

$$A + B \rightarrow C_1 + C_2 + \dots C_n. \quad (2.27)$$

2.2.2.1 Espalhamento por um potencial

Considere um sistema de duas partículas não-relativísticas A e B , onde suas estruturas internas são desconsideradas, sem spin, com massas m_A e m_B , coordenadas \mathbf{r}_A e \mathbf{r}_B e momentum \mathbf{P}_A e \mathbf{P}_B . Assumindo que essas partículas interagem através de um potencial $V(\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_B)$ dependente apenas da coordenada relativa $\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_B$, o Hamiltoniano desse problema é:

$$\mathcal{H} = \frac{\mathbf{P}_A^2}{2m_A} + \frac{\mathbf{P}_B^2}{2m_B} + V(\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_B). \quad (2.28)$$

Mas, como a expressão para o momentum neste caso é dada por:

$$\mathbf{P}_A \rightarrow -i\hbar\nabla_{\mathbf{r}_A}^2, \quad \mathbf{P}_B \rightarrow -i\hbar\nabla_{\mathbf{r}_B}^2, \quad (2.29)$$

pode-se reescrever 2.28 na forma

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_A}\nabla_{\mathbf{r}_A}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_B}\nabla_{\mathbf{r}_B}^2 + V(\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_B). \quad (2.30)$$

Introduzindo as variáveis de coordenada relativa e coordenada do centro de massa do sistema,

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_A - \mathbf{r}_B, \quad \mathbf{R} = \frac{m_A\mathbf{r}_A + m_B\mathbf{r}_B}{m_A + m_B}, \quad (2.31)$$

tem-se que

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_{\mathbf{R}}^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_{\mathbf{r}}^2 + V(\mathbf{r}), \quad (2.32)$$

onde $M = m_A + m_B$ é a massa total do sistema e $m = m_A m_B / (m_A + m_B)$ é a massa reduzida.

Como o potencial só depende de \mathbf{r} , pode-se escrever a função de onda $\phi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ em variáveis separáveis, na forma:

$$\phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \Phi(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}), \quad (2.33)$$

Substituindo a equação 2.33 na equação de Schrödinger independente do tempo 2.6:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\mathbf{R}}^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + V(\mathbf{r}) \right] \phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}),$$

Portanto, chega-se a duas equações:

$$-\frac{\hbar}{2M} \nabla_{\mathbf{R}}^2 \Phi(\mathbf{R}) = E' \Phi(\mathbf{R}), \quad (2.34)$$

e

$$-\frac{\hbar}{2m} \nabla_{\mathbf{r}}^2 \psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) = E'' \psi(\mathbf{r}). \quad (2.35)$$

onde E' é a energia do centro de massa e E'' é a energia relativa, satisfazendo que $E = E' + E''$.

As equações 2.34 e 2.35 são Equações de Schrödinger independentes do tempo. Pode-se observar que o problema de dois corpos foi reduzido à duas equações de problemas de um corpo, na qual 2.34 descreve o comportamento do centro de massa de uma partícula livre e 2.35 corresponde ao movimento de uma partícula de massa reduzida sob ação de um potencial. Para o problema do espalhamento, a equação dependente do potencial 2.35 é utilizada.

Para se chegar a uma expressão para a função de onda ψ de 2.35, define-se o vetor de onda inicial da partícula como \mathbf{k}_i e o final como \mathbf{k}_f , onde $k = |\mathbf{k}_i| = |\mathbf{k}_f|$. A energia E é bem definida e dada por

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar k^2}{2m}. \quad (2.36)$$

Definindo um potencial reduzido:

$$U(\mathbf{r}) = \frac{2m}{\hbar^2} V(\mathbf{r}), \quad (2.37)$$

pode-se reescrever 2.35 como

$$[\nabla_{\mathbf{r}}^2 + k^2 - U(\mathbf{r})] \psi(\mathbf{r}) = 0. \quad (2.38)$$

Quando não há interação, a solução da equação 2.38 é uma onda plana, na forma

$$\psi(\mathbf{r}) \approx e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}}. \quad (2.39)$$

Como o potencial $V(\mathbf{r})$ é de curto alcance, ele tende à zero mais rapidamente se comparado com a dependência r^{-1} , quando $r \rightarrow \infty$, de forma que se pode utilizar uma condição assintótica dada por [11]:

$$\psi^{(+)}(\mathbf{r}) \rightarrow \mathcal{A} \left(\exp(i\mathbf{k}_z \cdot \mathbf{r}) + f_k(\theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} \right), \quad r \rightarrow \infty, \quad (2.40)$$

onde \mathcal{A} é uma constante de normalização, $\exp(i\mathbf{k}_z \cdot \mathbf{r})$ representa a onda plana incidente que não interagiu, $\exp(ikr)/r$ representa a onda esférica que interagiu com o alvo e $f_k(\theta, \phi)$ é a

amplitude de espalhamento correspondente à partícula espalhada na direção $\hat{r} = (\theta, \phi)$. Ou seja, é uma superposição da onda incidente e da onda espalhada.

2.2.2.2 Seções de Choque

A seção de choque é uma grandeza proporcional à probabilidade de que um processo específico ocorra. Portanto, os resultados do processo de colisão podem ser representados através de seções de choque.

Quando uma seção de choque é especificada como a distribuição angular das partículas espalhadas, é chamada de *seção de choque diferencial* e é definida como

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f_k(\theta, \phi)|^2, \quad (2.41)$$

onde $d\sigma$ é a seção de choque diferencial e $d\Omega$ é o ângulo sólido diferencial.

A *seção de choque integral* pode ser definida como a integral sobre todos os ângulos de espalhamento - ou a integral da seção de choque diferencial:

$$\sigma = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi |f_k(\theta, \phi)|^2 \sin \theta d\theta d\phi. \quad (2.42)$$

Ressalta-se que as equações 2.41 e 2.42 valem apenas para o caso do espalhamento elástico por elétrons. Para o caso da fotoionização, as equações utilizadas são explicitadas na subseção 2.9.

2.3 Descrição do alvo

Nesta seção serão discutidos os métodos aproximativos utilizados para obter a descrição da molécula-alvo no problema da fotoionização. Como todos os cálculos são realizados a nível quântico, todas as observáveis relevantes são computadas através de funções de onda.

2.3.1 A Aproximação de Born-Oppenheimer

Em 1927, Max Born e Robert Oppenheimer propuseram uma forma de simplificar o problema de sistemas poliatômicos [12]. Como os núcleos são muito mais massivos que os elétrons, eles se movem de forma muito lenta em relação a eles. Portanto, os elétrons são como uma nuvem de carga que se adapta quase que instantaneamente a qualquer disposição espacial dos núcleos. Portanto, o Hamiltoniano do sistema pode ser dividido em duas partes: a relativa ao movimento nuclear e outra relativa ao movimento eletrônico. Assim, o movimento nuclear pode ser separado do movimento eletrônico. Nesta subseção é detalhado como se chega à solução da equação de Schrödinger não-relativística e independente do tempo 2.6.

Em unidades atômicas, o Hamiltoniano de uma molécula com N elétrons e M núcleos é dado por:

$$\mathcal{H} = - \underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2}_{\mathcal{K}_N} - \underbrace{\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2}_{\mathcal{K}_M} - \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}}}_{\mathcal{C}_{NM}} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}}}_{\mathcal{C}_{NN}} + \underbrace{\sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}}_{\mathcal{C}_{M_A M_B}}, \quad (2.43)$$

onde M_A é a massa do A -ésimo núcleo dada em termos da massa do elétron, Z_A e Z_B são as cargas do A -ésimo núcleo e do B -ésimo núcleo, respectivamente, dada em termos da carga do elétron e

$$r_{iA} \equiv |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|, \quad r_{ij} \equiv |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|, \quad R_{AB} \equiv |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|. \quad (2.44)$$

O termo r_i é a posição do elétron i , R_A é a posição do núcleo A , \mathcal{K}_N da equação 2.43 se refere à energia cinética dos elétrons, \mathcal{K}_M à energia cinética dos núcleos, \mathcal{C}_{NM} à atração coulombiana entre elétrons e núcleos, \mathcal{C}_{NN} à repulsão elétron-elétron e $\mathcal{C}_{M_A M_B}$ à repulsão entre núcleos. Além disso, os operadores diferenciais ∇_i^2 e ∇_A^2 atuam sobre as coordenadas dos i -ésimos elétrons e dos A -ésimos núcleos, respectivamente.

Como os núcleos são muito mais massivos que os elétrons, utiliza-se a aproximação de Born-Oppenheimer, que considera os núcleos fixos. Assim, pode-se considerar $\mathcal{K}_M = 0$ e $\mathcal{C}_{M_A M_B} = \text{constante}$. Portanto a equação 2.43 pode ser reescrita como:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{el} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (2.45)$$

Assim, o problema se resume à resolver o Hamiltoniano Eletrônico, dado por

$$\mathcal{H}_{el} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.46)$$

2.3.2 O Método de Hartree-Fock

O Método de Hartree foi desenvolvido em 1927 por Douglas Hartree para calcular a solução da equação de Schrödinger independente do tempo e obter aproximadamente as funções de onda e energias de átomos e íons [13]. Em 1930, Slater e Vladimir Fock apontaram que o método de Hartree estava incompleto, pois não gerava uma função de onda coletiva antissimétrica para a posição $[\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = -\Psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1)]$. Este problema pôde ser solucionado através da combinação linear dos produtos de Hartree do sistema considerado. Para o exemplo com dois férmions, tem-se então [14]:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2) - \chi_1(\mathbf{x}_2)\chi_2(\mathbf{x}_1)], \quad (2.47)$$

onde os termos $\chi_i(\mathbf{x})$ são um conjunto de funções de onda denominadas spin-orbitais, que dependem das coordenadas espaciais (\mathbf{r}) e de spin (ω), onde $\mathbf{x} = (\mathbf{r}, \omega)$. Esta equação pode ser reescrita como um determinante, denominado determinante de Slater. Este método pode ser utilizado para a descrição eletrônica do alvo através de uma função de onda coletiva Ψ para um sistema de N elétrons, a partir de suas coordenadas espaciais e de spin, como [14]:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_N) & \chi_2(\mathbf{x}_N) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}, \quad (2.48)$$

onde $1/\sqrt{N!}$ é uma constante de normalização. Como os elétrons podem possuir spin *up* (α) ou *down* (β), pode-se definir a função de onda Φ que representa um orbital molecular, de forma que os spin-orbitais podem ser representados como:

$$\chi_i(\mathbf{x}) = \begin{cases} \Phi_j(\mathbf{r})\alpha(\omega), \\ \Phi_j(\mathbf{r})\beta(\omega). \end{cases} \quad (2.49)$$

Este determinante de Slater possui N elétrons ocupando N spin-orbitais, sem especificar qual elétron está em qual. Dessa forma, a troca de posição entre dois elétrons é equivalente à permutação de duas linhas no determinante, alterando seu sinal, o que garante a antissimetria esperada. Se dois elétrons de mesmo spin ocuparem a mesma posição espacial, isto acarreta em duas colunas idênticas na matriz e resulta no determinante nulo, satisfazendo o Princípio de Exclusão de Pauli.

De forma simplificada, pode-se escrever o determinante de Slater como:

$$|\Psi\rangle = |\chi_1\chi_2 \dots \chi_a\chi_b \dots \chi_i\rangle. \quad (2.50)$$

onde $\langle\chi_a|\chi_b\rangle = \delta_{ab}$ são ortonormais.

De acordo com o princípio variacional, os melhores spin-orbitais são aqueles que minimizam a energia total, portanto:

$$E = \langle\Psi|\mathcal{H}_{el}|\Psi\rangle, \quad (2.51)$$

mantendo os orbitais ortonormais e utilizando o método dos multiplicadores indeterminados de Lagrange [13], encontra-se a equação de Hartree-Fock para um sistema de camada fechada:

$$f(\mathbf{x}_1)\chi_i(\mathbf{x}_1) = \varepsilon_i\chi_i(\mathbf{x}_1),$$

onde o spin-orbital $\chi_i(\mathbf{x}_1)$ pode ser *up* ou *down*. Como os resultados serão idênticos para ambos spins, assumimos o *up*:

$$f(\mathbf{x}_1)\Phi_j(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1) = \varepsilon_j\Phi_j(\mathbf{r})\alpha(\omega_1).$$

onde ε_j , a energia do orbital espacial Φ_j , é igual à energia ε_i do spin-orbital χ_i .

Após algumas manipulações matemáticas, chega-se à expressão para o operador de Fock $f(\mathbf{r}_1)$ para um sistema de camada fechada:

$$f(\mathbf{r}_1) \equiv h(\mathbf{r}_1) + \sum_{b=1}^{N/2} [2\mathcal{J}_b(\mathbf{r}_1) - \mathcal{K}_b(\mathbf{r}_1)], \quad (2.52)$$

onde o somatório corre até os $N/2$ orbitais ocupados Φ_j e $h(\mathbf{r}_1)$ é o Hamiltoniano de caroço do elétron 1, definido como sendo:

$$h(\mathbf{r}_1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}}. \quad (2.53)$$

O somatório em 2.52 é chamado de Potencial Efetivo de Hartree Fock, onde $\mathcal{J}_b(\mathbf{r}_1)$ é o operador de Coulomb e aparece devido à presença de uma densidade de cargas e $\mathcal{K}_b(\mathbf{x}_1)$ é o operador de troca, que surge por conta da indistinguibilidade dos elétrons. São dados por, respectivamente:

$$\mathcal{J}_b(\mathbf{r}_1) = \int d\mathbf{r}_2 \frac{|\Phi_b(\mathbf{r}_2)|^2}{r_{12}}, \quad (2.54)$$

$$\mathcal{K}_b(\mathbf{r}_1)\Phi_i(\mathbf{r}_1) = \left[\int d\mathbf{r}_2 \frac{|\Phi_b(\mathbf{r}_2)|^2}{r_{12}} \right] \Phi_i(\mathbf{r}_1). \quad (2.55)$$

Para spin-orbitais, essas equações são análogas, exceto pelo fator 2 multiplicando o operador de Coulomb.

A equação de Hartree-Fock espacial para um sistema de camada fechada é:

$$f(\mathbf{r}_1)\Phi_i(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_i\Phi_i(\mathbf{r}_1). \quad (2.56)$$

O problema de N elétrons é reduzido para o problema de apenas um elétron. Através do operador de Fock o efeito dos N elétrons é considerado.

A solução da equação 2.56 foi introduzida por Roothaan e Hall e consiste numa expansão dos orbitais moleculares como uma combinação linear de orbitais atômicos conhecidos:

$$|\Phi_i\rangle = \sum_{\mu=1}^M C_{\mu i} |\psi_\mu\rangle, \quad i = 1, 2, \dots, N. \quad (2.57)$$

onde M é o número de funções de base dos orbitais atômicos. Os conjuntos de base podem ser escolhidos de acordo com a necessidade de precisão dos cálculos.

Dito isso e retornando à equação 2.57, conclui-se que para calcular os orbitais moleculares de Hartree-Fock, basta calcular os coeficientes de expansão $C_{\mu i}$. Substituindo esta equação em

2.56, tem-se:

$$f(\mathbf{r}_1) \sum_{\mu=1}^M C_{\mu i} \psi_{\mu}(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_i \sum_{\mu=1}^M C_{\mu i} \psi_{\mu}(\mathbf{r}_1), \quad (2.58)$$

multiplicando por $\psi^*(\mathbf{r}_1)$ e integrando sobre a coordenada espacial \mathbf{r}_1 :

$$\sum_{\mu=1}^M C_{\mu i} \int d\mathbf{r}_1 \psi_{\mu}^*(\mathbf{r}_1) f(\mathbf{r}_1) \psi_{\mu}(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_i \sum_{\mu=1}^M C_{\mu i} \int d\mathbf{r}_1 \psi_{\mu}^*(\mathbf{r}_1) \psi_{\mu}(\mathbf{r}_1), \quad (2.59)$$

que é uma equação matricial. Definem-se duas matrizes:

- Matriz de Fock:

$$F_{\mu\nu} \equiv \int d\mathbf{r}_1 \psi_{\mu}^*(\mathbf{r}_1) f(\mathbf{r}_1) \psi_{\nu}(\mathbf{r}_1), \quad (2.60)$$

- Matriz de Sobreposição:

$$S_{\mu\nu} \equiv \int d\mathbf{r}_1 \psi_{\mu}^*(\mathbf{r}_1) \psi_{\nu}(\mathbf{r}_1), \quad (2.61)$$

Com as definições de \mathbf{F} e \mathbf{S} , pode-se reescrever a equação 2.59 como

$$\sum_{\nu=1}^N F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_{\nu=1}^N S_{\mu\nu} C_{\nu i}, \quad i = 1, 2, \dots, N. \quad (2.62)$$

onde 2.62 é a forma explícita de um produto de matrizes em termos de seus elementos. Reescrevendo de forma mais compacta, tem-se as Equações de Roothaan:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\varepsilon, \quad (2.63)$$

onde \mathbf{C} é a matriz dos coeficientes de expansão $C_{\mu i}$ e ε é a matriz diagonal das energias ε_b de cada orbital.

A matriz de Fock \mathbf{F} contém uma parte de um elétron, que depende apenas da base, e uma parte de dois elétrons, que depende da solução do problema e também de um conjunto de integrais de dois elétrons. Este segundo termo depende da matriz densidade e da solução do problema, o que faz com que as equações de Roothaan sejam não-lineares e devem ser resolvidas iterativamente. Porém, é mais fácil resolver essas equações para uma base ortonormal, pois isto implicaria nas equações de Roothaan na forma usual de autovalores. Como a base não é ortonormal, são necessários alguns processos de ortogonalização. Portanto:

$$\int d\mathbf{r}_1 \psi_{\mu}^*(\mathbf{r}_1) \psi_{\nu}(\mathbf{r}_1) = S_{\mu\nu} \neq \delta_{\mu\nu}. \quad (2.64)$$

Assim, \mathbf{S} só é igual a 1 no caso de funções iguais centradas no mesmo átomo.

Definindo uma matriz de transformação \mathbf{X} , unitária, que ortogonaliza a base:

$$\psi'_\nu(\mathbf{r}_1) = \sum_{\sigma=1}^N X_{\sigma\nu} \psi_\sigma(\mathbf{r}_1), \quad (2.65)$$

$$\psi'^*_\nu(\mathbf{r}_1) = \sum_{\lambda=1}^N X_{\lambda\nu}^* \psi^*_\lambda(\mathbf{r}_1), \quad (2.66)$$

de maneira que

$$\int d\mathbf{r}_1 \psi'^*_\mu(\mathbf{r}_1) \psi'_\nu(\mathbf{r}_1) = \delta_{\mu\nu}, \quad (2.67)$$

pode-se substituir as equações 2.65 e 2.66 em 2.67, e encontrar que as Equações de Roothaan transformadas podem ser escritas na forma:

$$\mathbf{F}' \mathbf{C}' = \mathbf{C}' \boldsymbol{\varepsilon}, \quad (2.68)$$

onde $\mathbf{F}' = \mathbf{X} \mathbf{F} \mathbf{X}$ e $\mathbf{C}' = \mathbf{X}^{-1} \mathbf{C}$. Desta forma se torna possível determinar os valores dos coeficientes da equação 2.57 e assim encontrar uma expressão que descreve os orbitais moleculares.

2.4 Descrição do íon

A descrição da função de onda do íon para o cálculo da fotoionização é obtida através da aproximação *frozen core*¹, na qual se admite que a parte espacial dos spin-orbitais do íon são os mesmos da molécula neutra. O determinante de Slater do íon é construído a partir do determinante de Slater da molécula neutra, de onde é retirado um elétron do orbital que se deseja ionizar. Esta aproximação é válida quando o elétron ejetado na fotoionização é arrancado de forma abrupta, de modo em que não haja tempo para relaxação dos orbitais moleculares durante a saída do elétron. Desta forma, espera-se que, para a fotoionização dos orbitais de valência, esta seja uma boa aproximação e que, quanto mais interno for o orbital a ser ionizado, maiores serão os efeitos de correlação durante a saída do elétron.

No entanto, não serão utilizados cálculos correlacionados, pois o pacote computacional utilizado neste trabalho, *ePolyScat-E*, não está programado para utilizar funções além Hartree-Fock para as funções da molécula e do íon.

2.5 Teorema de Koopmans

Em geral, o teorema de Koopmans é utilizado em cálculos Hartree-Fock para moléculas de camada fechada. É uma forma aproximada de calcular os potenciais - ou energias - de ionização

¹Os spin orbitais do sistema de $(N \pm 1)$ elétrons são idênticos aos do sistema neutro inicial de N elétrons. Também chamada de aproximação de núcleos fixos.

(IP) e afinidade eletrônica.

Suponha um determinante de Slater Ψ_N para um sistema de N elétrons com energias ε_a para os spin-orbitais ocupados e ε_r para os virtuais. O potencial de ionização para se obter um determinante $\Psi_{(N-1)}$ de um sistema iônico de $(N-1)$ elétrons, com spin-orbitais idênticos à Ψ_N , obtido através da remoção de um elétron do spin-orbital χ_a é $-\varepsilon_a$. Já a afinidade eletrônica necessária para adicionar um elétron no spin-orbital χ_r e obter um determinante $\Psi_{(N+1)}$ é $-\varepsilon_r$ [13].

Neste trabalho, alguns valores para o potencial de ionização vertical foram obtidos através do pacote computacional Gaussian 09 [20], a partir da seguinte equação:

$$IP = E_{ion} - E_{neutra}, \quad (2.69)$$

onde IP é o potencial de ionização, E_{ion} é a energia da molécula ionizada e E_{neutra} é a energia da molécula neutra.

2.6 Equação de Lippmann-Schwinger

A equação de Lippmann-Schwinger é útil em várias situações que envolvem o espalhamento entre corpos. Esta equação é utilizada para determinar a função de onda do contínuo.

Reescrevendo a Equação 2.38 como:

$$[\nabla_{\mathbf{r}}^2 + k^2]\psi(k, \mathbf{r}) = U(\mathbf{r})\psi(k, \mathbf{r}). \quad (2.70)$$

A solução geral para essa equação pode ser escrita como sendo

$$\psi(k, \mathbf{r}) = \phi(k, \mathbf{r}) + \int \mathcal{G}(k, \mathbf{r}, \mathbf{r}')U(\mathbf{r}')\psi(k, \mathbf{r}')d\mathbf{r}', \quad (2.71)$$

onde $\phi(k, \mathbf{r})$ é a solução da equação homogênea $[\nabla_{\mathbf{r}}^2 + k^2]\psi(k, \mathbf{r}) = 0$ e \mathcal{G} é a *Função de Green* da partícula livre correspondente ao operador $\nabla_{\mathbf{r}}^2$ e k :

$$[\nabla_{\mathbf{r}}^2 + k^2]\mathcal{G}(k, \mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (2.72)$$

No problema de espalhamento, a função de onda $\phi(\mathbf{r})$ é a onda plana incidente proporcional a $\approx e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$. Portanto, para uma onda espalhada 2.71 se torna:

$$\psi_{k_i}^{(+)}(\mathbf{r}) = \mathcal{B} \exp(i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}) + \int \mathcal{G}^{(+)}(k, \mathbf{r}, \mathbf{r}')U(\mathbf{r}')\psi_{k_i}^{(+)}(\mathbf{r}')d\mathbf{r}', \quad (2.73)$$

onde $\mathcal{B} = (2\pi)^{-3/2}$ é uma constante de normalização e $\mathcal{G}^{(+)}$ é a função de Green para a partícula livre [11], dada por

$$\mathcal{G}^{(+)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{\exp(ik|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (2.74)$$

A equação 2.73 é a Equação Integral de Lippmann-Schwinger. De forma geral, é expressa como

$$\psi_{\mathbf{k}_i}^{(\pm)} = \phi_{\mathbf{k}_i}^{c(\pm)} + \mathcal{G}^{(+)}U\psi_{\mathbf{k}_i}^{(\pm)}. \quad (2.75)$$

A função de onda ψ^+ é a função de onda de todo o sistema em um tempo infinito antes da interação, enquanto ψ^- é a função de onda de todo o sistema após a interação e é chamada de função de onda espalhada. O potencial U é igual a $2V(\mathbf{r})$.

Essa equação substitui a Equação de Schrödinger 2.35 e a condição de contorno 2.40 está contida da função de Green $\mathcal{G}^{(+)}$.

Quando $r \rightarrow \infty$, a equação 2.73 se torna:

$$\psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}(\mathbf{r}) \rightarrow (2\pi)^{-3/2} \exp(i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}) + \frac{\exp(ikr)}{r} \left[-\frac{1}{4\pi} \int \exp(-i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r}') U(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \right], \quad (2.76)$$

Comparando as equações 2.40 e 2.76, chega-se à *representação integral da amplitude de espalhamento*:

$$\begin{aligned} f &= -\frac{(2\pi)^{-3/2}}{4\pi} \int \exp(i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r}') U(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \\ f &= -2\pi^2 \langle \phi_{\mathbf{k}_f} | U | \psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)} \rangle. \end{aligned} \quad (2.77)$$

onde $\mathcal{A} = (2\pi)^{-3/2}$. A função $\phi_{\mathbf{k}_f}$ corresponde à onda plana com vetor de onda final \mathbf{k}_f , dada por:

$$\phi_{\mathbf{k}_f} = (2\pi)^{-3/2} \exp(i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r}). \quad (2.78)$$

2.7 Formulação da fotoionização

Na formulação da fotoionização, a molécula-alvo é descrita através das aproximações de Born-Oppenheimer e de Hartree-Fock, desconsiderando-se os efeitos relativísticos. Nesta formulação, a molécula neutra possui camada aberta. Relembrando que a fotoionização é definida como:

$$\hbar\omega + (AB) \rightarrow \underbrace{(AB)^+}_{|\phi(\mu_N)\rangle} + e^-. \quad (2.79)$$

onde $|\phi(\mu_N)\rangle$ é a função de onda do sistema íon-fotoelétron.

A equação de Schrödinger que descreve este sistema é dada por:

$$\mathcal{H}|\phi(\mu_1, \dots, \mu_N)\rangle = E|\phi(\mu_1, \dots, \mu_N)\rangle, \quad (2.80)$$

$$\mathcal{H} = H_m - \frac{1}{2}\nabla_r^2 + \sum_i V(r - R_i) + \sum_j^{N-1} V(r_j - r), \quad (2.81)$$

onde $-\nabla_r^2/2$ é o operador energia cinética do fotoelétron, $V(r - R_i)$ é o potencial de interação entre o fotoelétron e o i -ésimo núcleo, $V(r_j - r)$ é o potencial de interação entre o fotoelétron e o j -ésimo elétron do alvo e H_m é o Hamiltoniano do íon molecular, que pode ser escrito como

$$H_m = -\frac{1}{2}\sum_j^{N-1}\nabla_j^2 + \sum_{j,i}^{N-1} V(r_j - R_i) + \sum_{j<k} V(r_j - r_k), \quad (2.82)$$

na qual o primeiro termo corresponde à energia cinética do j -ésimo elétron da molécula ionizada, o segundo à interação entre o j -ésimo elétron com o i -ésimo núcleo e o último à interação entre os elétrons do íon molecular. Em princípio a abordagem mais geral é dada por um formalismo multicanal, no qual a função de onda de espalhamento pode ser expandida em termos de um conjunto completo de autofunções Ψ_m de H_m e da função de onda do fotoelétron χ_m :

$$|\phi\rangle = \sum_{m=1}^{\infty} \mathcal{A}[|\Psi_m\rangle \otimes |\chi_m\rangle], \quad (2.83)$$

onde \mathcal{A} é o parâmetro de antissimetrização, utilizado de forma a assegurar o princípio de exclusão de Pauli e Ψ_m é a função de onda do alvo. Como Ψ_m precisa ser antissimétrica, deve ser escrita como:

$$|\Psi_m\rangle = \mathcal{A}[\Psi_1^m(\mu_1)\Psi_2^m(\mu_2)\dots\Psi_{N-1}^m(\mu_{N-1})], \quad (2.84)$$

de forma que a função de onda de espalhamento se torna:

$$|\phi(\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_{N-1}, \mu_N)\rangle = \sum_{m=1}^{\infty} [\mathcal{A}[\Psi_1^m(\mu_1)\Psi_2^m(\mu_2)\dots\Psi_{N-1}^m(\mu_{N-1})]] \otimes \chi_m(\mu). \quad (2.85)$$

onde as funções $[\Psi_1^m(\mu_1)\Psi_2^m(\mu_2)\dots\Psi_{N-1}^m(\mu_{N-1})]$ são os spin-orbitais do estado ligado e $\chi_m(\mu)$ do elétron do contínuo. Essas funções podem ser escritas como:

$$|\Psi_i^m\rangle = |\varphi_i\rangle \otimes |\eta\rangle, \quad i = 1, 2, \dots, N-1. \quad (2.86)$$

$$|\chi_m\rangle = |\phi_m\rangle \otimes |\eta\rangle, \quad (2.87)$$

onde $|\eta\rangle = \alpha, \beta$.

Substituindo 2.83 em 2.80:

$$\mathcal{H} \sum_{m=1}^{\infty} \mathcal{A}[|\Psi_m\rangle \otimes |\chi_m\rangle] = E \sum_{m=1}^{\infty} \mathcal{A}[|\Psi_m\rangle \otimes |\chi_m\rangle], \quad (2.88)$$

e, projetando essa equação em um conjunto completo de autofunções do Hamiltoniano do sistema 2.81 (Ψ_s), tem-se que

$$\sum_{s=1}^{\infty} \langle \Psi_s | \mathcal{H} | \sum_{m=1}^{\infty} \mathcal{A}[|\Psi_m\rangle \otimes |\chi_m\rangle] \rangle = \sum_{s=1}^{\infty} \langle \Psi_s | E | \sum_{m=1}^{\infty} \mathcal{A}[|\Psi_m\rangle \otimes |\chi_m\rangle] \rangle,$$

Portanto:

$$\begin{aligned} & \sum_{s,m} \langle \Psi_s | H_m \mathcal{A}[|\Psi_m\rangle \otimes |\chi_m\rangle] \rangle - \sum_{s,m} \langle \Psi_s | \frac{1}{2} \nabla_r^2 \mathcal{A}[|\Psi_m\rangle \otimes |\chi_m\rangle] \rangle + \\ & + \sum_{s,m} \langle \Psi_s | \sum_i V(r - R_i) \mathcal{A}[|\Psi_m\rangle \otimes |\chi_m\rangle] \rangle + \sum_{s,m} \langle \Psi_s | \sum_j^{N-1} V(r_j - r) \mathcal{A}[|\Psi_m\rangle \otimes |\chi_m\rangle] \rangle = \\ & = \sum_{s,m} \langle \Psi_s | E \mathcal{A}[|\Psi_m\rangle \otimes |\chi_m\rangle] \rangle. \end{aligned} \quad (2.89)$$

Mas, como $H_m |\Psi_m\rangle = \varepsilon |\Psi_m\rangle$ e os spin-orbitais são ortonormais e normalizados ($\langle \Psi_s | \Psi_m \rangle = \delta_{sm}$), 2.89 se torna:

$$\sum_{s,m} \langle \Psi_s | H_m \mathcal{A}[|\Psi_m\rangle \otimes |\chi_m\rangle] \rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \varepsilon_m \chi_m(\mu), \quad (2.90)$$

$$\sum_{s,m} \langle \Psi_s | \frac{1}{2} \nabla_r^2 \mathcal{A}[|\Psi_m\rangle \otimes |\chi_m\rangle] \rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \frac{1}{2} \nabla_r^2 \chi_m(\mu), \quad (2.91)$$

$$\sum_{s,m} \langle \Psi_s | \sum_i V(r - R_i) \mathcal{A}[|\Psi_m\rangle \otimes |\chi_m\rangle] \rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} V(r - R_i) \chi_m(\mu), \quad (2.92)$$

$$\begin{aligned} & \sum_{s,m} \langle \Psi_s | \sum_j^{N-1} V(r_j - r) \mathcal{A}[|\Psi_m\rangle \otimes |\chi_m\rangle] \rangle = \\ & \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{k=1}^{\infty} \sum_j^{N-1} \left[\left(\int \varphi_k^*(\mu_k) V(r_j - r) \varphi_k(\mu_k) d\mu_k \right) \chi_m(\mu) - \right. \\ & \left. - \left(\int \varphi_k^*(\mu_k) V(r_j - r) \chi_m(\mu_k) d\mu_k \right) \varphi_k(\mu), \right] \end{aligned} \quad (2.93)$$

$$\sum_{s,m} \langle \Psi_s | E \mathcal{A}[|\Psi_m\rangle \otimes |\chi_m\rangle] \rangle = E \chi_m(\mu). \quad (2.94)$$

Identificando os termos da equação 2.93 como os potenciais estático (ou Coulombiano) e de troca, conforme visto na seção do Método de Hartree-Fock:

$$V^E \chi_m(\mu) = \left(\int \varphi_k^*(\mu_k) V(r_j - r) \varphi_k(\mu_k) d\mu_k \right) \chi_m(\mu), \quad (2.95)$$

$$V^T \chi_m(\mu) = \left(\int \varphi_k^*(\mu_k) V(r_j - r) \chi_m(\mu_k) d\mu_k \right) \varphi_k(\mu). \quad (2.96)$$

Pode-se, então, reescrever a equação 2.89 como:

$$[\nabla^2 + k^2] \chi_m(\mu) = \sum_{s,m}^{\infty} U'_{ms} \chi_s(\mu), \quad (2.97)$$

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

$$U'_{ms} \chi_s(\mu) = 2[V^E + V^T + V^P] \chi_m(\mu). \quad (2.98)$$

Os efeitos de muitos corpos tais como correlação eletrônica entre os elétrons do alvo e o elétron ejetado e também o efeito de polarização da nuvem eletrônica do alvo, são levados em conta através do formalismo multicanal. No entanto, a inclusão correta desses efeitos não é factível ainda do ponto de vista computacional mesmo para moléculas pequenas e com poucos elétrons. Desta forma, alternativas com menor custo computacional são utilizadas para levar em conta tais efeitos. A metodologia empregada aqui é considerar um tratamento monocanal e incorporar estes efeitos de muitos corpos através de um potencial modelo adicionado aos potenciais estático-troca de forma *ad hoc*, conforme mostrado na equação 2.98. Neste formalismo, os potenciais estático e de troca são obtidos exatamente a partir da função de onda em nível Hartree-Fock para o alvo. No pacote *ePolyScat-E* estão disponíveis dois tipos de potenciais modelos para a polarização V^P : o potencial modelo de Padial e Norcross [15] e o potencial modelo de Perdew e Zunger [9]. Ambos consideram o modelo de gás de elétrons livres para calcular a parte mais interna do potencial, diferindo nos parâmetros considerados e a parte de longo alcance é dada em função da polarizabilidade do alvo. O potencial de polarização é mais importante quando o elétron ejetado possui baixas energias, tipicamente abaixo de 20 eV, pois nesse caso o campo elétrico do elétron ejetado interage mais fortemente com a nuvem eletrônica do alvo.

A equação 2.97 é equivalente à equação de Schrödinger discutida no formalismo da equação de Lippmann-Schwinger, na seção 2.6. Porém, como trata-se de equações diferenciais de canais acoplados, deve-se adaptá-la para o caso monocanal, considerando apenas o estado fundamental do íon molecular. Portanto a equação 2.97 se reduz a:

$$\left[\nabla^2 + k^2 - U(\mathbf{r}) + \frac{2}{r} \right] \chi_k^{(\pm)}(\mu) = 0, \quad (2.99)$$

onde $U(\mathbf{r})$ corresponde a um potencial de curto alcance, dado pelo termo estático-troca-polarização e $2/r$ a um potencial Coulombiano. Conforme a seção 2.6, $\chi_k^{(\pm)}$ é a função de espalhamento dada pela Equação de Lippmann-Schwinger 2.75:

$$|\chi_k^{(\pm)}\rangle = |\phi_{ki}\rangle + \mathcal{G}^{(\pm)}U|\chi_k^{(\pm)}\rangle, \quad (2.100)$$

com $\chi_k^{(+)}$ sendo a função de onda antes da colisão, $\chi_k^{(-)}$ a função de onda após a colisão, ϕ_{ki} corresponde à onda plana incidente, \mathcal{G} é a função de Green e U é o potencial de interação. A solução assintótica para o elétron ejetado é dada por [16]:

$$\chi_k^{(\pm)} \rightarrow \phi_{ki}(\mathbf{r}) + \frac{\exp(ikr)}{r}(2\pi)^{-3/2}f_k(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \quad (r \rightarrow \infty). \quad (2.101)$$

onde $f_k(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ é a amplitude de espalhamento, dada por

$$f_k(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -2\pi^2\langle\phi_{ki}|U|\chi_k^{(\pm)}\rangle, \quad (2.102)$$

onde ϕ_{ki} corresponde à onda plana incidente, U é o potencial de interação e $\chi_k^{(\pm)}$ é a função de onda de espalhamento.

A amplitude de espalhamento é importante no procedimento iterativo, pois permite obter a função de onda do elétron ejetado numa dada iteração. A convergência da amplitude de espalhamento ou da matriz K implica na convergência da função de onda do fotoelétron. E, através da identidade de Kato, é possível obter a função de onda do contínuo, a qual será usada para o cálculo da fotoionização.

2.8 Método Variacional Iterativo de Schwinger

A função de onda do elétron do contínuo é obtida pelo pacote computacional *ePolyScat-E*, que utiliza o Método Variacional Iterativo de Schwinger para resolver a equação de Lippmann-Schwinger. Nesta etapa, a função de onda do contínuo é obtida através do cálculo de espalhamento de elétrons por moléculas. O estado final é descrito por uma única configuração eletrônica na qual os orbitais iônicos de caroço são forçados a serem idênticos aos orbitais de Hartree-Fock da molécula neutra. A parte do potencial estático-troca é deduzida diretamente a partir da função de onda do íon molecular calculada no nível Hartree-Fock. Através desta aproximação, o estado final do problema da fotoionização é reduzido ao problema de uma única partícula espalhada [17].

A equação de Schrödinger de N -elétrons do sistema, na aproximação *frozen core*, devido ao íon molecular e do elétron ejetado é projetada para o canal do estado fundamental, gerando a equação de Schrödinger de um elétron. Assim, a equação de um elétron que descreve o fotoelétron em unidades atômicas é:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r} + V(\mathbf{r}) - \frac{k^2}{2}\right] \chi_{\mathbf{k}}^{(-)} = 0, \quad (2.103)$$

onde \mathbf{k} é o *momentum* do elétron do contínuo e $V(\mathbf{r})$ é uma porção de curto alcance do potencial estático-troca, onde é possível incluir *ad hoc* o potencial modelo de polarização escolhido.

A solução numérica da equação de Lippmann-Schwinger é obtida expandindo a função de onda do elétron do contínuo em termos de ondas parciais:

$$\chi_{\mathbf{k}}^{(\pm)}(\mathbf{r}) = \left[\frac{2}{\pi}\right]^{1/2} \sum_{lm} i^l \phi_{klm}(\mathbf{r}) Y_{lm}^*(\mathbf{r}), \quad (2.104)$$

onde $Y_{lm}^*(\mathbf{r})$ são os harmônicos esféricos e ϕ_{klm} é a função de onda plana, dada por:

$$\phi_{klm} = e^{\pm i\sigma_l} \frac{F_l(\gamma; kr)}{kr} Y_{lm}(\mathbf{r}). \quad (2.105)$$

A função $F_l(\gamma; kr)$ é a função regular de Coulomb, com $\gamma = -1/k$ e $\sigma_l = \arg[\Gamma(l+1+i\gamma)]$ é o parâmetro de mudança de fase de Coulomb.

Adaptando a equação 2.75 para o elétron do contínuo, tem-se que

$$\chi_{klm}^{(-)}(\mathbf{r}) = \phi_{klm}(\mathbf{r}) + \langle \mathbf{r} | \mathcal{G}^{(-)} U | \chi_{klm}^{(-)} \rangle. \quad (2.106)$$

neste caso a função de Green de Coulomb é dada por:

$$\mathcal{G}^{(-)} = \left(\nabla^2 + \frac{2}{r} + k^2 - i\epsilon \right)^{-1}, \quad (2.107)$$

A equação 2.106 é resolvida através de procedimentos iterativos. Aproximando o potencial de curto alcance U em um potencial separável:

$$\langle \mathbf{r} | U^{S_0} | \mathbf{r}' \rangle = \sum_{\alpha_i, \alpha_j \in R} \langle \mathbf{r} | U | \alpha_i \rangle [pU^{-1}]_{ij} \langle \alpha_j | U | \mathbf{r}' \rangle, \quad (2.108)$$

onde R é um arranjo inicial para a expansão das funções, $[U^{-1}]_{ij}$ é a matriz inversa de U_{ij} e α_i e α_j são funções tentativas do tipo gaussianas cartesianas.

Substituindo 2.108 em 2.106, a equação de Lippmann-Schwinger se torna:

$$\chi_{klm}^{(-)S_0}(\mathbf{r}) = \phi_{klm}^{(-)}(\mathbf{r}) + \sum_{\alpha_i, \alpha_j \in R} \langle \mathbf{r} | \mathcal{G}^{(-)} U | \alpha_i \rangle [D^{-1}]_{ij} \langle \alpha_j | U | \phi_{klm}^{(-)} \rangle, \quad (2.109)$$

onde D_{ij} é o elemento de matriz presente na matriz de transição de dipolo dado por:

$$D_{ij} = \langle \alpha_i | U - U \mathcal{G}^{(-)} U | \alpha_j \rangle. \quad (2.110)$$

O uso do potencial separável para resolver a Equação de Lippmann-Schwinger é chamado de Método Variacional Iterativo de Schwinger [17].

As funções de onda tentativas são obtidas expandindo a função de onda de espalhamento - expandida anteriormente em ondas parciais - em termos do conjunto inicial, denominado S_0 :

$$S_0 = \chi_{kl_1m}^{S_0}, \chi_{kl_1m}^{S_0}, \dots, \chi_{kl_p m}^{S_0}. \quad (2.111)$$

na qual l_p são os valores máximos para l na equação de ondas parciais, definidos através de testes de convergência no pacote computacional *ePolyScat-E*.

Generalizando este conjunto de funções para n iterações:

$$S_n = \chi_{kl_1m}^{S_n}, \chi_{kl_1m}^S, \dots, \chi_{kl_p m}^{S_n}, \quad (2.112)$$

tem-se que a n -ésima iteração é obtida através do conjunto de soluções S_{n-1} anterior:

$$\chi_{klm}^{(-)S_n}(\mathbf{r}) = \phi_{klm}^{(-)}(\mathbf{r}) + \sum_{\alpha_i, \alpha_j \in R \cup S_{n-1}} \langle \mathbf{r} | \mathcal{G}^{(-)} U | \xi_i \rangle [D^{-1}]_{ij} \langle \xi_j | U | \phi_{klm}^{(-)} \rangle. \quad (2.113)$$

Esse processo iterativo é realizado até que as funções de onda convirjam. Quando convergem, ou seja, quando $\chi_{klm}^{(-)S_{n-1}} \approx \chi_{klm}^{(-)S_n}$, pode ser mostrado que são soluções exatas da equação de Lippmann-Schwinger para o potencial exato U [17].

2.9 Seção de choque para fotoionização e parâmetro de assimetria

Quando um fóton atinge uma molécula neutra com energia maior que a energia de ionização de determinado orbital molecular, existe a possibilidade de se ejetar um elétron deste orbital para um estado do contínuo, que depende da matriz de transição de dipolo. Essa matriz pode ser escrita de duas maneiras: na aproximação de comprimento de dipolo (L) e na aproximação de velocidade (V) de dipolo, respectivamente por [17]:

$$I_{k,\hat{n}}^L = (k)^{1/2} \langle \Psi | \mathbf{r} \cdot \hat{n} | \phi \rangle, \quad (2.114)$$

$$I_{k,\hat{n}}^V = \frac{(k)^{1/2}}{E} \langle \Psi | \nabla \cdot \hat{n} | \phi \rangle, \quad (2.115)$$

$$|\phi\rangle = \mathcal{A} |\Psi_m\rangle \otimes |\chi_m\rangle. \quad (2.116)$$

onde Ψ é a função de onda do estado inicial (molécula neutra) obtida por Hartree-Fock (determinante de Slater), ϕ é a função de onda do estado final (íon+fotoelétron), Ψ_m é a função de onda do íon molecular, χ_m é a função de onda do fotoelétron, \mathbf{k} é o *momentum* do fotoelétron, \hat{n} é a direção da luz polarizada e o fator $(k)^{1/2}$ é necessário para a mudança da normalização das funções do contínuo.

A seção de choque de fotoionização duplamente diferencial é dada por:

$$\frac{d^2\sigma^{L,V}}{d\Omega_{\hat{k}}d\Omega_{\hat{n}}} = \frac{4\pi^2 E}{c} \left| I_{\mathbf{k},\hat{n}}^{L,V} \right|^2, \quad (2.117)$$

Expandindo os elementos de matriz de dipolo em ondas parciais (harmônicos esféricos):

$$I_{\mathbf{k},\hat{n}}^{L,V} = \left[\frac{4\pi}{3} \right]^{1/2} \sum_{lm\mu} I_{lm\mu}^{L,V} Y_{lm}^*(\Omega_{\hat{k}}) Y_{l\mu}^*(\Omega_{\hat{n}}), \quad (2.118)$$

chega-se à expressão da matriz de elementos de ondas parciais na aproximação de comprimento de dipolo e de velocidade de dipolo dadas por, respectivamente:

$$I_{lm\mu}^L = (k)^{1/2} \langle \Psi | r_{\mu} | \phi \rangle, \quad (2.119)$$

$$I_{lm\mu}^V = \frac{(k)^{1/2}}{E} \langle \Psi | \nabla_{\mu} | \phi \rangle, \quad (2.120)$$

onde

$$r_{\mu} = \begin{cases} \mp(x \pm iy)/2^{1/2}, & \mu = \pm 1, \\ z, & \mu = 0. \end{cases} \quad (2.121)$$

em 2.119 e

$$\nabla_{\mu} = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\mp \left(\frac{\partial}{\partial x} \right) \pm i \left(\frac{\partial}{\partial y} \right) \right], & \mu = \pm 1, \\ \frac{\partial}{\partial z}, & \mu = 0. \end{cases} \quad (2.122)$$

em 2.120.

A seção de choque de fotoionização total média, sobre todas as direções é:

$$\sigma^{L,V} = \frac{4\pi^2}{3c} E \left[\sum_{\mu} D_{\mu} \right], \quad (2.123)$$

onde

$$D_{\mu} = \sum_l \left| I_{l,\Delta m-\mu,\mu}^{L,V} \right|^2. \quad (2.124)$$

Formalmente haverá equivalência entre as seções de choque na aproximação de comprimento e de velocidade de dipolo se as funções de onda utilizadas nos cálculos forem as autofunções exatas do Hamiltoniano eletrônico. Porém, quando se usa funções de ondas aproximadas, não se garante a igualdade das seções de choque [17]. Entretanto, o comportamento similar entre as duas aproximações é uma medida da qualidade dos cálculos e resultados obtidos.

A seção de choque diferencial é dada por:

$$\frac{d\sigma^{L,V}}{d\Omega_{\hat{k}}} = \frac{\sigma^{L,V}}{4\pi} [1 + \beta_{\hat{k}}^{L,V} P_2(\cos \theta)]. \quad (2.125)$$

onde θ é o ângulo entre a direção da luz polarizada e o momentum do elétron, $P_2(\cos \theta)$ é o polinômio de Legendre de grau 2 e $\beta_{\hat{k}}^{L,V}$ é o parâmetro de assimetria, dado por:

$$\begin{aligned} \beta_{\hat{k}}^{L,V} = \frac{3}{5} \left[\frac{1}{\sum_{\mu} D_{\mu}} \right] \sum (-1)^{m-\mu} I_{lm\mu}^{L,V} (I_{l'm'\mu'}^{L,V}) * [(2l+1)(2l'+1)]^{1/2} \times \\ \times (1100|20)(ll'00|20)(11-\mu\mu'|2\mu'')(ll'-m-m'|2-\mu''), \end{aligned} \quad (2.126)$$

onde $(j_1 j_2 m_1 m_2 | j_3 m_3)$ são coeficientes de Clebsch-Gordan. O β depende apenas da energia do fóton e o sub-índice \hat{k} implica que β descreve a distribuição dos fotoelétrons, mas não depende da sua direção.

Outra forma de expressar o parâmetro de assimetria é a da distribuição angular do detector, que corresponde ao experimento onde a orientação do alvo é fixada no sistema de referência do laboratório. A seção de choque é então integrada sobre todas as direções possíveis de emissão de fotoelétrons e é dada por 2.125, onde, neste caso, θ é o ângulo entre a direção da luz polarizada e o eixo z molecular. Nesse caso, o parâmetro de assimetria $\beta_{\hat{n}}$ é dado por:

$$\beta_{\hat{n}}^{L,V} = \frac{[2D_0 - (D_{-1} + D_{+1})]}{\sum_{\mu} D_{\mu}}. \quad (2.127)$$

dependendo apenas das direções de emissão.

A diferença entre as equações 2.126 e 2.127 é que a primeira é utilizada para cálculos teóricos e a segunda para experimentos. Neste trabalho é utilizada a equação 2.126 para os cálculos dos parâmetros de assimetria β .

Capítulo 3

Metodologia

Nesta seção são explicitados os métodos utilizados para obtenção dos parâmetros necessários nos arquivos de entrada para a simulação da fotoionização, cujos valores e resultados estão no Capítulo 4.

A figura 3.1 representa esquematicamente as etapas desenvolvidas para estruturação do *input*, que consistem na definição da geometria molecular, determinação dos potenciais de ionização e polarizabilidades de cada orbital a serem utilizados, definição dos parâmetros ótimos de simulação e, finalmente, cálculo das seções de choque de fotoionização e parâmetros de assimetria.

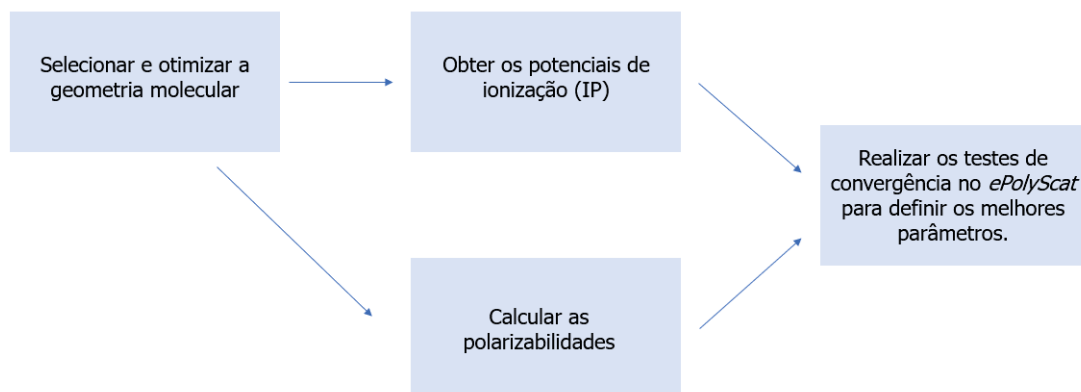


Figura 3.1: Etapas para obtenção dos parâmetros necessários para o *input*.

3.1 Determinação da geometria molecular

A determinação da geometria molecular é o primeiro passo para a simulação do fenômeno de fotoionização. Através das coordenadas atômicas de cada sistema molecular é possível determinar as propriedades do sistema que está sendo fotoionizado.

A determinação da geometria molecular se deu através de uma busca bibliográfica de forma que foram selecionadas as seguintes fontes para as moléculas-alvo do estudo:

- Óxido de etileno: A geometria utilizada para esta molécula foi retirada do artigo D A

Winkler *et al* [18], a qual foi obtida através de experimentos de espectroscopia e obtida através do método PWIA-DFT com o conjunto de bases TZVP.

- Álcool vinílico: A geometria utilizada para esta molécula foi retirada do artigo Sui So, Uta Wille e Gabriel da Silva [8], a qual foi obtida através do método M06-2X com o conjunto de bases 6-31G(2df,p).

Após a definição da geometria, há a etapa de otimização feita através do software Gaussian 09, que é um pacote de química computacional desenvolvido por John Pople e seu grupo de pesquisa da *Carnegie Mellon University* em 1970. O nome se origina do uso de orbitais gaussianos para acelerar os cálculos de estrutura eletrônica molecular, em oposição ao uso de orbitais do tipo Slater, uma escolha feita para melhorar o desempenho das capacidades limitadas de computação à época para cálculos Hartree-Fock [19, 20].

Foi utilizado o método RHF¹ com o conjunto de bases aug-cc-pVTZ [28, 29, 30, 31], a partir do qual foi obtido o arquivo de saída do Gaussian com todas as informações moleculares relevantes, como a energia de Hartree e especificação das coordenadas otimizadas através do método MP2(full).

3.2 Obtenção dos Potenciais de Ionização (IP)

O potencial - ou energia - de ionização é a energia mínima necessária para se arrancar um elétron de determinado orbital molecular. Podem ser determinados experimentalmente ou através de métodos computacionais. Neste trabalho foram obtidos alguns potenciais de ionização através de busca bibliográfica por trabalhos experimentais e outros foram simulados e calculados no Gaussian 09, através dos métodos CCSD(T) [21, 22, 23, 24] e EOM-CCSD [25, 26, 27], com o conjunto de bases aug-cc-pVTZ. Estes métodos utilizam cálculos de *coupled cluster*, usando substituições simples e duplas do determinante Hartree-Fock.

Para efeitos de simulação, são consideradas as energias de ionização e do elétron ejetado na malha escolhida. Por exemplo, definindo-se um conjunto e_i para as energias do elétron ejetado, a primeira energia do fóton incidente no alvo para cada orbital será $IP_{orb} + e_1$.

Os resultados podem ser verificados no Capítulo 4 nas tabelas 4.2 para o óxido de etileno e 4.9 para o álcool vinílico.

3.3 Cálculo da Polarizabilidade

Para o cálculo do potencial de polarização, é necessário o valor da polarizabilidade do alvo. A parcela do potencial de polarização de longo alcance depende de:

¹método de Hartree-Fock para sistemas de camada fechada.

$$V^P \approx \frac{\alpha}{r^4}, \quad r \rightarrow \infty. \quad (3.1)$$

onde α é polarizabilidade média.

Para este fim, são necessárias as polarizabilidades do estado fundamental do íon molecular e dos estados excitados correspondentes.

A polarizabilidade é uma grandeza que determina a facilidade com que a matéria adquire um momento de dipolo elétrico (\mathbf{p}) quando sujeita a um campo elétrico \mathbf{E} :

$$\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E}, \quad \alpha = \begin{vmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{vmatrix}. \quad (3.2)$$

No pacote computacional *ePolyScat-E* é possível entrar diretamente com a polarizabilidade média ou com os tensores de polarizabilidade. Normalmente, utilizam-se os elementos diagonais $(\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz})$, os quais são equivalentes a utilizar a polarizabilidade média. No caso de espalhamento de elétrons por moléculas neutras, preferencialmente se utilizam os valores experimentais da polarizabilidade média. Porém, há uma dificuldade em se encontrar a polarizabilidade do íon no estado fundamental e nos estados excitados. Desta forma, utilizamos o pacote computacional Gaussian 09 para a obtenção dessas polarizabilidades. O cálculo foi feito no nível DFT-UB3LYP, com o conjunto de bases aug-cc-pVTZ, utilizando a opção Polar. Um cálculo DFT [32, 33, 34] adiciona uma etapa a cada fase principal de um cálculo Hartree-Fock, tornando os cálculos mais precisos. A precisão dos cálculos DFT também depende do número de pontos usados na integração numérica. B3LYP [35, 36] é um funcional que inclui troca exata e correções. Os valores das polarizabilidades utilizados para cada estado iônico podem ser verificados nas tabelas 4.3 e 4.4 para o óxido de etileno e 4.10 para o álcool vinílico, no Capítulo 4.

3.4 Pacote Computacional *ePolyScat-E*

O pacote computacional *ePolyScat-E* é um conjunto de programas segmentados e bibliotecas na linguagem FORTRAN 90 que pode ser utilizado para estudar tanto o espalhamento de elétrons por moléculas neutras e iônicas, quanto a fotoionização molecular. Foi desenvolvido por R. R. Lucchese, A. P. P. Natalense, J. Lopez Dominguez, N. Sanna, e F. A. Gianturco [37]. Para se obter a descrição do processo de fotoionização, utilizam-se as funções de onda do estado inicial, da molécula-alvo neutra, do íon molecular e do elétron do contínuo. No nosso caso, o *ePolyScat-E* é utilizado para obter a função de onda do fotoelétron. Ao potencial estático-troca também é adicionado o termo que representa o efeito de polarização da molécula. Todos os cálculos são realizados na geometria da molécula neutra. As funções de onda do contínuo são obtidas com o auxílio do Método Variacional de Schwinger [39].

Os parâmetros mais importantes utilizados nos cálculos são:

- R_{max} : número real que especifica o valor máximo r , em angstroms, na grade numérica radial;
- E_{max} : número real que especifica o valor máximo da energia cinética do elétron, em eV e também é utilizado pelo comando *GenGrid* para controlar a densidade da grade radial;
- L_{max} : número inteiro que controla a convergência da expansão em ondas parciais através do valor do momento angular l máximo para a função de onda;
- L_{maxI} : número inteiro que corresponde ao l máximo efetivo utilizado nos cálculos do potencial de espalhamento. Seu valor mínimo é igual a $2 \times L_{max}$;
- L_{maxA} : número inteiro que especifica o truncamento da função de onda para r grande;
- L_{maxK} : número inteiro que determina o valor máximo para l usado nas expansões assintóticas das soluções homogêneas. Ou seja, o máximo valor de l para a expansão da matriz K de espalhamento.

Estes parâmetros computacionais são definidos através de testes de convergência, independentes dos orbitais, no método variacional iterativo programado no *ePolyScat-E*.

3.4.1 Testes de convergência - Óxido de etileno

Foram feitos testes de convergência para ambas as moléculas, de modo a otimizar o tempo computacional e manter a qualidade dos resultados. Estes testes foram realizados para as energias (E_{max}) 0,05 eV, 10,00 eV e 20,00 eV variando os parâmetros R_{max} , L_{max} , L_{maxA} e L_{maxK} .

A molécula de óxido de etileno pertence ao grupo de simetria pontual C_{2v} , portanto os orbitais moleculares possuem as simetrias a_1 , a_2 , b_1 e b_2 .

Os primeiros testes foram realizados para o elétron do contínuo de simetria a_1 , ejetado do orbital molecular $6a_1$. L_{max} foi variado de 35 a 70, mantendo os outros parâmetros fixos. Esse parâmetro é o mais importante na expansão em ondas parciais, pois é o máximo L utilizado na expansão das funções de onda molecular e do contínuo, o qual tem impacto na determinação do potencial de interação. Os valores para as seções de choque de fotoionização nas aproximações de velocidade de dipolo (V) e de comprimento de dipolo (L) para cada parâmetro, bem como o tempo computacional podem ser observados na tabela 3.1. Pode-se verificar que a variação da seção de choque de fotoionização para energias mais altas é menor quando comparado com a energia mais baixa. Portanto, conclui-se que a energia que mais influencia na escolha do parâmetro ideal é 0,05 eV. Devido ao tempo computacional e à estabilidade de σ [$\sigma(L_{max} = x)/\sigma(L_{max} = x + 5) < 1\%$], foi escolhido o valor de $L_{max} = 55$.

O parâmetro L_{maxA} citado acima é o máximo valor de L utilizado para expandir as funções de ondas para r grandes. Isso será útil para a determinação da matriz K do espalhamento. Neste caso, foi definido o valor $L_{maxA} = 30$.

Tabela 3.1: Testes variando L_{max} , mantendo L_{maxA} , L_{maxK} e R_{max} constantes.

L_{max}	Energia (eV)	σ_V (Mb)	σ_L (Mb)	Tempo (hh:mm:ss)
35	0,05	2,7456714	3,2181552	05:55:00
	10,00	4,3644539	5,7211016	
	20,00	1,9214673	2,4992989	
40	0,05	2,7573254	3,1971014	04:32:00
	10,00	4,3649283	5,7089488	
	20,00	1,9195011	2,4903684	
45	0,05	2,7646598	3,1801654	06:42:00
	10,00	4,3650119	5,7001172	
	20,00	1,9181502	2,4841437	
50	0,05	2,7889642	3,1696895	06:43:00
	10,00	4,3649952	5,6941752	
	20,00	1,9171923	2,4799365	
55	0,05	2,7715548	3,1572889	07:24:00
	10,00	4,3649485	5,6897712	
	20,00	1,9164937	2,4768506	
60	0,05	2,7733531	3,1495025	08:24:00
	10,00	4,3648766	5,6865067	
	20,00	1,9159791	2,4745877	
65	0,05	2,7744551	3,1435192	10:29:00
	10,00	4,3648166	5,6841629	
	20,00	1,9156096	2,4729677	
70	0,05	2,7752654	3,1387655	12:25:00
	10,00	4,3647606	5,6823223	
	20,00	1,9153191	2,4716985	

O segundo parâmetro estudado foi L_{maxK} , no qual seu valor foi variado de 8 até 15, mantendo os outros parâmetros fixos. Esse parâmetro é o máximo valor de L utilizado na expansão de ondas parciais da matriz K. Os valores para as seções de choque de fotoionização para cada parâmetro variado, bem como o tempo computacional podem ser observados na tabela 3.2.

Como as seções de choque não sofreram variações, foi escolhido $L_{maxK} = 12$ devido ao tempo computacional e convergência nos resultados.

Tabela 3.2: Testes variando L_{maxK} , mantendo L_{max} , L_{maxA} e R_{max} constantes.

L_{maxK}	Energia (eV)	σ_V (Mb)	σ_L (Mb)	Tempo (hh:mm:ss)
08	0,05	2,7715548	3,1572889	07:24:00
	10,00	4,3649485	5,6897712	
	20,00	1,9164937	2,4768506	
12	0,05	2,7715548	3,1572889	07:39:00
	10,00	4,3649485	5,6897713	
	20,00	1,9164937	2,4768506	
15	0,05	2,7715548	3,1572889	07:24:00
	10,00	4,3649485	5,6897713	
	20,00	1,9164937	2,4768506	

Por fim, o último parâmetro analisado foi o R_{max} , conforme exposto na tabela 3.3. Esse parâmetro está relacionado com o máximo valor da grade radial utilizada para os cálculos numéricos da função de onda e para a obtenção da matriz-K. Como a variação das seções de choque de fotoionização foi extremamente pequena, e a variação do tempo do cálculo não foi significativa, optamos por utilizar o maior valor de R_{max} a fim de evitar problemas para energias maiores do elétron ejetado. Assim, o valor escolhido foi $R_{max} = 20 \text{ \AA}$.

Tabela 3.3: Testes variando R_{max} , mantendo L_{max} , L_{maxA} e L_{maxK} constantes.

R_{max} (u.a.)	Energia (eV)	σ_V (Mb)	σ_L (Mb)	Tempo (hh:mm:ss)
15	0,05	2,7715548	3,1572889	07:39:00
	10,00	4,3649485	5,6897713	
	20,00	1,9164947	2,4764522	
18,5	0,05	2,7715687	3,15730479	10:00:00
	10,00	4,3649485	5,6897713	
	20,00	1,9164948	2,4765523	
20	0,05	2,7715529	3,157287	06:36:00
	10,00	4,3649485	5,6897713	
	20,00	1,9164948	2,4768523	

Portanto, levando em consideração a convergência dos resultados e o gasto computacional, os parâmetros $L_{max} = 55$, $L_{maxA} = 30$, $L_{maxK} = 12$ e $R_{max} = 20$ foram escolhidos para esta molécula, conforme tabela 3.4.

Tabela 3.4: Valores dos parâmetros otimizados para o óxido de etileno.

L_{max}	L_{maxA}	L_{maxK}	R_{max} (u.a.)
55	30	12	20

3.4.2 Testes de convergência - Álcool vinílico

Para o caso desta molécula, esperava-se utilizar os mesmos parâmetros definidos para o óxido de etileno, mas os cálculos se tornaram inviáveis do ponto de vista de custo computacional, tanto em memória RAM quanto de disco, devido a essa molécula possuir menos simetria que a anterior. A molécula de álcool vinílico pertence ao grupo pontual C_S , e os orbitais moleculares possuem simetrias a' e a'' . Desta forma, foi feito o primeiro teste de convergência para o elétron do contínuo de simetria a'' ejetado do orbital mais externo de simetria $2a''$, no qual foi avaliado primeiramente o parâmetro L_{max} , com L_{maxA} variando de 25 a 30, enquanto os outros se mantiveram fixos:

Tabela 3.5: Testes variando L_{max} , mantendo L_{maxA} , L_{maxK} e R_{max} constantes.

L_{max}	L_{maxA}	Energia (eV)	σ_V (Mb)	σ_L (Mb)	Tempo (hh:mm:ss)
30	25	0,05	13,202232	23,142598	13:22:00
		10,00	3,053833	4,182070	
		20,00	1,475843	1,922313	
35	30	0,05	13,172182	23,070298	29:11:00
		10,00	3,053303	4,179932	
		20,00	1,475378	1,921752	
40	30	0,05	13,157182	23,033468	34:27:00
		10,00	3,053023	4,178813	
		20,00	1,475152	1,921472	
45	30	0,05	13,149222	23,013617	39:59:00
		10,00	3,052863	4,178181	
		20,00	1,475034	1,921327	

Como os resultados para as seções de choque da tabela 3.5 já estavam convergidos para aqueles parâmetros adotados, foi feito um segundo teste, no qual os parâmetros $L_{maxK} = 8$ e $R_{max} = 15$ se mantiveram fixos enquanto L_{max} foi variado. O intuito deste teste foi de avaliar a convergência dos resultados obtidos anteriormente e se, caso a qualidade fosse mantida, se haveria algum ganho de tempo computacional caso os parâmetros fossem reduzidos. Os valores utilizados para os parâmetros, as seções de choque de fotoionização e o tempo computacional

gasto estão detalhados na tabela 3.6.

Tabela 3.6: Testes variando L_{max} e L_{maxA} , mantendo L_{maxK} e R_{max} constantes.

L_{max}	L_{maxA}	Energia (eV)	σ_V (Mb)	σ_L (Mb)	Tempo (hh:mm:ss)
		0,05	13,202221	23.142576	
30	25	10,00	3,053310	4,182070	11:26:00
		20,00	1,475835	1,922299	
		0,05	13,172117	23,070135	
35	30	10,00	3,053310	4,179942	23:32:00
		20,00	1,475370	1,921733	
		0,05	13,157100	23,033241	
40	30	10,00	3,053026	4,178808	29:56:00
		20,00	1,475144	1,921454	
		0,05	13,149211	23,013594	
45	30	10,00	3,052863	4,178180	39:53:00
		20,00	1,475027	1,921312	

Levando em consideração a convergência dos resultados e o gasto computacional, os parâmetros $L_{max} = 30$, $L_{maxA} = 25$, $L_{maxK} = 8$ e $R_{max} = 15 \text{ \AA}$ foram escolhidos para as simulações do álcool vinílico, conforme tabela 3.7. Note que o gasto computacional para esta molécula é muito superior ao do óxido de etileno. O motivo dessa diferença está na simetria das moléculas, que acaba variando o tamanho das matrizes e complexidade dos cálculos, influenciando no gasto computacional.

Tabela 3.7: Valores dos parâmetros utilizados para o álcool vinílico.

L_{max}	L_{maxA}	L_{maxK}	R_{max} (u.a.)
30	25	08	15

Capítulo 4

Resultados e discussão

Neste capítulo são apresentados os resultados das seções de choque de fotoionização e dos parâmetros de assimetria primeiramente para as moléculas óxido de etileno e, posteriormente, para o álcool vinílico.

4.1 Óxido de etileno

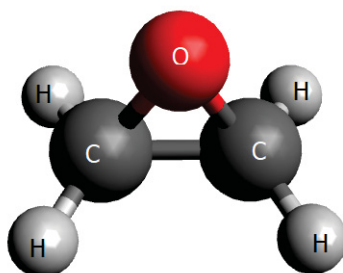


Figura 4.1: Estrutura do Óxido de etileno.

O óxido de etileno, ilustrado na figura 4.1, pertence ao grupo pontual C_{2v} , tendo sua configuração eletrônica dada por:

$$[(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_1)^2](3a_1)^2(4a_1)^2(2b_1)^2(1b_2)^2(5a_1)^2(3b_1)^2(1a_2)^2(6a_1)^2(2b_2)^2, \quad (4.1)$$

onde os orbitais em vermelho são *core*, isto é, não são orbitais de valência e são basicamente orbitais atômicos, para os quais não foi calculada a fotoionização.

A energia molecular, em hartree¹ foi calculada através do método RHF no Gaussian 09 com o conjunto de bases aug-cc-pVTZ e está na tabela 4.1:

¹1 hartree=27,2114 eV=4,35974×10¹⁸ J.

Tabela 4.1: Energia total da molécula de óxido de etileno.

Calculada	Basch [40]	Snyder [41]	Brunger <i>et al</i> [42]
-152,92972	-152,8012	-152,80120	-152,91805

A comparação entre estas energias foi retirada do artigo D A Winkler *et al* [18], o qual refez os cálculos utilizando métodos DFT com orbitais Hartree-Fock, implementados por Brunger *et al* [42], tanto no Gaussian como no GAMESS. Demais detalhes podem ser obtidos através dos artigos dos autores [18] e [42].

4.1.0.1 Potenciais de ionização

Os potenciais de ionização dos orbitais $2b_2$ a $1b_2$ foram obtidos experimentalmente por D A Winkler *et al* [18], cujo erro experimental estimado foi de 5%. Como não há dados experimentais para os orbitais $2b_1$ a $3a_1$, estas energias de ionização foram calculadas neste trabalho e utilizadas, já que a diferença entre os valores calculados e experimentais nos orbitais $2b_2$ a $1b_2$ ficaram dentro do erro experimental, validando a metodologia utilizada no cálculo da energia de ionização. Os potenciais de ionização utilizados neste trabalho estão destacados em negrito na tabela 4.2:

Tabela 4.2: Potenciais de Ionização utilizados para o óxido de etileno. Os valores em negrito foram utilizados neste trabalho.

Orbital	IP (eV) [18]	IP calculado (eV)	Erro (%)
$2b_2$	10,57	10,625	0,52
$6a_1$	11,70	11,92	1,88
$1a_2$	14,20	14,12	0,56
$3b_1$	13,70	14,39	5,04
$5a_1$	16,60	16,78	1,09
$1b_2$	17,40	17,20	1,15
$2b_1$	-	19,94	-
$4a_1$	-	20,32	-
$3a_1$	-	21,37	-

4.1.0.2 Polarizabilidades

Os tensores polarizabilidade foram obtidos através do método UB3LYP juntamente com a opção Polar do Gaussian 09, com o conjunto de bases aug-cc-pVTZ. Os termos da diagonal do tensor polarizabilidade estão na tabela 4.3:

Tabela 4.3: Polarizabilidades (u.a.) obtidas para cada estado iônico do óxido de etileno correspondente ao orbital do qual o elétron é ejetado.

Orbital	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	α_{med}
$2b_2$	30,13466	20,88480	21,27319	24,09
$6a_1$	17,92536	14,88120	19,59313	17,47
$1a_2$	28,90056	12,21234	21,22591	20,78
$3b_1$	28,11381	29,98938	20,96176	26,36
$5a_1$	-13,24888	28,43780	62,26284	25,82
$1b_2$	25,26663	19,59867	22,04072	22,30
$2b_1$	85,63699	21,39824	24,55457	43,86
$4a_1$	87,94891	51,24191	99,50599	79,57
$3a_1^*$	214,72508	421,85054	53,08621	229,89

Os valores obtidos para a polarizabilidade média do orbital destacado $3a_1$ destoou muito das obtidas para os outros orbitais. Outros métodos foram então testados e nenhum chegou num resultado razoável. Entendemos que este valor pode não ser propriamente físico, podendo ser um problema numérico no método de cálculo, o qual deve ocorrer somente para alguns estados. Foram feitos testes com outros níveis de cálculo no Gaussian 09 reproduzindo a mesma tendência para a polarizabilidade, como pode ser visto na tabela 4.4:

Tabela 4.4: Polarizabilidades (u.a.) obtidas para o orbital $3a_1$ para o Óxido de etileno.

Método	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	α_{med}
CAM-B3LYP	168,93860	433,46283	53,37450	218,59
UHF	182,63702	392,73821	35,01344	203,46

O CAM-B3LYP é um cálculo DFT que é uma variação do B3LYP e possui uma precisão maior enquanto o UHF é um cálculo Hartree-Fock não restrito [13] e possui uma precisão menor.

Um fato que observamos é que o valor da polarizabilidade não afeta significativamente os resultados da seção de choque de fotoionização quando incluídos os efeitos de polarização, como pode ser visualizado através da figura 4.2. Por exemplo, as seções de choque calculadas para o orbital $3a_1$ da molécula, utilizando a polarizabilidade média do estado fundamental do íon (229,89 u.a.) e a do estado ionizado (24,09 u.a.) tiveram apenas 1,3% de diferença máxima na seção de choque para a simetria do contínuo ka_1 ; 4,4% na simetria kb_1 e 6,2% na simetria kb_2 , apesar da diferença em torno de 900% entre os valores obtidos para a média da

polarizabilidade. Desta forma, concluímos que quando houver dificuldade de acesso aos valores da polarizabilidade de um dado estado, seja por suspeita de que o valor não seja muito confiável, ou mesmo devido à escassez de dados teóricos ou experimentais, uma possibilidade seria de utilizar a polarizabilidade do íon no estado fundamental. Nesse caso, esperamos que o erro causado devido à essa substituição seja inferior a 10% na seção de choque de fotoionização. A comparação entre as seções de choque calculadas com os diferentes valores de polarizabilidades para o orbital $3a_1$ é mostrada na figura 4.2.

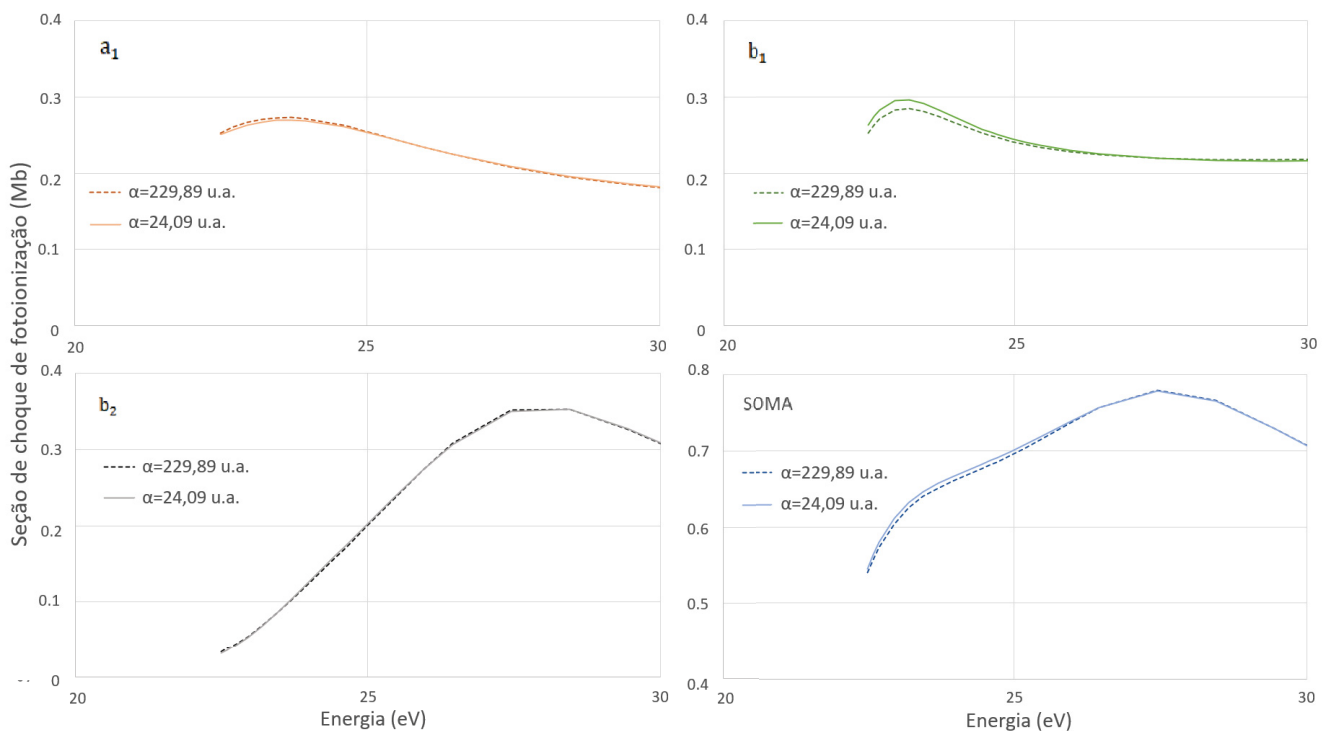


Figura 4.2: Comparação entre as seções de choque de fotoionização calculadas com as polarizabilidades calculadas $\alpha = 229,89u.a.$ e $\alpha = 24,09u.a.$ do estado fundamental do orbital $3a_1$ por simetria (a_1, b_1, b_2 e SOMA) do contínuo, na aproximação de comprimento de dipolo (L).

O valor da polarizabilidade afeta basicamente a região de cruzamento da parte interna com a parte externa do potencial de correlação-polarização. O que o resultado mostra é que, como o efeito de polarização é relativamente pequeno comparado ao efeito de interação coulombiana, a seção de choque praticamente não é afetada pela escolha da polarizabilidade do estado iônico considerado.

4.1.1 Seções de choque de fotoionização

O óxido de etileno pertence ao grupo pontual C_{2v} , então os orbitais de saída podem ter simetria a_1, a_2, b_1 e b_2 . As transições permitidas por dipolo obtidas através da tabela de multiplicação do grupo pontual C_{2v} , C.1, são:

$$\begin{aligned}
\varphi a_1 &\rightarrow ka_1, kb_1, kb_2. & \varphi a_2 &\rightarrow ka_2, kb_1, kb_2. \\
\varphi b_1 &\rightarrow kb_1, ka_1, ka_2. & \varphi b_2 &\rightarrow kb_2, ka_1, ka_2.
\end{aligned}
\tag{4.2}$$

onde φ se refere aos orbitais moleculares e k aos orbitais do contínuo, resultando em três seções de choque parciais para cada orbital molecular. Para a análise das contribuições de cada orbital, é utilizada a soma das contribuições dos orbitais do contínuo. Por exemplo, se o orbital molecular de saída for o de simetria a_1 , as transições permitidas por dipolo para os orbitais do contínuo são ka_1, kb_1 e kb_2 . Portanto, para este orbital serão calculadas as seções de choque para cada transição e somadas as três curvas ($ka_1 + kb_1 + kb_2$) para a análise das seções de choque.

Aproximação estático-troca (SE)

A soma das seções de choque de fotoionização dos 9 orbitais de valência ($3a_1 + 4a_1 + 2b_1 + 1b_2 + 5a_1 + 3b_1 + 1a_2 + 6a_1 + 2b_2$) na aproximação estático-troca é apresentada no gráfico 4.3. O valor máximo da seção de choque é aproximadamente 107,65 Mb e está em torno da energia de 17,55 eV nas aproximações de comprimento (L) e velocidade de dipolo (V), o que revela uma boa concordância na energia, embora os valores na aproximação de velocidade sejam menores para a maioria das energias.

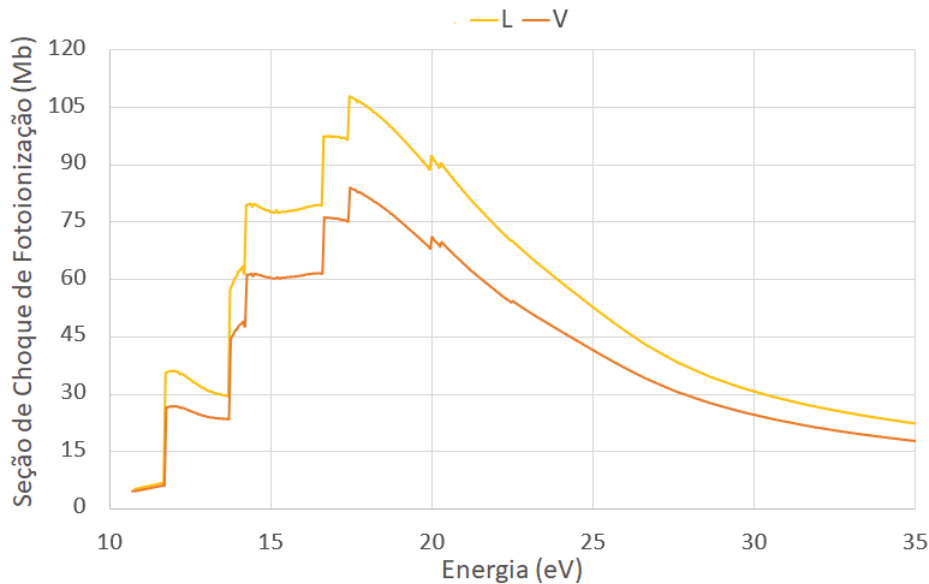


Figura 4.3: Seção de choque de fotoionização na aproximação estático-troca para o óxido de etileno nas aproximações de comprimento de dipolo (L) e velocidade de dipolo (V) da soma dos 9 orbitais de valência ($3a_1 + 4a_1 + 2b_1 + 1b_2 + 5a_1 + 3b_1 + 1a_2 + 6a_1 + 2b_2$).

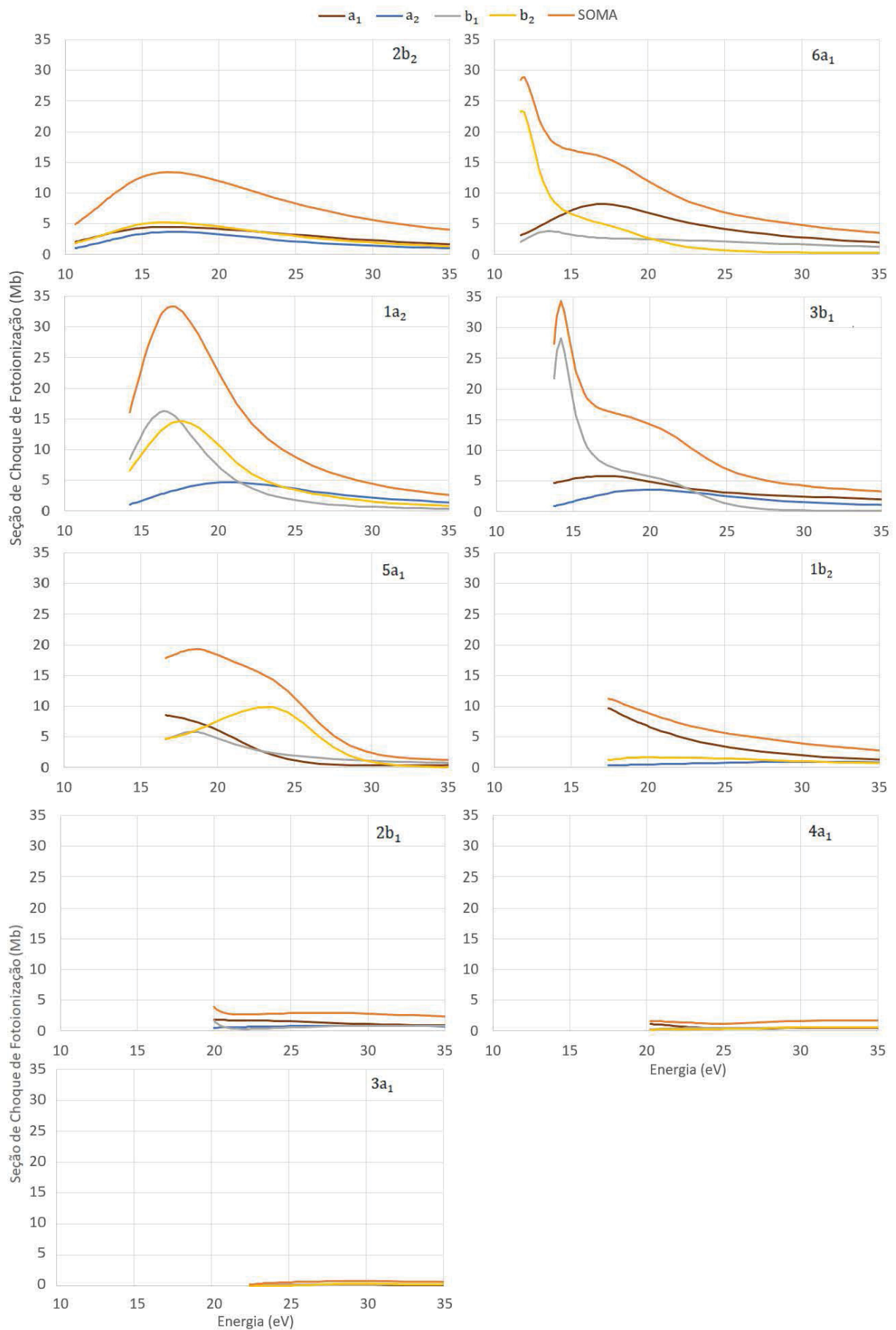


Figura 4.4: Seções de choque de fotoionização na aproximação estático-troca para o óxido de etileno na aproximação de velocidade de dipolo (L) dos orbitais $2b_2$ a $3a_1$ de valência para as simetrias permitidas por dipolo e somadas para um dado orbital.

Nos gráficos da figura 4.4 são apresentadas as seções de choque na aproximação de comprimento de dipolo para as simetrias permitidas para o elétron do contínuo e somadas. Observa-se que o orbital $1a_2$ possui um maior valor para a seção de choque, com seu pico em torno de 17 eV. Em torno de 17,55 eV, o valor da seção de choque deste orbital é de aproximadamente 32 Mb, o que corresponde a cerca de 30% de contribuição na seção de choque somada. Em seguida, os orbitais que mais contribuem para o máximo da seção de choque somada são: $5a_1$, $3b_1$, $6a_1$, $2b_2$ e $1b_2$, conforme tabela 4.5. Os orbitais mais internos que o $1b_2$ possuem um potencial de ionização (conforme tabela 4.2) maiores que 17,55 eV e, portanto, não contribuem para este pico.

A análise das curvas de seção de choque para cada transição e somadas por orbital é importante quando se quer obter qual a probabilidade de que se ocorra a fotoionização a determinada energia para um determinado orbital.

Tabela 4.5: Contribuição de cada orbital para o pico na seção de choque na energia de 17,55 eV.

Orbital	Seção de choque (Mb)	Contribuição
$2b_2$	13,28	12,3%
$6a_1$	15,20	14,1%
$1a_2$	32,45	30,0%
$3b_1$	16,40	15,0%
$5a_1$	19,28	17,9%
$1b_2$	11,16	10,4%

Aproximação estático-troca-polarização (SEP)

Quando o efeito de polarização é considerado nos cálculos, é esperado que o pico da seção de choque seja deslocado para energias menores. Em geral, os estados ressonantes são estabilizados para energias menores quando o efeito de polarização da nuvem eletrônica do alvo é incluída comparado à aproximação estático troca.

Na figura 4.5 está representada graficamente a soma da seção de choque de fotoionização em função da energia do fóton incidente para todos os orbitais de valência ($3a_1+4a_1+2b_1+1b_2+5a_1+3b_1+1a_2+6a_1+2b_2$) na aproximação estático-troca-polarização. O valor máximo se encontra em torno da energia 17,50 eV, cuja seção de choque máxima é 98,95 Mb na aproximação de comprimento de dipolo.

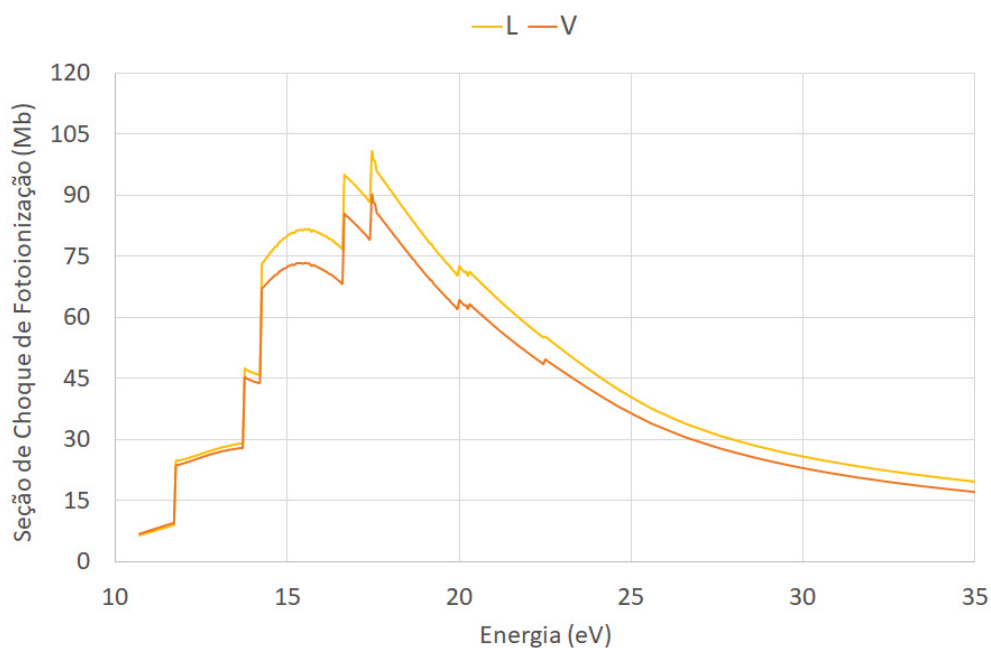


Figura 4.5: Seção de choque de fotoionização na aproximação estático-troca-polarização (SEP) para o óxido de etileno nas aproximações de comprimento de dipolo (L) e velocidade de dipolo (V) da soma dos 9 orbitais de valência, considerando os efeitos de polarização.

Analisando os gráficos da figura 4.6, é possível verificar que os orbitais que mais contribuem para o pico situado na energia de 17,5 eV são: $1a_2$, $5a_1$, $3b_1$, $1b_2$, $6a_1$ e $2b_2$, conforme tabela 4.6.

Tabela 4.6: Contribuição de cada orbital para o pico na seção de choque na energia de 17,5 eV.

Orbital	Seção de choque (Mb)	Contribuição
$2b_2$	12,21	12,5%
$6a_1$	12,86	13,0%
$1a_2$	27,23	27,5%
$3b_1$	14,75	14,9%
$5a_1$	18,48	18,7%
$1b_2$	13,32	13,5%

Os orbitais $2b_1$, $4a_1$ e $3a_1$ possuem um potencial de ionização superior a 17,5 eV e, portanto, não contribuem para este pico. Caso o fóton incidente tenha uma energia entre 25 e 30 eV, estes orbitais podem ter um elétron ejetado para o contínuo, embora a chance de que isso ocorra ainda seja muito baixa, devido a serem orbitais mais internos, como mostra a seção de choque.

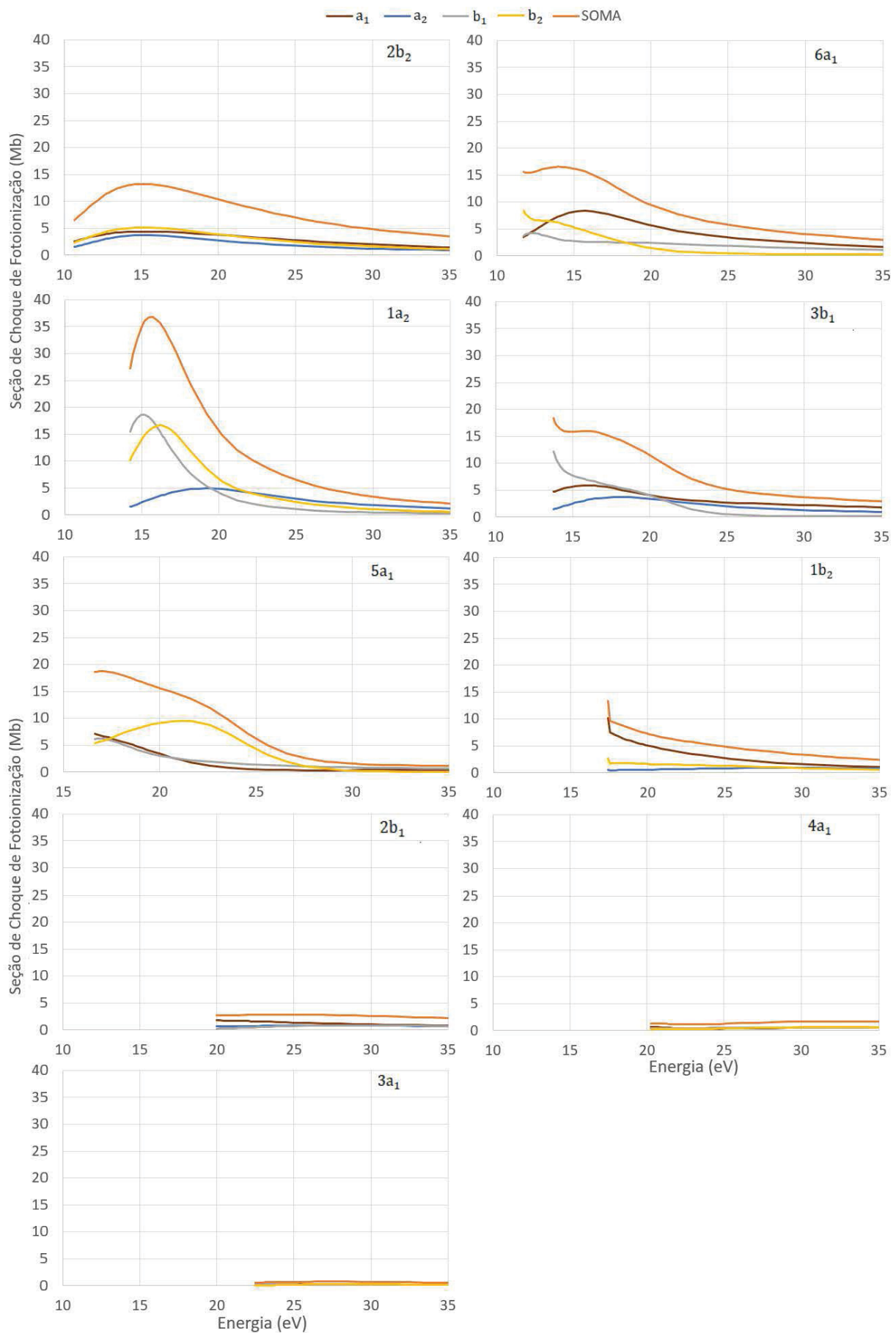


Figura 4.6: Seções de choque de fotoionização no nível SEP para o óxido de etileno na aproximação de velocidade de dipolo (L) dos 9 orbitais de valência para as simetrias permitidas por dipolo e somadas para um dado orbital.

4.1.1.1 Comparação entre os resultados nos níveis SE e SEP.

Nesta seção são comparados os resultados obtidos para a seção de choque na aproximação de comprimento de dipolo para o óxido de etileno, nas aproximações estático-troca e estático-troca-polarização. Na figura 4.7 é possível observar que os canais de fotoionização em ambas as aproximações se abrem nas mesmas energias de ionização, porém com um valor mais alto para a seção de choque no nível SE. Em geral, a seção de choque na aproximação SE é um pouco maior na energia de abertura de um novo canal de ionização. A comparação entre os valores do pico da seção de choque e em qual energia ele ocorre pode ser verificada através da tabela 4.7.

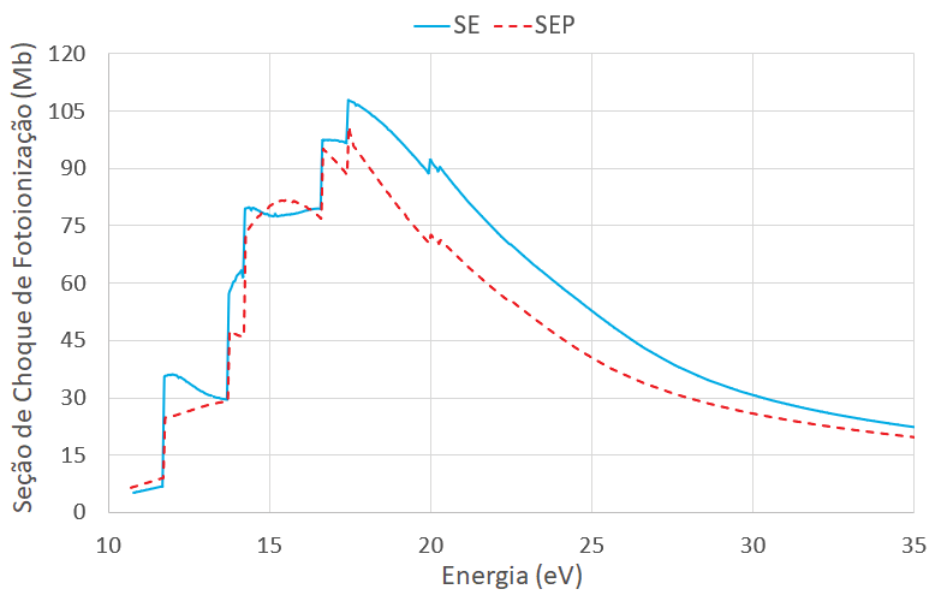


Figura 4.7: Seção de choque de fotoionização teórica nos níveis SE e SEP para o óxido de etileno nas aproximações de comprimento de dipolo (L) da soma dos 9 orbitais de valência.

Tabela 4.7: Comparação das seções de choque nas aproximações SE e SEP para todos os orbitais.

-	Estático-troca (SE)	Estático-troca-polarização (SEP)
Seção de choque (Mb):	107,48	98,95
Energia (eV):	17,55	17,50

Através do gráfico 4.7 e da tabela 4.7 é possível verificar que o valor máximo da seção de choque de fotoionização é levemente maior na aproximação estático-troca e posicionado na energia de 17,55 eV, enquanto está posicionado em 17,50 eV na aproximação com polarização. Embora seja esperado que o pico se desloque para energias menores no nível SEP, não houve uma alteração significativa na posição do pico da seção de choque somada com a inclusão do

efeito de polarização. As diferenças são mais significativas para energias acima do pico. Para entender melhor esse comportamento, na figura 4.8 apresentamos as seções de choque para cada orbital:

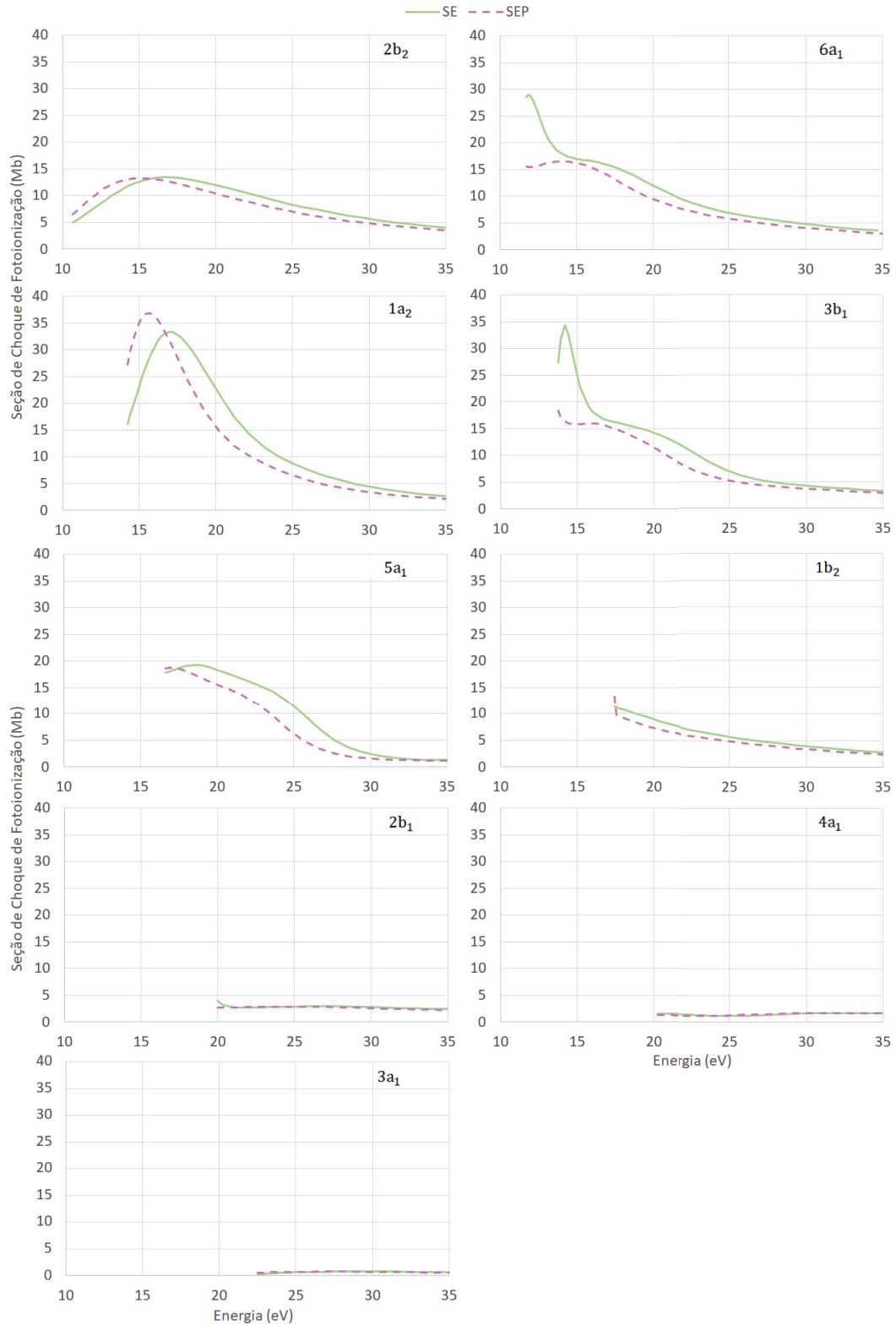


Figura 4.8: Seções de choque nos níveis SE e SEP na aproximação de comprimento de dipolo (L) dos 9 orbitais de valência para a simetria somada do contínuo da molécula óxido de etileno.

Verifica-se que, de fato há um deslocamento do pico para energias menores no nível SEP para os orbitais $2b_2$, $1a_2$, $3b_1$ e $5a_1$, entretanto para o orbital $6a_1$ observa-se o pico mais proeminente apenas no nível SE. Através da tendência da curva, observa-se que ambas as aproximações tem o mesmo comportamento, portanto, acredita-se que o pico na aproximação SEP não esteja posicionado em 14 eV, mas abaixo do *threshold*², como pode ser verificado na tabela 4.8. Como este orbital possui um alto valor para a seção de choque, esse resultado acaba influenciando no comportamento da curva somada. O mesmo ocorre para o orbital $3b_1$.

Tabela 4.8: Posição dos picos da seção de choque de fotoionização nos níveis SE e SEP na aproximação de comprimento de dipolo (L) para a molécula óxido de etileno.

Orbital	Estático-troca (SE)	Estático-troca-polarização (SEP)
$2b_2$	16,6 eV	15,6 eV
$6a_1$	12,0 eV	-
$1a_2$	17,0 eV	15,7 eV
$3b_1$	14,2 eV	-
$5a_1$	18,6 eV	17,1 eV
$1b_2$	17,5 eV	17,5 eV
$2b_1$	20,0 eV	-
$4a_1$	34,2 eV	32,0 eV
$3a_1$	29,4 eV	27,4 eV

4.1.2 Parâmetros de assimetria

Os gráficos do parâmetro de assimetria (β), separados por simetrias do contínuo permitidas por dipolo para cada orbital molecular são apresentados nesta subseção. Este parâmetro está associado à distribuição angular do fotoelétron.

Aproximação estático-troca (SE)

Analisando os gráficos da figura 4.9, pode-se observar que nem todos os orbitais de mesma simetria tem o mesmo comportamento. Em geral, as simetrias que sofrem menos variações em função da energia são a_1 e a_2 , enquanto b_1 e b_2 têm variações mais aparentes.

²Limiar definido pelo potencial de ionização de cada orbital molecular.

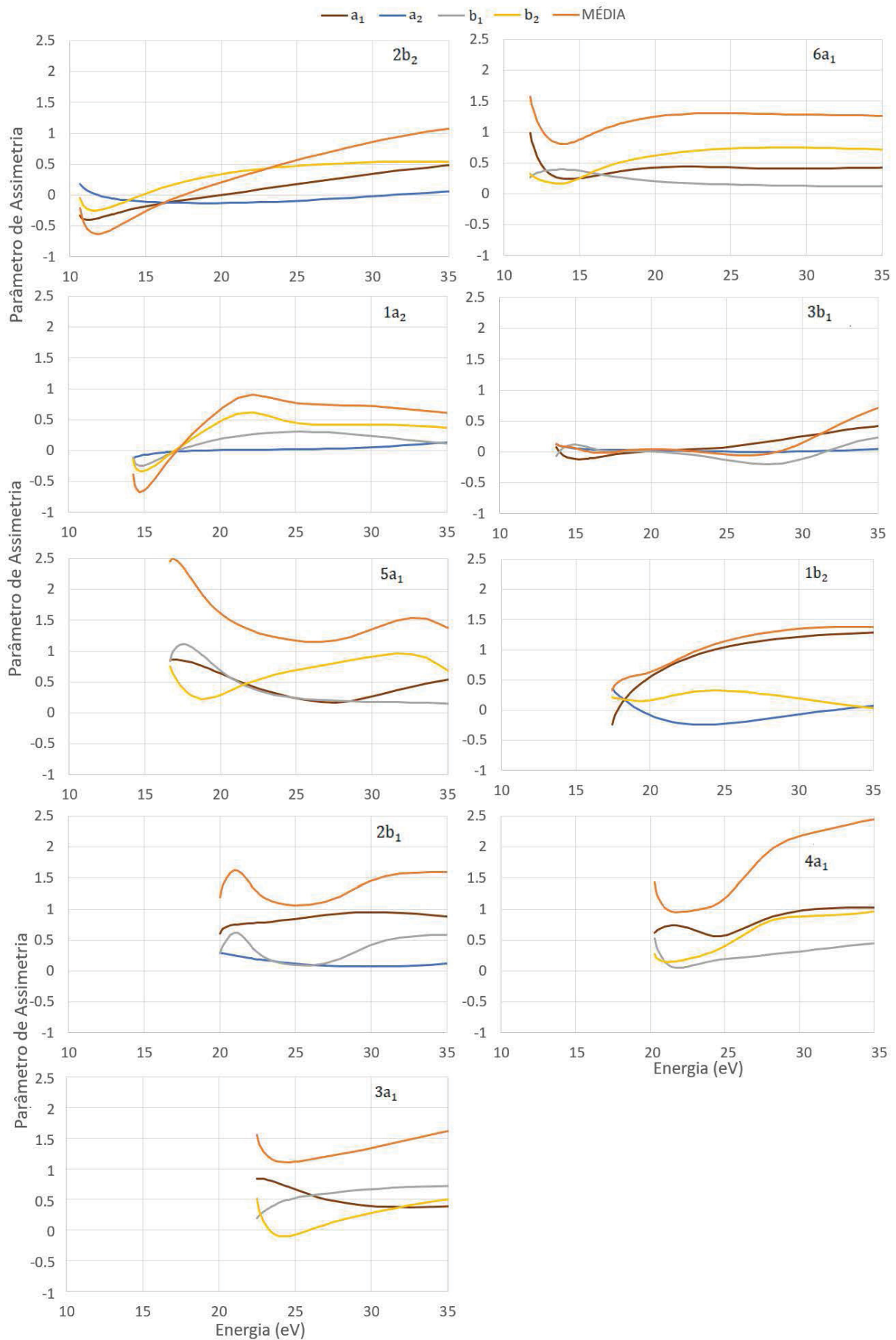


Figura 4.9: Parâmetros de assimetria calculados no nível SE na aproximação de comprimento de dipolo (L) para cada simetria do contínuo permitida por dipolo e o valor médio para os 9 orbitais de valência do óxido de etileno.

Analisando o gráfico referente ao orbital $1a_2$, verifica-se a presença de um mínimo na curva correspondente à média do parâmetro de assimetria entre 10 e 15 eV. Esse mínimo no comportamento da curva do β pode ser um indicativo de que nesta região há um pico na seção de choque de fotoionização para esse orbital. Na figura 4.13 Retornando ao gráfico da figura 4.4, pode-se confirmar a existência desse máximo na seção de choque somada. Entretanto, observando as simetrias do contínuo, pode-se verificar que as transições para as simetrias b_1 e b_2 apresentam picos de ressonâncias nessa região, enquanto que a simetria a_2 não apresenta. Essa correlação entre o mínimo no parâmetro de assimetria e o pico da ressonância na seção de choque é observada em alguns trabalhos experimentais. Nesse trabalho, observamos a correlação entre as simetrias do contínuo que formam ressonância e a formação dos picos nas curvas de seção de choque.

Analisando o gráfico correspondente ao orbital $5a_1$ da figura 4.9, observa-se um comportamento diferente entre as simetrias b_2 , a_2 e a_1 do contínuo, onde a primeira apresenta uma região de mínimo. Retornando ao gráfico 4.4 das seções de choque, observa-se que é apresentado um pico na simetria b_2 entre as energias 20 e 25 eV, enquanto as outras não possuem um pico visível, indicando que na região em que o parâmetro de assimetria possui seu valor mínimo possivelmente estará o pico da seção de choque.

Aproximação estático-troca-polarização (SEP)

Nesta seção apresentamos os resultados para os parâmetros de assimetria para cada orbital de valência, incluindo os efeitos de polarização.

No geral, o comportamento é o mesmo que o observado no cálculo na aproximação SE, apenas com o deslocamento da posição de mínimo para energias menores. Analisando o orbital $1a_2$ da figura 4.11, observa-se que as simetrias b_2 e b_1 possuem um mínimo, enquanto a a_2 permanece praticamente constante. Retornando ao gráfico da seção de choque correspondente, verifica-se um pico proeminente entre as energias 15 e 20 eV das simetrias b_2 e b_1 enquanto a_2 não apresenta um valor máximo considerável.

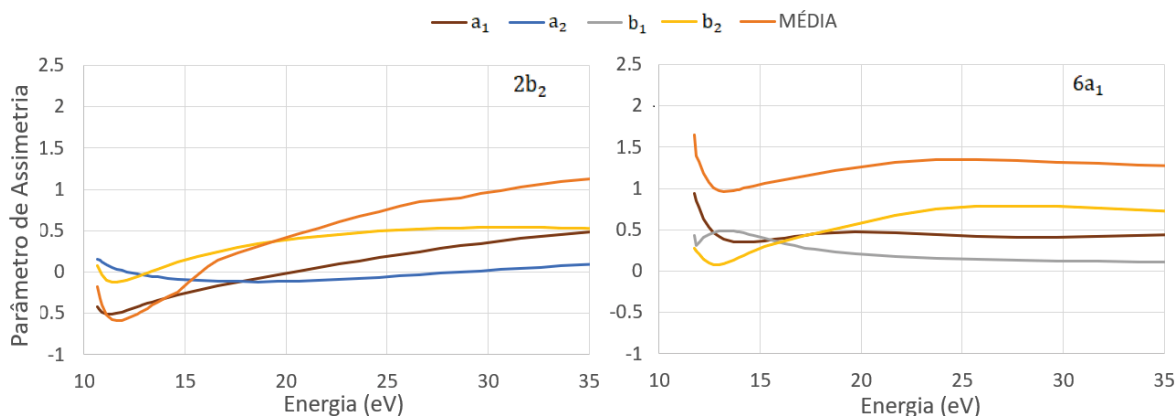


Figura 4.10: Parâmetros de assimetria calculados no nível SEP na aproximação de comprimento de dipolo (L) para os dois orbitais mais externos de valência do óxido de etileno.

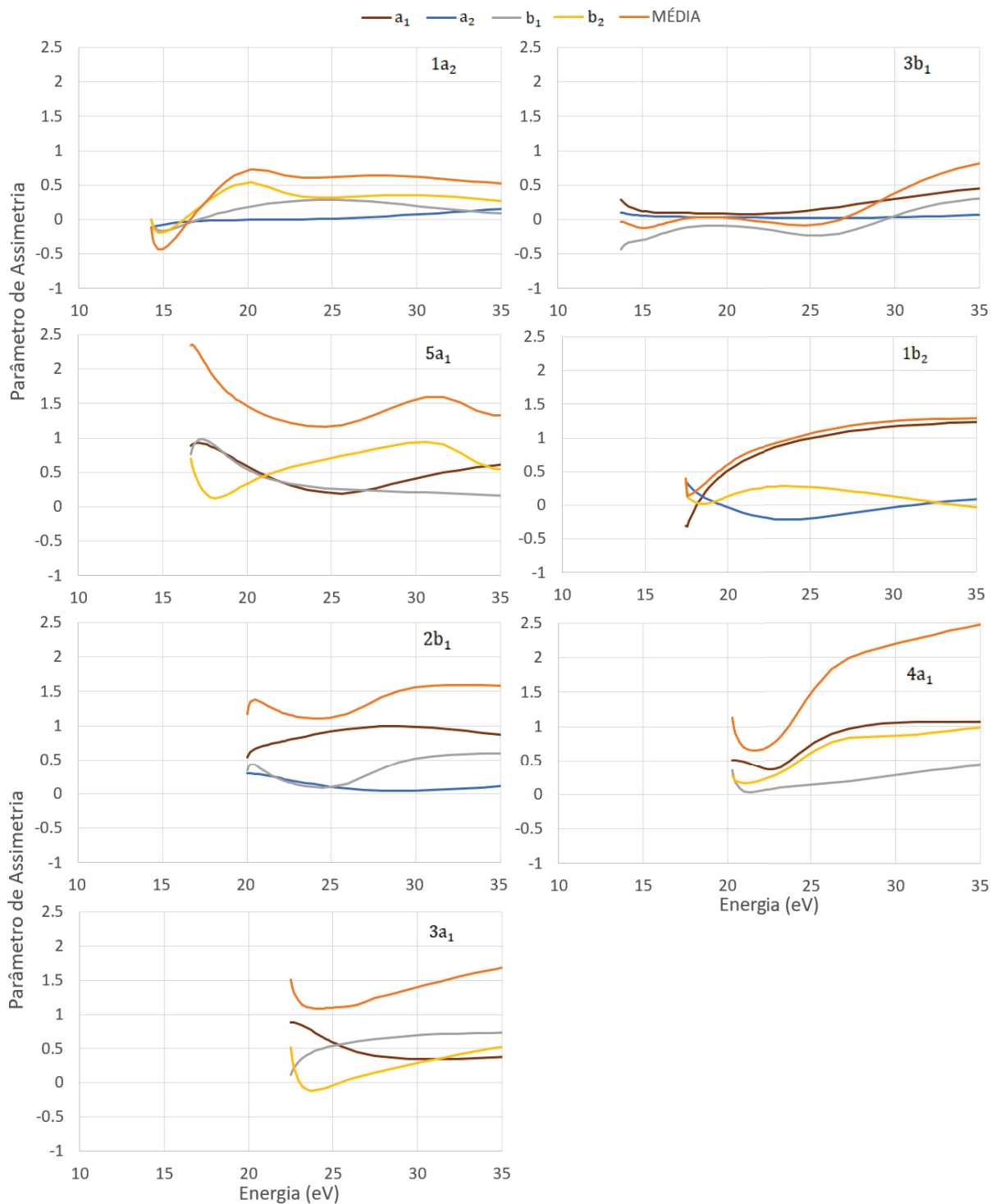


Figura 4.11: Parâmetros de assimetria calculados no nível SEP na aproximação de comprimento de dipolo (L) para os orbitais $1a_2$ a $3a_1$ de valência do óxido de etileno.

4.1.2.1 Comparação entre os resultados nos níveis SE e SEP.

Nos gráficos da figura 4.12 pode-se verificar as comparações entre os resultados para os parâmetros de assimetria nas aproximações estático-troca e estático-troca-polarização e a representação espacial de cada orbital molecular, geradas através do *software* MacMolPlt, com

auxílio do *output* do pacote computacional GAMESS.

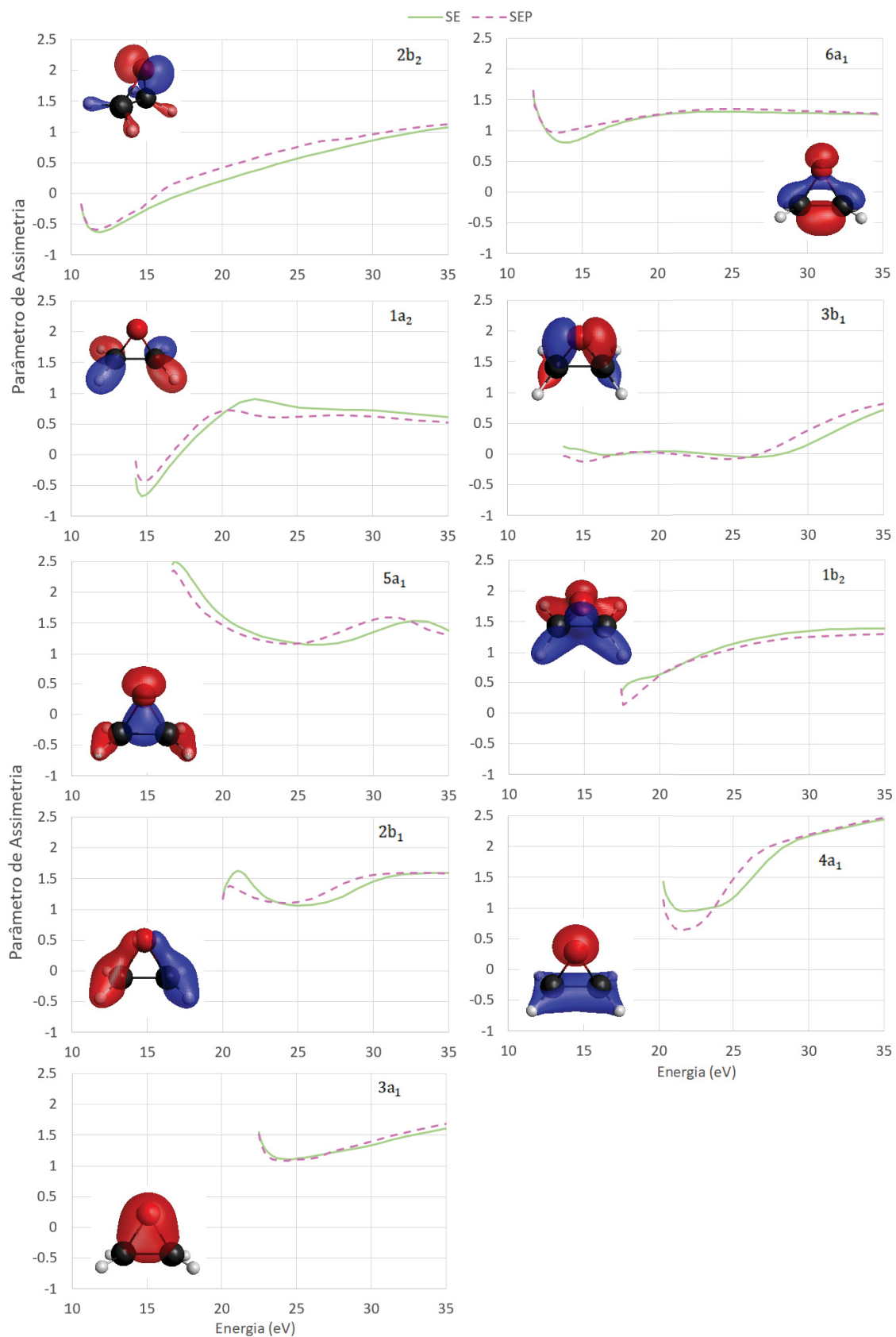


Figura 4.12: Parâmetros de assimetria nos níveis SE e SEP na aproximação de comprimento de dipolo (L) dos 9 orbitais de valência do óxido de etileno.

No geral, as curvas tanto na aproximação SE quanto na SEP tendem a convergir quanto maior a energia e descrevem o mesmo comportamento, com a região de mínimo deslocada para menores energias na aproximação com polarização na maioria dos casos. O orbital $2b_2$, por exemplo, possui o mínimo em 11,6 eV no nível SEP e 11,9 eV no SE, o que indica que a posição na energia do mínimo dos parâmetros de assimetria descreve o mesmo comportamento esperado para os picos das seções de choque: o de ser deslocado para menores energias na aproximação estático-troca-polarização. Observa-se que em alguns casos, como o do orbital $1a_2$, o mínimo do parâmetro de assimetria β coincide com o pico da seção de choque no nível SEP, como pode ser observado na figura 4.13:

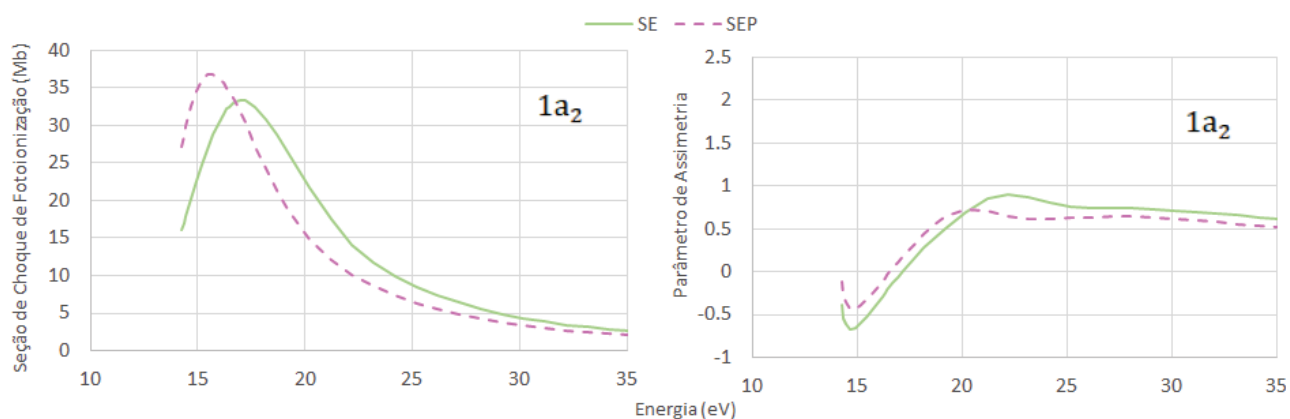


Figura 4.13: Comparação entre os gráficos da seção de choque de fotoionização e do parâmetro de assimetria do orbital de simetria $1a_2$ do óxido de etileno na aproximação de comprimento de dipolo.

4.2 Álcool vinílico

Nesta seção serão abordados os resultados para a seção de choque de fotoionização, parâmetros de assimetria e comparação entre os níveis SE e SEP para o álcool vinílico, um isômero do óxido de etileno.

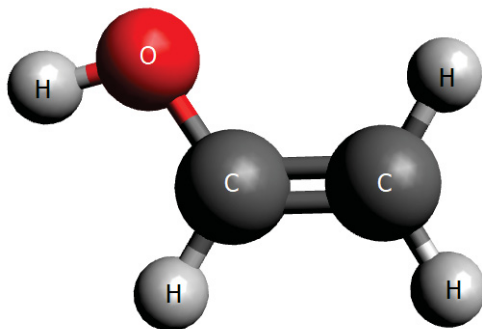


Figura 4.14: Estrutura do Álcool vinílico.

Esta molécula, representada através da figura 4.14, pertence ao grupo pontual C_s , possuindo menos simetria que o óxido de etileno, demandando um maior gasto computacional que a molécula anterior. Sua configuração eletrônica é dada por:

$$[(1a')^2(2a')^2(3a')^2](4a')^2(5a')^2(6a')^2(7a')^2(8a')^2(9a')^2(1a'')^2(10a')^2(2a'')^2, \quad (4.3)$$

onde os orbitais em vermelho são *core*, isto é, não são orbitais de valência e são basicamente orbitais atômicos, para os quais não foi calculada a fotoionização.

A energia molecular foi calculada através do método RHF do Gaussian 09 com o conjunto de bases aug-cc-pVTZ cujo valor obtido foi -152,95760 hartrees.

4.2.0.1 Potenciais de ionização

O potencial de ionização utilizado para o orbital mais externo foi obtido experimentalmente por J. L. Holmes e F. P. Lossing [43], com uma incerteza de $\pm 0,05 eV$. Como não há dados disponíveis para os orbitais mais internos, estas energias de ionização foram calculadas através dos métodos CCSD(T) e EOM-CCSD, com o conjunto de bases aug-cc-pVTZ do Gaussian 09. O erro experimental considerado na obtenção dos potenciais de ionização para esta molécula também gira em torno de 5% e o resultado teórico diverge em 2,10% do experimental, portanto os valores simulados para os outros orbitais foram utilizados. Os valores utilizados estão destacados em negrito na tabela 4.9:

Tabela 4.9: Potenciais de Ionização utilizados para o Álcool vinílico.

Orbital	IP (eV) [43]	IP calculado (eV)	Erro (%)
$2a''$	9,14	9,33	2,10
$10a'$	-	13,08	-
$1a''$	-	14,03	-
$9a'$	-	14,46	-
$8a'$	-	15,53	-
$7a'$	-	15,84	-
$6a'$	-	17,73	-
$5a'$	-	18,35	-
$4a'$	-	22,40	-

4.2.0.2 Polarizabilidades

O cálculo das polarizabilidades para os diferentes estados do íon molecular do álcool vinílico foi feito através pacote computacional Gaussian 09, no qual foi utilizado o método UB3LYP juntamente com a função Polar, com o conjunto de bases aug-cc-pVTZ. As polarizabilidades obtidas estão na tabela 4.10:

Tabela 4.10: Polarizabilidades (u.a.) obtidas para cada estado iônico do álcool vinílico correspondente ao orbital do qual o elétron é ejetado.

Orbital	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	α_{med}
$2a''$	28,73540	16,73202	33,24965	26,24
$10a'$	39,50296	18,66136	45,92794	34,70
$1a''$	26,96535	20,38653	33,49703	26,95
$9a'$	29,60336	17,87421	22,58027	23,35
$8a'$	31,63663	17,43698	26,74860	25,28
$7a'$	84,74754	47,48865	100,85183	77,70
$6a'^*$	235,37993	57,13571	187,70393	160,07
$5a'$	-48,39022	105,89575	-1,57560	18,64
$4a'^*$	160,39200	1382,80804	154,55872	565,92

Os orbitais destacados com * ($6a'$ e $4a'$) apresentaram valores relativamente altos para as polarizabilidades e fugiram do padrão obtido para os outros orbitais. Como foi feito o estudo da influência desses valores da seção de choque do orbital $3a_1$ do óxido de etileno (conforme

gráfico 4.2) e constatado que a variação na polarizabilidade provoca uma mudança desprezível nos resultados de seção de choque, foram utilizados os valores do estado fundamental do íon (28,73540; 16,73202; 33,24965) para estes orbitais nos cálculos em nível SEP.

4.2.1 Seções de choque de fotoionização

Como esta molécula pertence ao grupo pontual C_s , os orbitais moleculares podem ter simetria a' ou a'' . As transições permitidas por dipolo obtidas através da tabela de multiplicação B.2 são:

$$\varphi a' \rightarrow k a', k a''. \quad \varphi a'' \rightarrow k a', k a''. \quad (4.4)$$

onde φ se refere aos orbitais moleculares e k aos orbitais do contínuo, resultando em duas seções de choque parciais para cada orbital. Para analisar as contribuições de cada orbital molecular, pode-se somar as parcelas de cada simetria do contínuo ($a' + a''$).

Aproximação estático-troca (SE)

A soma das seções de choque de fotoionização na aproximação estático-troca dos 9 orbitais de valência ($4a' + 5a' + 6a' + 7a' + 8a' + 9a' + 1a'' + 10a' + 2a''$) da molécula álcool vinílico é apresentada no gráfico 4.15. Observa-se uma concordância qualitativa entre as aproximações de comprimento (L) e de velocidade de dipolo (V), indicando o valor máximo da seção de choque 83,72 Mb em torno de 18 eV.

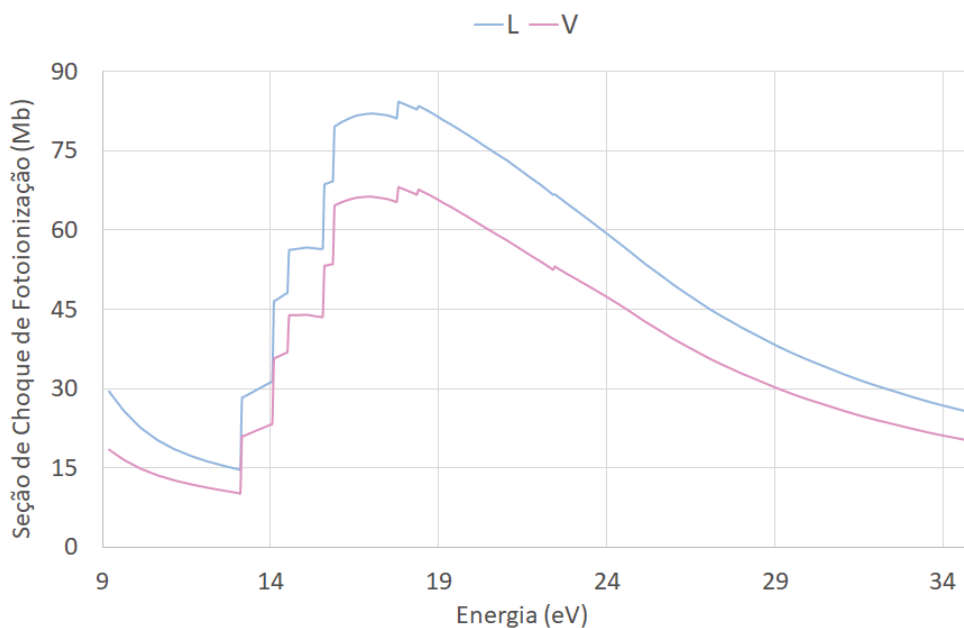


Figura 4.15: Seção de choque de fotoionização no nível SE para o álcool vinílico nas aproximações de comprimento de dipolo (L) e velocidade de dipolo (V) da soma dos 9 orbitais de valência.

Nos gráficos da figura 4.16 podem ser observadas as seções de choque na aproximação de comprimento de dipolo para as simetrias a' , a'' e somada ($a' + a''$) para cada orbital de valência.

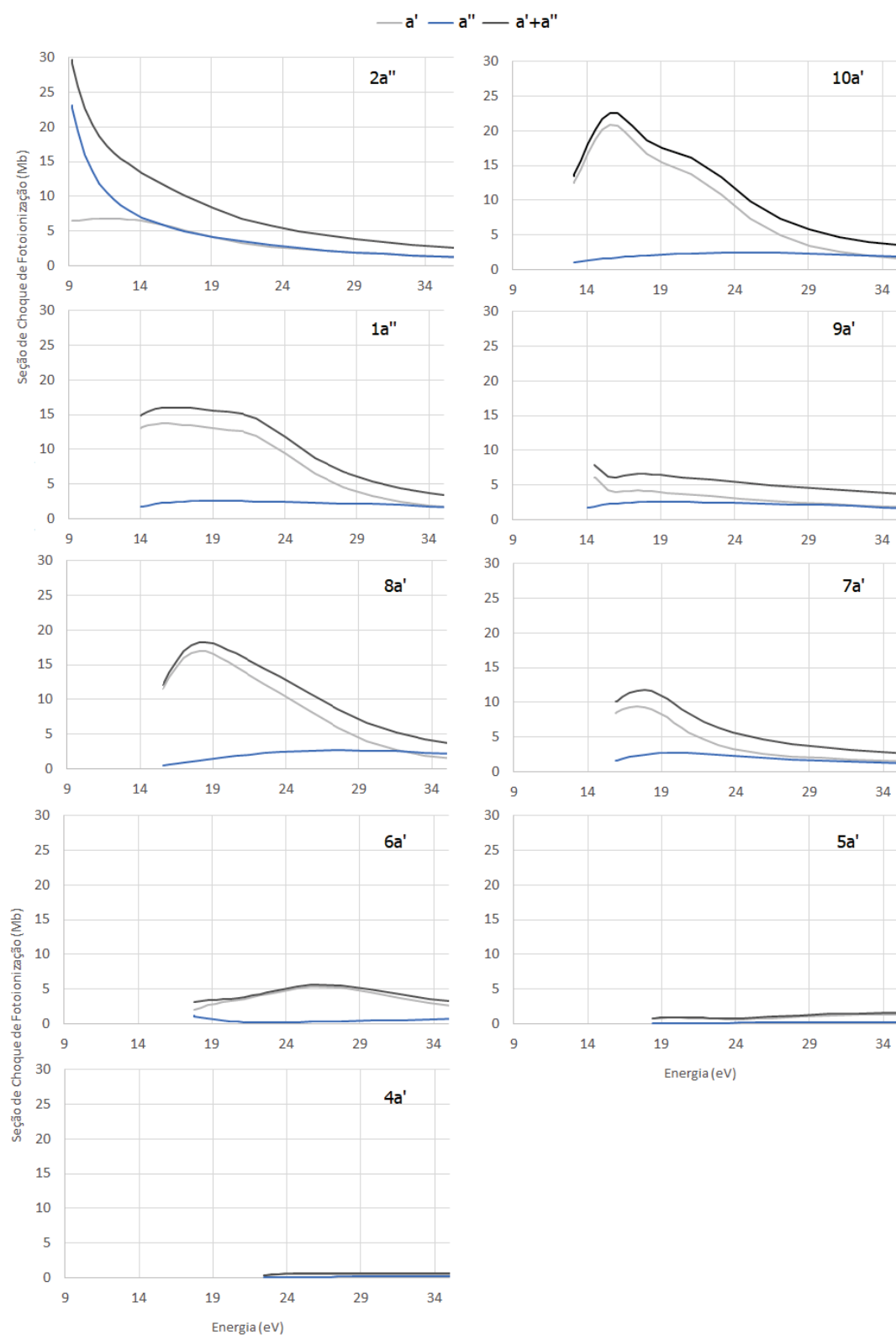


Figura 4.16: Seções de choque de fotoionização no nível SE na aproximação de comprimento de dipolo (L) para cada orbital de valência para as simetrias a' , a'' e somada ($a' + a''$) do contínuo do álcool vinílico.

O orbital $10a'$ possui uma seção de choque de 18,67 Mb em 18 eV, contribuindo em 22,3% a este valor máximo. Em seguida, os orbitais que mais contribuem são: $8a'$, $1a''$, $7a'$, $2a''$, $9a'$ e $6a'$, conforme tabela 4.11. Os orbitais mais internos possuem um potencial de ionização maior que 18 eV, portanto não contribuem para este pico.

Tabela 4.11: Contribuição de cada orbital molecular do álcool vinílico para a seção de choque na aproximação SE na energia de 18 eV para 7 orbitais de valência.

Orbital	Seção de choque (Mb)	Contribuição
$2a''$	10,11	12,08%
$10a'$	18,67	22,30%
$1a''$	15,50	18,52%
$9a'$	6,63	7,92%
$8a'$	18,26	21,81%
$7a'$	11,60	13,86%
$6a'$	3,18	3,8%

Aproximação estático-troca-polarização (SEP)

A soma das contribuições dos 9 orbitais de valência para a seção de choque na aproximação SEP pode ser verificada na figura 4.17. Observa-se boa concordância entre as duas aproximações (L e V), sendo o valor para a seção de choque crescente até atingir seu valor máximo de 80,74 Mb em torno de 16 eV.

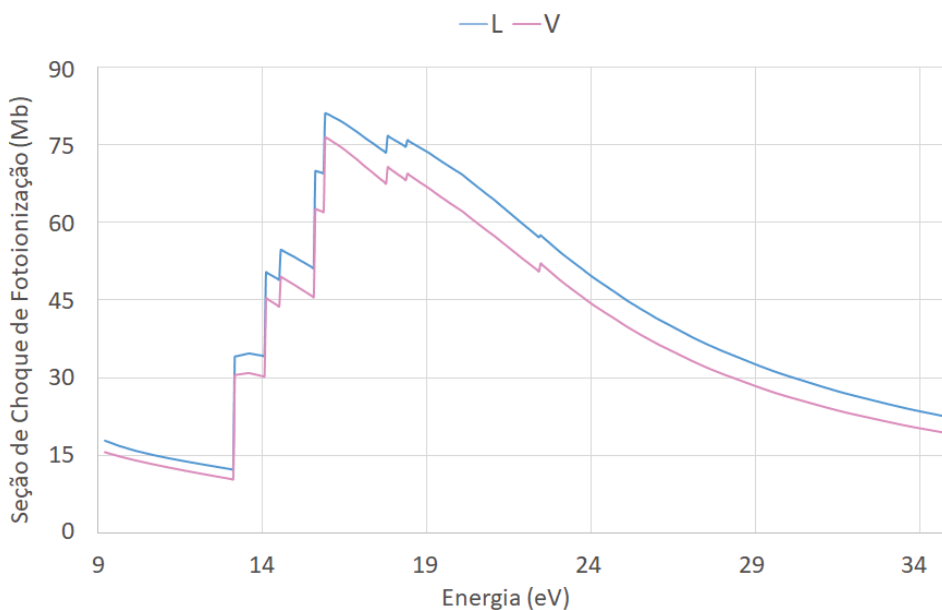


Figura 4.17: Seção de choque de fotoionização no nível SEP para o álcool vinílico nas aproximações de comprimento de dipolo (L) e velocidade de dipolo (V) da soma dos 9 orbitais de valência.

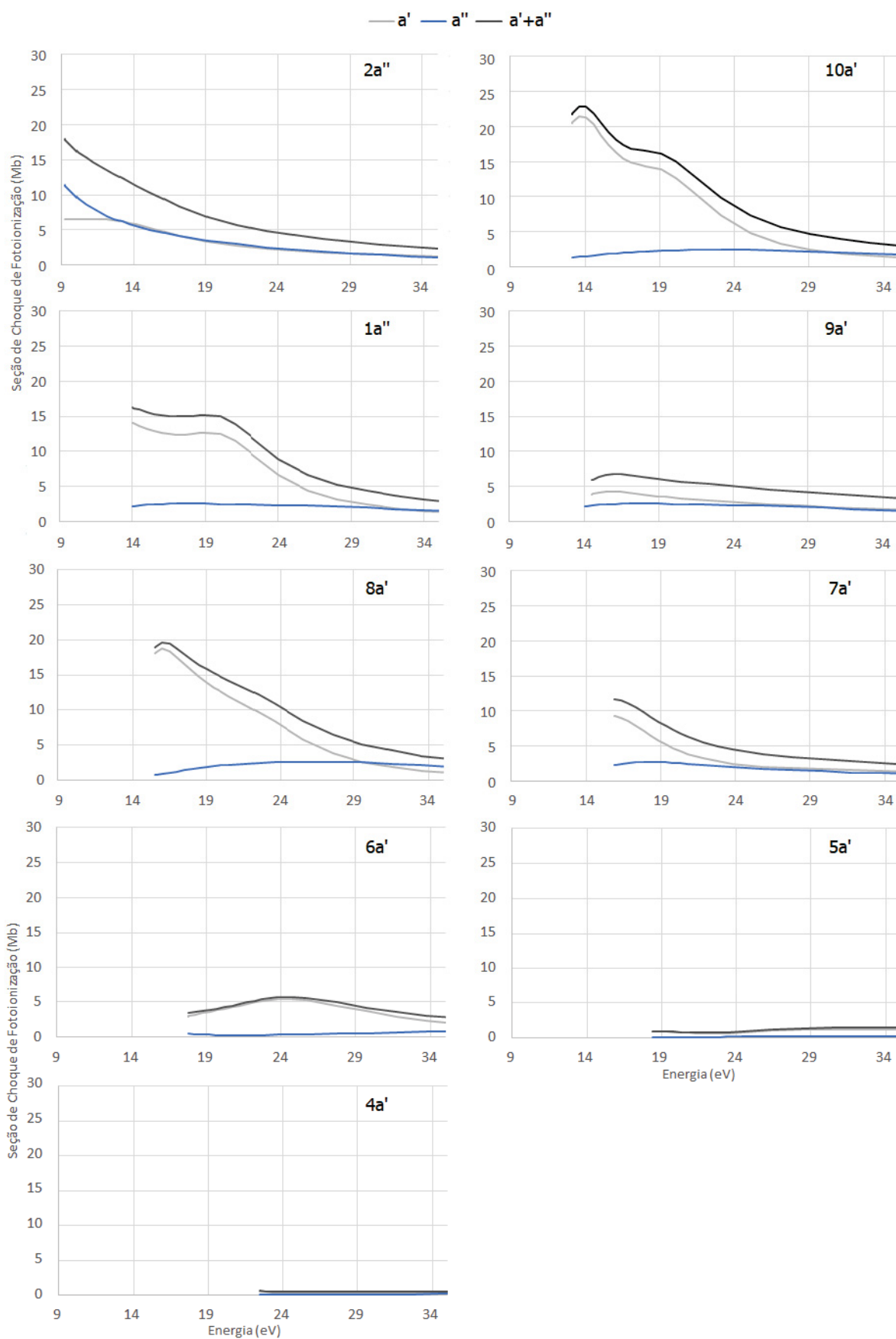


Figura 4.18: Seções de choque de fotoionização no nível SEP na aproximação de comprimento de dipolo (L) para cada orbital de valência para as simetrias a' , a'' e somada ($a' + a''$) do contínuo do álcool vinílico.

Na figura 4.18 são apresentadas as seções de choque por orbital molecular, no nível SEP, na aproximação de comprimento de dipolo. Pode-se observar que para quase todos os orbitais não houve alteração significativa na intensidade do pico quando comparado ao caso sem polarização, excetuando-se o orbital mais externo. Além disso, também é possível notar que o orbital $10a'$ foi o que mais contribuiu para o pico da seção de choque na aproximação estático-troca, enquanto na estático-troca-polarização foi o orbital $8a'$, como pode ser verificado na tabela 4.12:

Tabela 4.12: Contribuição de cada orbital molecular do álcool vinílico para a seção de choque na aproximação SEP na energia de 16 eV para 6 orbitais de valência.

Orbital	Seção de choque (Mb)	Contribuição
$2a''$	9,28	11,49%
$10a'$	18,10	22,42%
$1a''$	15,13	18,74%
$9a'$	6,76	8,37%
$8a'$	19,61	24,29%
$7a'$	11,61	14,38%
$6a'$	-	-

Conforme tabela 4.9, o orbital $6a'$ possui uma energia de ionização superior a 16 eV e por isso não contribui para o pico na seção de choque nesta aproximação.

4.2.1.1 Comparação entre os resultados nos níveis SE e SEP.

Na figura 4.19 é comparada a seção de choque somada para os 9 orbitais de valência, na aproximação de comprimento de dipolo (L), nos níveis SE e SEP. O pico da seção de choque no nível SE ocorre na energia próxima de 18 eV, sendo deslocado para menores energias na aproximação com polarização, em torno de 16 eV. Observa-se, também, que a intensidade do pico é menor no nível SEP quando comparado ao nível SE.

Tabela 4.13: Comparação das seções de choque nas aproximações SE e SEP para todos os orbitais.

-	Estático-troca (SE)	Estático-troca-polarização (SEP)
Seção de choque (Mb):	83,72	80,74
Energia (eV):	18,00	16,00

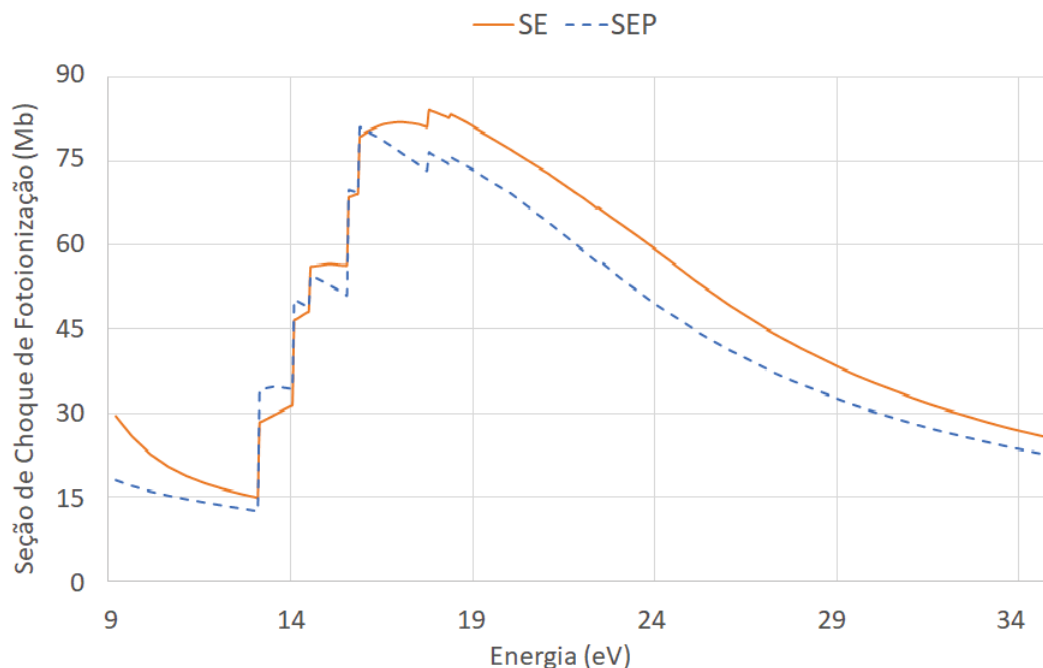


Figura 4.19: Seção de choque de fotoionização teórica nos níveis SE e SEP para o álcool vinílico nas aproximações de comprimento de dipolo (L) da soma dos 9 orbitais de valência.

Quando analisadas as comparações nos níveis SE e SEP para cada orbital molecular através da tabela 4.14 e dos gráficos da figura 4.20, observa-se que, com exceção dos orbitais $2a''$ e $9a'$, todos os analisados possuem o valor máximo da seção de choque deslocado para energias menores, conforme esperado.

Tabela 4.14: Posição dos picos da seção de choque de fotoionização nos níveis SE e SEP na aproximação de comprimento de dipolo (L) para a molécula álcool vinílico.

Orbital	Estático-troca (SE)	Estático-troca-polarização (SEP)
$2a''$	-	-
$10a'$	15,6 eV	13,2 eV
$1a''$	16,0 eV	14,0 eV
$9a'$	14,5 eV	16,0 eV
$8a'$	18,5 eV	16,0 eV
$7a'$	17,8 eV	15,9 eV

No caso do orbital mais externo, de simetria $2a''$, o pico está situado abaixo do limiar, ou seja, abaixo de 9 eV. Dessa forma, não é possível dizer qual a posição exata desse valor máximo. Já para o orbital de simetria $9a'$ houve um deslocamento do pico para energias maiores quando o efeito de polarização foi considerado, e isso se deve provavelmente ao fato de que INSERIR.

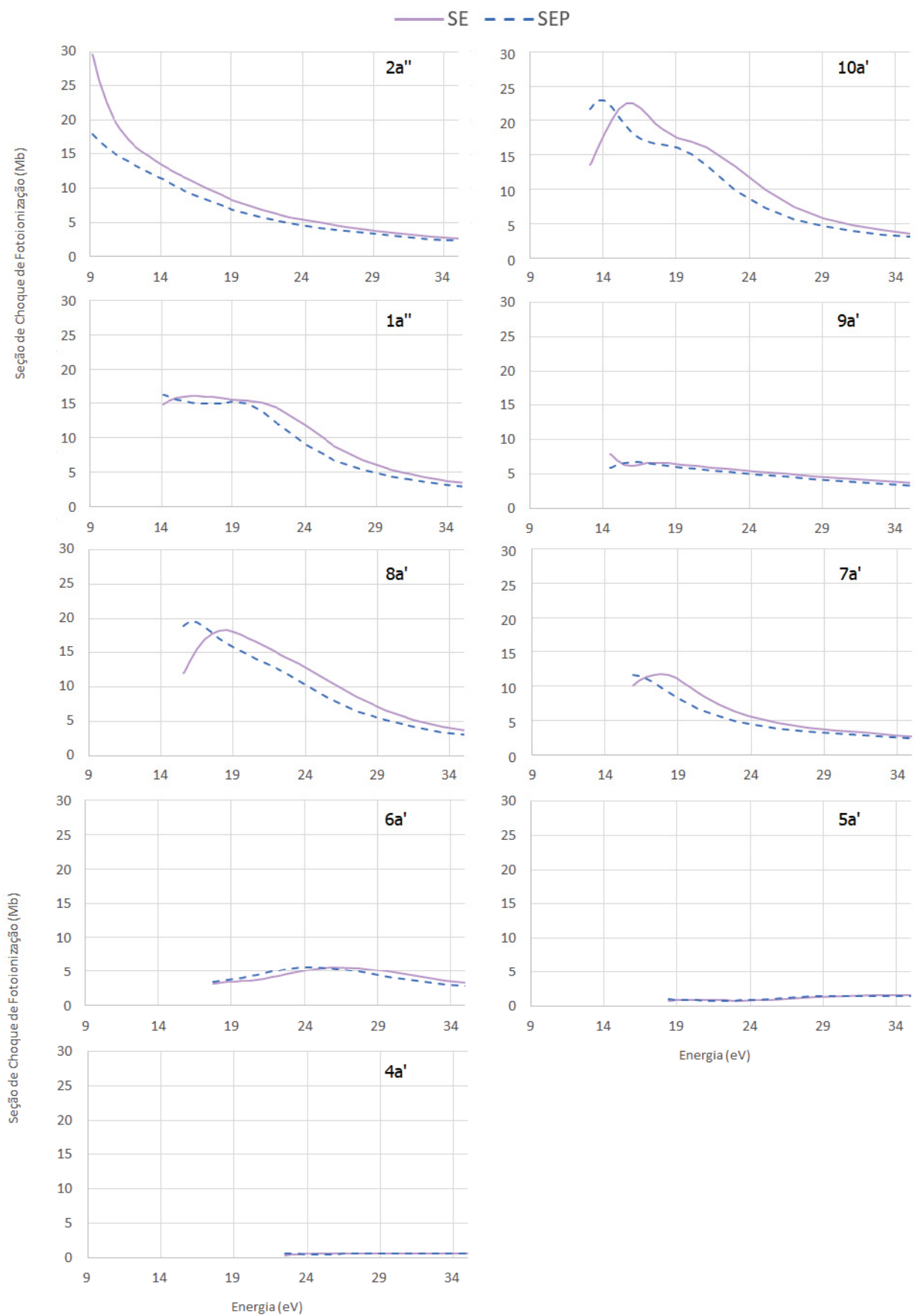


Figura 4.20: Seções de choque nos níveis SE e SEP na aproximação de comprimento de dipolo (L) dos 9 orbitais de valência do álcool vinílico para a soma das simetrias ($a' + a''$) do contínuo.

4.2.2 Parâmetros de assimetria

Os gráficos do parâmetro de assimetria (β) obtidos para cada orbital molecular são apresentados nesta subseção. Posteriormente, uma comparação entre as aproximações estático-troca e estático-troca-polarização é realizada.

Aproximação estático-troca (SE)

Nas figuras 4.21 e 4.22 são apresentados os parâmetros de assimetria β , na aproximação de comprimento de dipolo (L), para cada simetria do contínuo, bem como o valor da média ($a' + a''$) do orbital, levando em conta as duas simetrias permitidas para o elétron do contínuo (a' e a''). Observa-se também que, em alguns casos, a posição dos picos da seção de choque somada nos gráficos da figura 4.16 situa-se aproximadamente à mesma energia da posição de mínimo do parâmetro de assimetria.

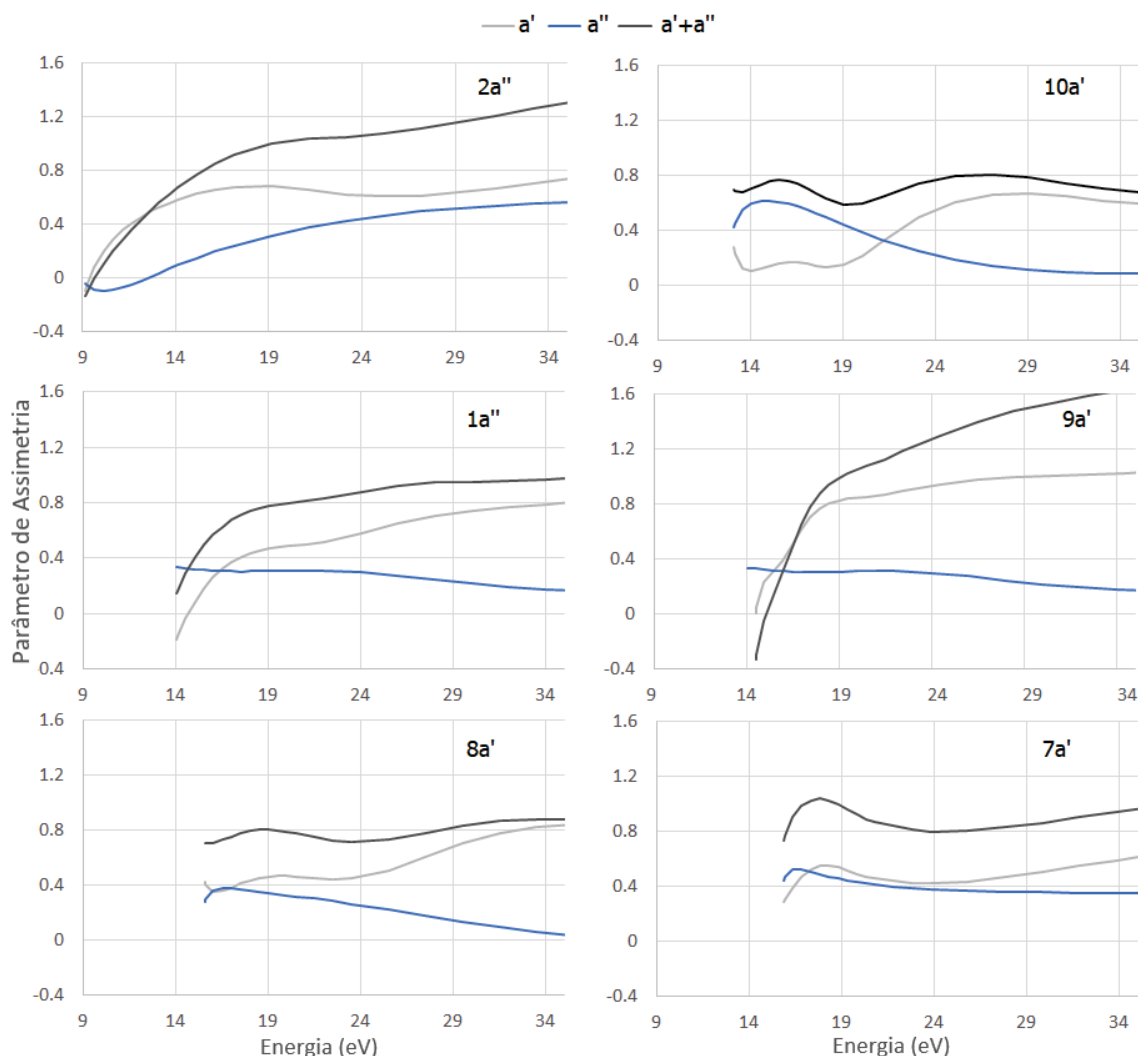


Figura 4.21: Parâmetros de assimetria calculados no nível SE na aproximação de comprimento de dipolo (L) para cada simetria do contínuo permitida por dipolo e o valor médio para os orbitais $2a''$ a $7a'$ de valência do álcool vinílico.

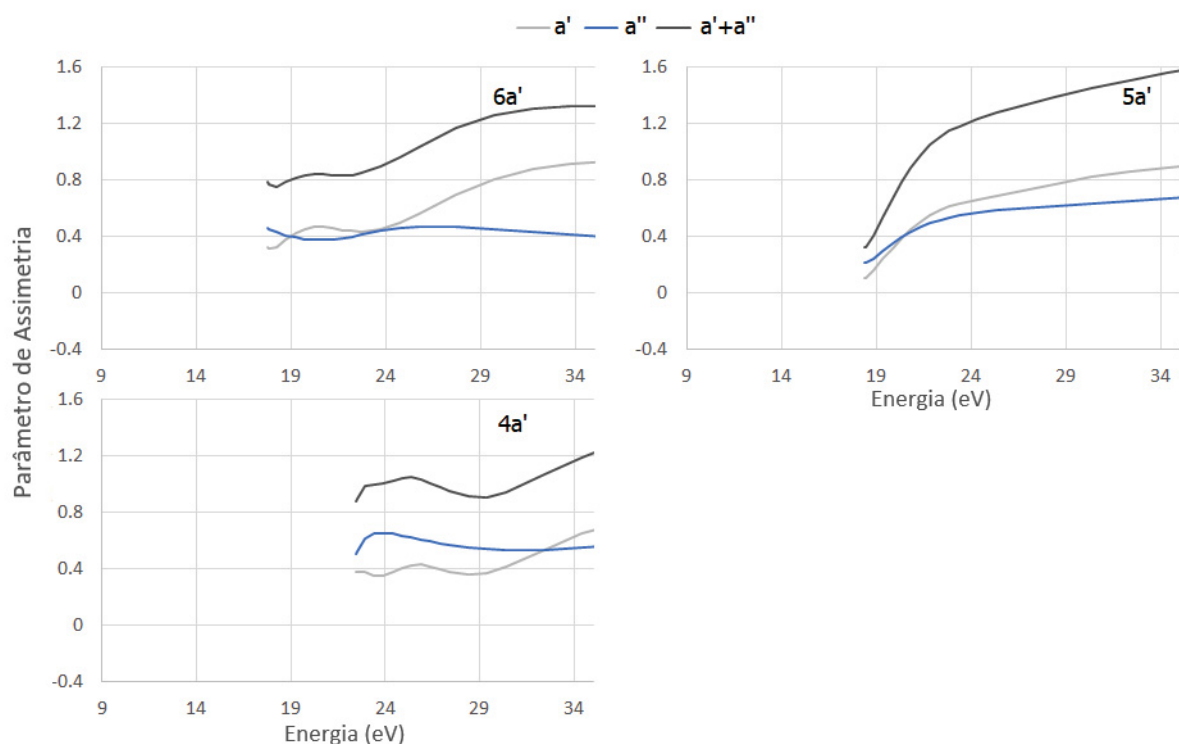


Figura 4.22: Parâmetros de assimetria calculados no nível SE na aproximação de comprimento de dipolo (L) para cada simetria do contínuo permitida por dipolo e o valor médio para os orbitais $6a'$ a $4a'$ de valência do álcool vinílico.

Aproximação estático-troca-polarização (SEP)

Nas figuras 4.23 e 4.24 são apresentadas os parâmetros de assimetria β , nas aproximações estático-troca-polarização e de comprimento de dipolo (L), para cada simetria do contínuo e para a média para cada orbital.

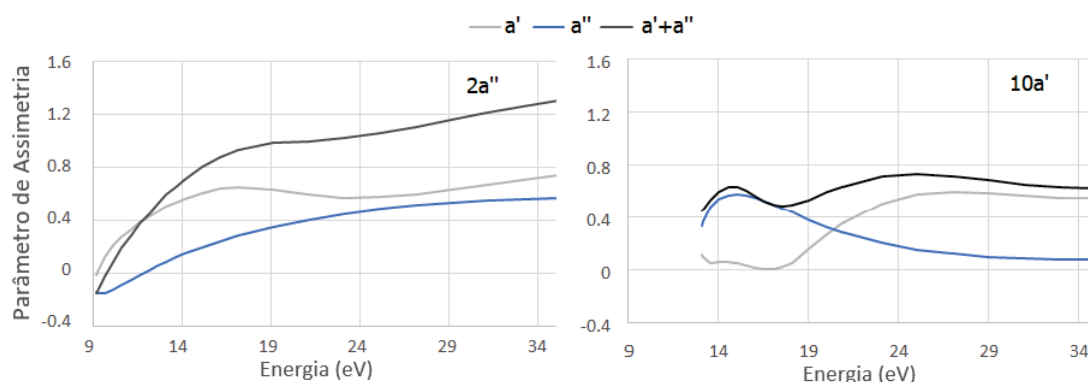


Figura 4.23: Parâmetros de assimetria calculados no nível SEP na aproximação de comprimento de dipolo (L) para cada simetria do contínuo permitida por dipolo e o valor médio para os dois orbitais de valência mais externos do álcool vinílico.

Observa-se também nesta aproximação que, nos casos em que ocorre picos na seção de

choque somada nos gráficos da figura 4.18, também é possível observar mínimos no parâmetro de assimetria em torno da mesma energia.

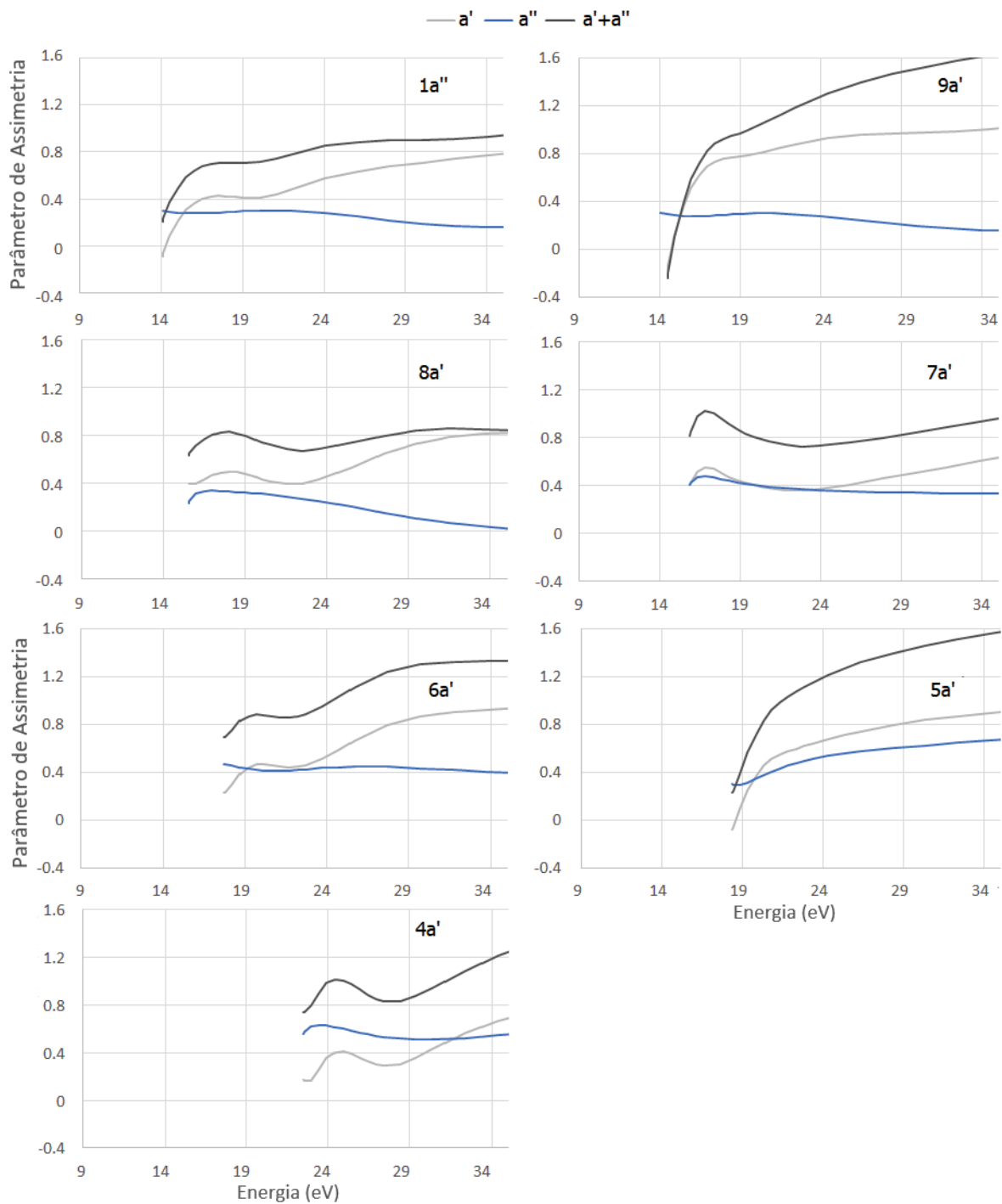


Figura 4.24: Parâmetros de assimetria calculados no nível SEP na aproximação de comprimento de dipolo (L) para cada simetria do contínuo permitida por dipolo e o valor médio para os orbitais 1a'' a 4a' de valência do álcool vinílico.

4.2.2.1 Comparação entre os resultados nos níveis SE e SEP.

Pode-se observar que as curvas para o parâmetro de assimetria possuem o mesmo comportamento qualitativo tanto na aproximação estático-troca quanto na estático-troca-polarização, o que é esperado. A alteração se dá na região de mínimo, que tende a ser deslocada para menores energias no nível SEP quando comparado ao SE. Esta alteração pode ser verificada para todos os orbitais moleculares ilustrados nos gráficos das figuras 4.25 e 4.26, mas principalmente para o $10a'$, que possui o mínimo localizado em torno de 19 eV na aproximação SE e em torno de 14 eV na SEP:

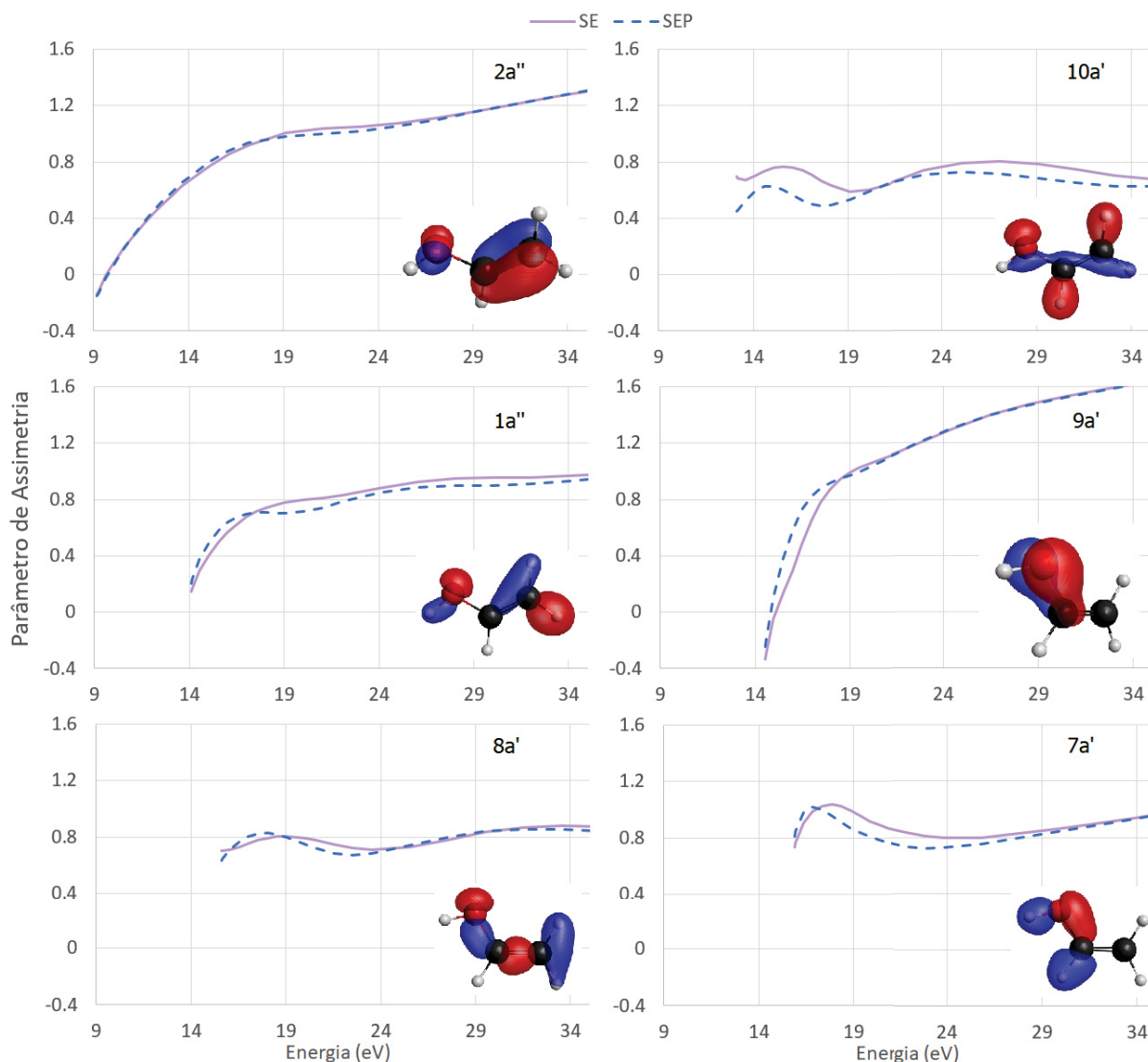


Figura 4.25: Comparação entre os parâmetros de assimetria calculados nos níveis SE e SEP na aproximação de comprimento de dipolo (L) para cada simetria do contínuo permitida por dipolo e o valor médio para os orbitais $2a''$ a $7a'$ de valência do álcool vinílico.

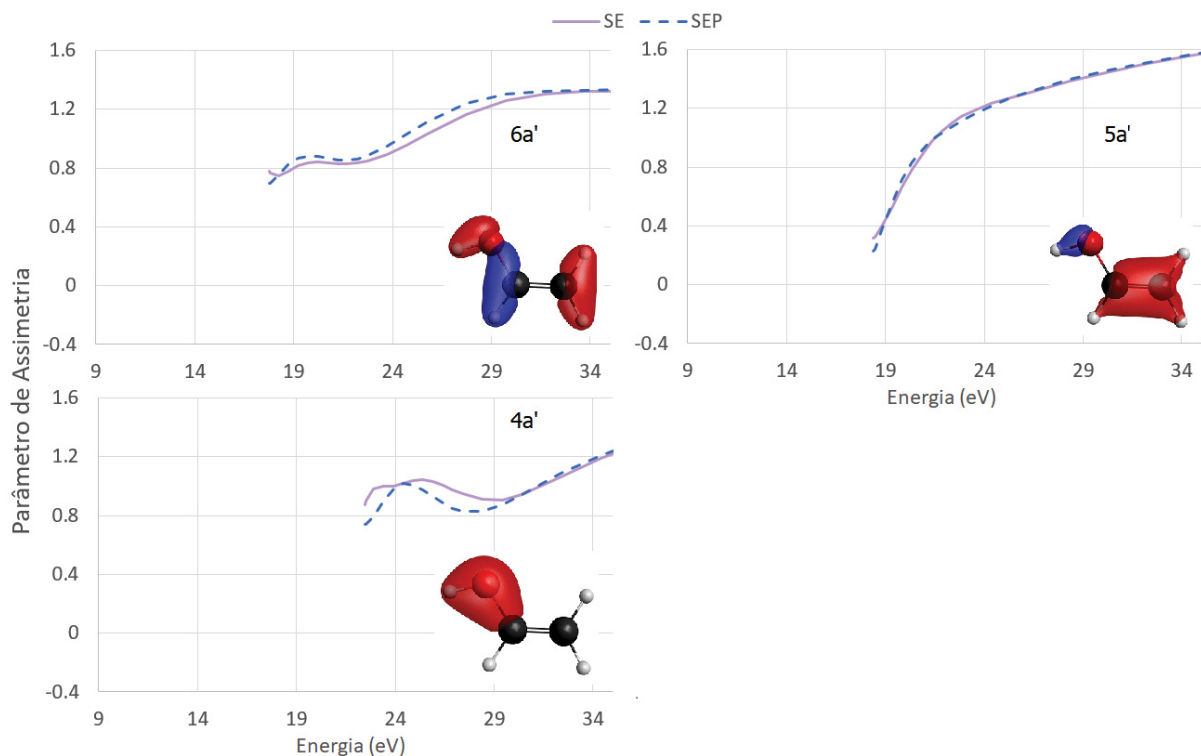


Figura 4.26: Comparação entre os parâmetros de assimetria calculados nos níveis SE e SEP na aproximação de comprimento de dipolo (L) para cada simetria do contínuo permitida por dipolo e o valor médio para os orbitais $6a'$ a $4a'$ de valência do álcool vinílico.

Em alguns casos, o mínimo do parâmetro de assimetria β coincide com a região em torno do máximo da seção de choque de fotoionização. Este é o caso do orbital de simetria $10a'$, por exemplo, o que pode ser verificado através da figura 4.27:

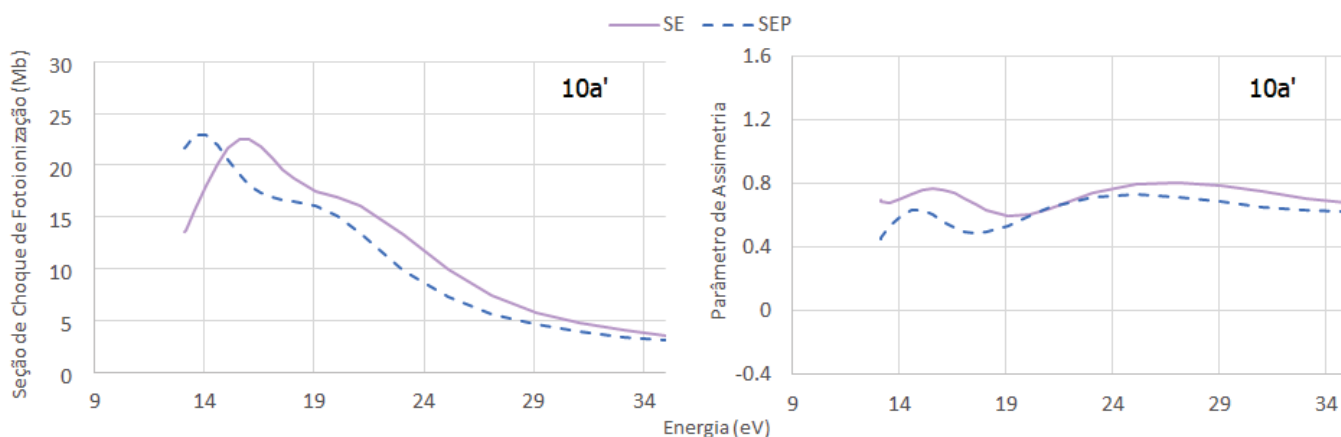


Figura 4.27: Comparação entre os gráficos da seção de choque de fotoionização e do parâmetro de assimetria do orbital de simetria $10a'$ do álcool vinílico na aproximação de comprimento de dipolo.

Alguns autores tentam relacionar o comportamento deste parâmetro β ao tipo de orbital, tal como caráter *sigma* (σ) e *pi* (π) da ligação química. Isto não pode ser visualizado para

todas as moléculas, mas para algumas sim. Quando há um crescimento abrupto do parâmetro de assimetria perto do *threshold*, a ligação possui um caráter π , como é o caso do orbital de simetria $2a''$, $9a'$ e $5a'$, por exemplo. Agora, quando há uma oscilação desse parâmetro próximo ao limiar, a ligação do orbital possui caráter σ , como é o caso dos de simetria $10a'$, $8a'$, $6a'$ e $4a'$. Esses casos podem ser verificados através das figuras 4.25 e 4.26.

Capítulo 5

Comparação entre isômeros: Acetaldeído, Álcool vinílico e Óxido de etileno

Devido à dificuldade de se encontrar dados teóricos ou experimentais para comparação com os resultados obtidos para o álcool vinílico e para o óxido de etileno, resolvemos fazer um estudo comparativo entre estas moléculas e um terceiro isômero, o acetaldeído.

O acetaldeído (CH_3CHO), ilustrado na figura 5.1, é o isômero mais conhecido das moléculas estudadas neste trabalho. Devido a este fato e por pertencer ao mesmo grupo pontual que o álcool vinílico (conforme tabela 5.1), o resultado da seção de choque de fotoionização somada pode ser comparado. Portanto, neste capítulo serão feitas as comparações entre os resultados obtidos neste trabalho e os do acetaldeído¹.

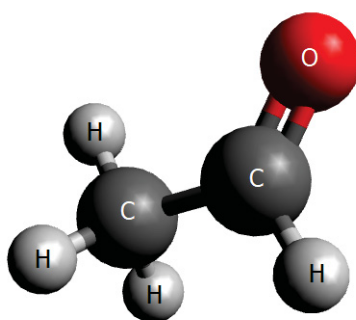


Figura 5.1: Estrutura do Acetaldeído.

Pertencente ao grupo pontual C_S , o acetaldeído possui a seguinte configuração eletrônica:

$$[(1a')^2(2a')^2(3a')^2](4a')^2(5a')^2(6a')^2(7a')^2(8a')^2(1a'')^2(9a')^2(2a'')^2(10a')^2, \quad (5.1)$$

¹A seção de choque do acetaldeído foi calculada pelo prof. Milton M Fujimoto, cujos resultados ainda não foram publicados. Artigo em fase de redação.

onde os orbitais em vermelho são *core*, isto é, não são orbitais de valência e são basicamente orbitais atômicos, para os quais não foi calculada a fotoionização. Para este isômero, foi simulada a fotoionização dos 6 orbitais de valência mais externos (em azul).

Acetaldeído	Álcool vinílico	Óxido de etileno
C_S	C_S	C_{2v}

Tabela 5.1: Isômeros de C_2H_4O e seus grupos pontuais.

As energias totais moleculares podem revelar qual molécula entre as três é a mais instável. Estes valores, em unidades atômicas, foram obtidos através do método RHF do Gaussian 09 com o conjunto de bases aug-cc-pVTZ e estão na tabela 5.2:

Acetaldeído	Álcool vinílico	Óxido de etileno
-152,97925	-152,95760	-152,92972

Tabela 5.2: Energia total dos isômeros de C_2H_4O , em hartree.

Desta forma, pode-se verificar que o óxido de etileno possui uma energia total maior, portanto, se configura como a mais instável entre as três. É esperado que o comportamento da seção de choque somada seja similar, devido ao mesmo número e tipo de átomos. Contudo devido à diferença na distribuição espacial dos átomos, é possível uma densidade eletrônica espacial diferente, bem como a característica das ligações químicas serem diferentes. O gráfico comparativo entre as seções de choque está na figura 5.2:

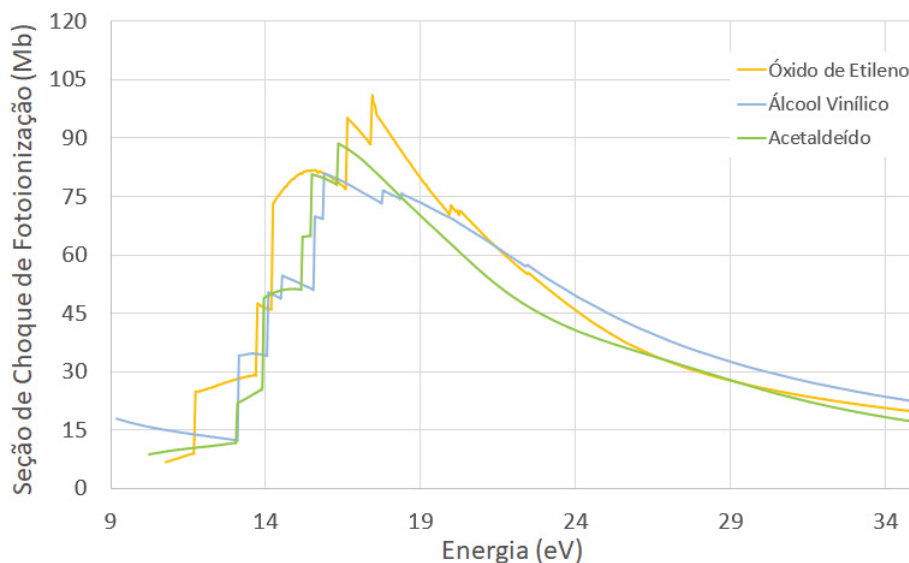


Figura 5.2: Seção de choque de fotoionização no nível SEP para o álcool vinílico, óxido de etileno e acetaldeído na aproximação de comprimento de dipolo (L) da soma dos 9 orbitais de valência para o óxido de etileno e álcool vinílico, e dos 6 de valência do acetaldeído.

No geral, as três curvas possuem um comportamento e magnitude semelhantes. O acetaldeído e o álcool vinílico possuem um perfil muito parecido, destoando apenas em torno de 10 eV, no qual o álcool vinílico possui uma seção de choque maior. Para o óxido de etileno, pode ser verificado que a abertura dos canais de fotoionização dos orbitais mais externos tende a ocorrer antes que os demais isômeros, pois este possui uma seção de choque maior para energias menores. Este é um indicativo de que esta é uma molécula mais instável, o que também foi indicado através da análise da energia total. A comparação entre o valor do pico da seção de choque e as posições em que ocorre estão na tabela 5.3.

Acetaldeído	Álcool vinílico	Óxido de etileno
87,88 Mb	80,59 Mb	98,95 Mb
16,55 eV	16,00 eV	17,50 eV

Tabela 5.3: Valor máximo da seção de choque e respectiva energia, para cada isômero de C_2H_4O .

Na tabela 5.4 estão os valores das energias de ionização utilizados para o acetaldeído, obtidos experimentalmente por Andrew J. Yencha *et al* [44] e comparadas com os valores utilizados para os outros isômeros. Os valores para o acetaldeído e álcool vinílico são bem próximos, em função da ordem energética dos orbitais, devido a ambos pertencerem ao mesmo grupo de simetria pontual, C_S . Este fato pode justificar a similaridade na curva de seção de choque de fotoionização.

É possível verificar que os orbitais mais externos do óxido de etileno possuem uma energia de ionização menor comparado aos seus isômeros - indicando a maior instabilidade da molécula, e conseqüentemente a abertura desse canal de ionização em energias mais baixas - como mostra a tabela 5.4 e as figuras 5.2 e 5.3.

Tabela 5.4: Comparação entre os Potenciais de Ionização (eV) de acordo com a ordem de energia dos orbitais em cada molécula.

Ordem	Acetaldeído	Álcool vinílico	Óxido de etileno
12	10,229	9,14	10,57
11	13,093	13,08	11,70
10	13,930	14,03	14,20
9	15,200	14,46	13,70
8	15,500	15,53	16,60
7	16,370	15,84	17,40
6	-	17,73	19,94
5	-	18,35	20,32
4	-	22,40	21,37

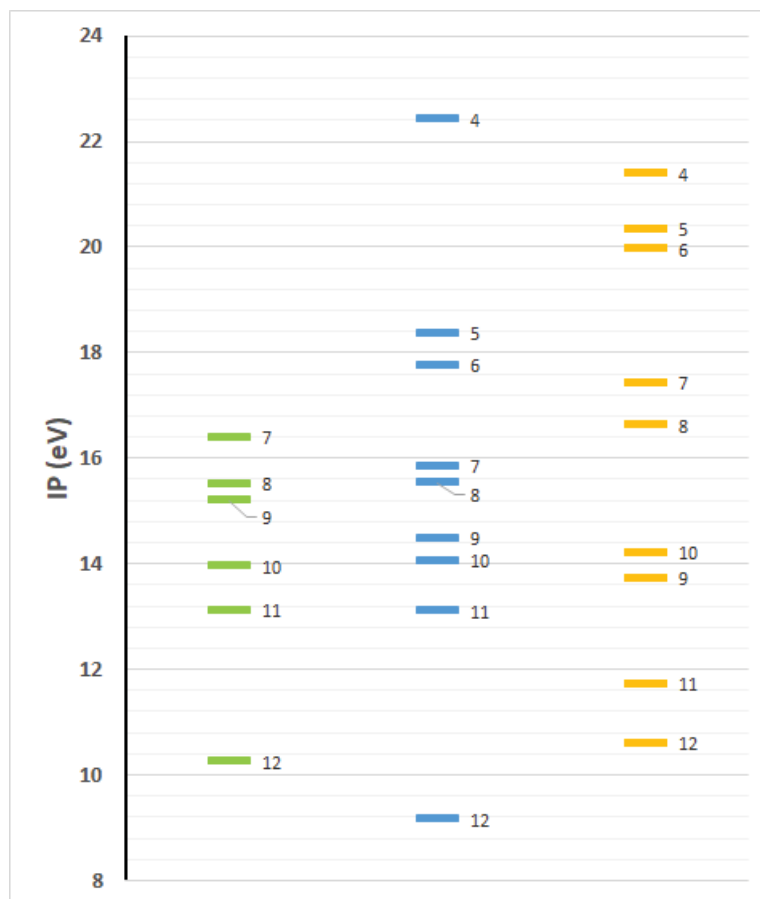


Figura 5.3: Gráfico ilustrativo do valor dos potenciais de ionização de cada orbital molecular para cada molécula.

A comparação entre estes isômeros é importante para analisar a convergência dos resultados. No geral, as curvas para a seção de choque em função da energia estão muito próximas, com o seu valor máximo em energias entre 16 e 17,5 eV.

Devido ao álcool vinílico e o acetaldeído pertencem ao mesmo grupo pontual, a orientação espacial dos orbitais moleculares são similares, como pode ser verificado nos gráficos da figura 5.4 e nas figuras 4.25 e 4.26. Esta similaridade na estrutura eletrônica reflete na boa concordância quantitativa nas curvas da seção de choque, cuja posição de máximo se encontra em torno de 16 e 16,55 eV.

O óxido de etileno pertence ao grupo pontual C_{2v} e, portanto, esta diferença na simetria e na configuração eletrônica dos orbitais moleculares acarreta numa diferença nas curvas de seção de choque (conforme figura 5.2). No entanto, a posição de máximo da seção de choque de fotoionização está em torno de 17 eV, apresentando um comportamento qualitativo semelhante aos dos outros isômeros.

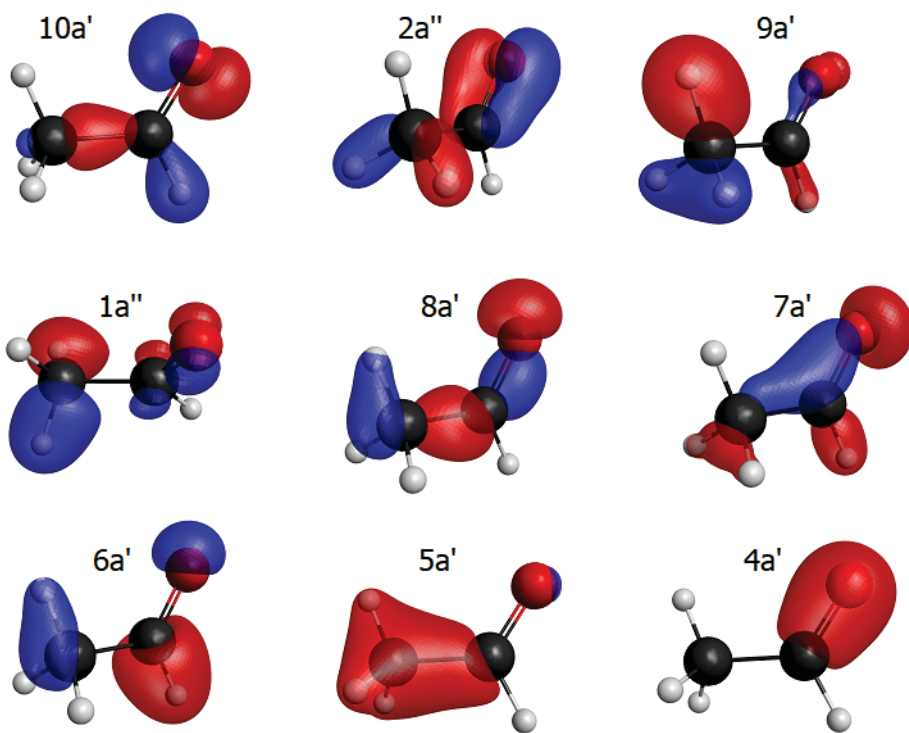


Figura 5.4: Ilustração dos orbitais moleculares do acetaldeído.

Capítulo 6

Conclusão

O objetivo deste trabalho foi estudar teoricamente a fotoionização de duas moléculas isômeras de C_2H_4O , o óxido de etileno e o álcool vinílico.

Para este estudo foi utilizado o pacote computacional *ePolyScat-E*, que permite o cálculo da função de onda do elétron ejetado, conseqüentemente dos elementos de matriz de transição de dipolo, as quais permitem a obtenção da seção de choque de fotoionização e do parâmetro de assimetria da interação de fótons por moléculas. Esse pacote computacional faz uso de certos parâmetros moleculares que são usados como *inputs* para o cálculo, tais como a energia de ionização e os termos do tensor de polarizabilidade. Devido à escassez desses dados na literatura, tanto experimentais quanto teóricos, houve a necessidade de se utilizar protocolos para o cálculo tanto da energia de ionização quanto da polarizabilidade usando o pacote Gaussian 09. Quando possível, os valores foram comparados com a literatura, indicando que a metodologia que empregamos para o cálculo desses parâmetros é adequada para esses fins.

A seção de choque de fotoionização e o parâmetro de assimetria foram calculados para ambas as moléculas e comparados entre si. No entanto, como não foi encontrado nenhum dado na literatura para comparação, utilizamos os dados disponíveis calculados pelo nosso grupo de pesquisa para o acetaldeído, cujo artigo está em fase final de redação. Foi obtida uma concordância qualitativa entre os três isômeros em relação às grandezas estudadas.

A seção de choque de fotoionização nas aproximações de comprimento (L) e velocidade de dipolo (V) são levemente diferentes. O comportamento qualitativo destas aproximações se mantém, apresentando picos sempre na mesma energia do fóton, porém sendo o valor para a seção de choque maior na aproximação de comprimento. As diferenças na seção de choque para um orbital podem variar entre 10% e 20%, a depender da energia. Apesar do formalismo matemático indicar a equivalência desses valores, na prática as aproximações impostas para o cálculo da função de onda do fotoelétron e do alvo são responsáveis por essa diferença. Como não existem dados experimentais para essas moléculas, não é possível, a princípio, dizer qual é a aproximação que melhor representa o valor correto da seção de choque. Considerando os erros experimentais, ambos são razoavelmente adequados.

Outra comparação que foi realizada foi a do cálculo da seção de choque com (SEP) e sem

(SE) o efeito da polarização da nuvem eletrônica. Em geral, é observado que com polarização, o pico na seção de choque somada tanto por orbital quanto na soma de todos os orbitais calculados é deslocado para energias menores. Neste caso, sem dados experimentais é difícil para dizer qual o resultado é melhor em uma dada faixa de energia de fóton incidente, ou do elétron ejetado. Em dados experimentais obtidos por nossos colaboradores experimentais para outras moléculas, foi observado que, para energias do fotoelétron inferiores a 5 eV, o efeito de polarização é importante para se ter uma boa concordância com os dados experimentais. Ou seja, próximo do limiar de ionização, o efeito de polarização é importante. Já para energias maiores que 5 eV do elétron ejetado, a polarização não é importante e em geral, a seção de choque sem polarização apresenta melhor concordância com os valores medidos, talvez porque a interação coulombiana predomine para energias relativamente maiores.

A seção de choque de fotoionização somada para todos os orbitais estudados para o óxido de etileno e álcool vinílico foram comparadas com a seção de choque de outro isômero mais abundante e conhecido, o acetaldeído. A comparação mostrou que o álcool vinílico e o acetaldeído apresentam uma boa concordância quantitativa e qualitativa entre si. A razão deve-se à estrutura eletrônica semelhante, já que ambas as moléculas pertencem o grupo de simetria C_s . O óxido de etileno é o isômero mais instável entre eles, e isso também é observado no comportamento da seção de choque. Os canais de fotoionização desta molécula são abertos antes dos outros isômeros para orbitais de mesma ordem, conforme os valores maiores de seção de choque mais próximos do limiar de ionização.

Os parâmetros de assimetria em função da energia do fóton, calculados na aproximação de comprimento e de velocidade de dipolo, apresentaram uma ótima concordância entre si, mostrando que para esse parâmetro o tipo de aproximação de dipolo considerado nos cálculos não afeta significativamente o resultado. É difícil apontar qual o efeito mais importante para justificar esse resultado, mas parece haver um cancelamento dos efeitos, uma vez que para o cálculo da média envolvendo todas as simetrias do contínuo, os elementos de matriz de dipolo aparecem também no denominador, o que pode atenuar a dependência no tipo de aproximação utilizada.

Outro aspecto observado nos resultados do parâmetro de assimetria é que a posição de mínimo indica aproximadamente em torno de qual energia encontra-se o máximo da seção de choque. Por exemplo os orbitais $6a_1$, $1b_2$ e $2b_1$ do óxido de etileno. Esse fato da correlação da ressonância (máximo na seção de choque) com o mínimo no parâmetro de assimetria também é observado em resultados experimentais.

A fotoionização é um processo importante pois é um dos processos para a degradação dessas moléculas. A partir do íon pai ou mãe, pode haver a possibilidade desse íon sofrer dissociação e gerar outras espécies moleculares. Caso estas novas espécies não sejam cancerígenas, a fotoionização pode ser um processo que pode contribuir para eliminar essas espécies do ambiente. Desta forma, exige-se uma demanda de estudos posteriores, tanto teóricos quanto experimentais, para a determinação que quais espécies serão geradas a partir da fotoionização.

Capítulo 7

Perspectivas futuras

Neste trabalho foram utilizados vários métodos teóricos para a obtenção das seções de choque de fotoionização e dos parâmetros de assimetria. Enquanto as seções de choque são mais estudadas e possuem maior número de dados na literatura, os resultados para os parâmetros de assimetria são encontrados apenas em casos específicos. Dessa forma, sugere-se a análise da relação entre o comportamento da curva deste parâmetro e do tipo de orbital molecular, conforme sugerem alguns resultados [45].

Na aproximação estático-troca-polarização foram utilizados os valores da diagonal principal do tensor de polarizabilidade. Para os orbitais mais internos, foram obtidos resultados muito altos que entendemos como um possível erro numérico. Conforme já discutido, optamos por utilizar os valores do estado fundamental por não haver muita divergência nos resultados para a seção de choque. Destaca-se este ponto como um potencial tema de estudo em trabalhos futuros, avaliando de forma mais focada o desempenho do método para orbitais mais internos.

Por fim, a relação entre a simetria do orbital e sua contribuição no valor total da seção de choque pode resultar em um tema interessante para futuras avaliações, caracterizando as razões pelas quais um dado orbital tem uma influência maior ou menor na seção de choque global.

Referências Bibliográficas

- [1] *Adoption of the Paris Agreement* Disponível em: <https://unfccc.int/documents/9064>. Acesso em: 03/02/2023.
- [2] *The Paris Agreement* Disponível em: <https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement/the-paris-agreement>. Acesso em: 03/02/2023.
- [3] *COP27: O que você precisa saber sobre a grande Conferência da ONU sobre Mudança Climática deste ano.* Disponível em: <https://news.un.org/pt/story/2022/11/1804672>. Acesso em: 21/11/2022.
- [4] *KYOTO PROTOCOL TO THE UNITED NATIONS FRAMEWORK CONVENTION ON CLIMATE CHANGE.* Disponível em: <https://unfccc.int/resource/docs/convkp/kpeng.pdf>. Acesso em: 21/11/2022.
- [5] M J Vincent *et al*, *Ethylene Oxide: Cancer Evidence Integration and Dose-Response Implications.* Dose-Response: An International Journal, October-December 2019.
- [6] Hazardous Air Pollutants: Ethylene Oxide (EtO). Disponível em: <https://www.epa.gov/hazardous-air-pollutants-ethylene-oxide>. Acesso em: 21/11/2022.
- [7] Onde fica o perigoso ‘corredor do câncer’ nos EUA. BBC. 22/11/2021. Disponível em: <https://g1.globo.com/mundo/noticia/2021/11/22/onde-fica-o-perigoso-corredor-do-cancer-nos-eua.ghtml>. Acesso em: 18/11/2022.
- [8] Sui So, U Wille e G da Silva, *Atmospheric Chemistry of Enols: A theoretical Study of the Vinyl Alcohol+OH+O₂ Reaction Mechanism*, Environ. Sci. Technol., V.48, p.6694-6701, 2014.
- [9] J P Perdew e A Zunger, *Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems.* Physical Review B, V.23, p.5048-5079, 1981.
- [10] I C Walker *et al*, *The electronic states of ethylene oxide studied by photoabsorption and ab initio multireference configuration interaction calculations*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. V.41 2008.
- [11] C J Joachain, *Quantum Collision Theory.* North-Holland Publishing Company, 1975.

- [12] M Born e R Oppenheimer, *Zur Quantentheorie der Molekeln*. Annalen der Physik, N.20 p.457-484, 1927.
- [13] A Szabo e N S Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications, 1996.
- [14] P W Atkins, *Molecular Quantum Mechanics Parts I and II: An Introduction to QUANTUM CHEMISTRY*, Oxford University Press, V.1, 1977.
- [15] N T Padial e D W Norcross, *Parameter-free model of the correlation-polarization potential for electron-molecule collisions*. Phys. Rev. A V.29, p.1742, 1984.
- [16] R R Lucchese e V McKoy, *Application of the Schwinger variational principle to electron-ion scattering in the static-exchange approximation*. Physical Review A, V.21 p.112-123, 1980.
- [17] R R Lucchese, G Raseev e V McKoy, *et al*, *Studies of differential and total photoionization cross sections of molecular nitrogen*. Physical Review A, V.25 p.2572-2587, 1982.
- [18] D A Winkler, M T Michalewicz, F Wang e M J Brunger, *An electron spectroscopy and density functional theory investigation into the complete valence electronic structure of ethylene oxide*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. V.32 p.3239-3253, 1999.
- [19] Sir J A Pople, *Publisher's note*, Journal of Computational Chemistry, V.25 p.fmv-xviii, 2004.
- [20] M J Frisch *et al*, *Gaussian 09*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- [21] J Cizek, *in Advances in Chemical Physics*, Ed. P. C. Hariharan, Wiley Interscience, New York, V.14 p.35-89, 1969.
- [22] G D Purvis III e R J Bartlett, *A full coupled-cluster singles and doubles model - the inclusion of disconnected triples*, J. Chem. Phys., V.76, p.1910-1918, 1986.
- [23] G E Scuseria, C L Janssen e H F Schaefer III, *An efficient reformulation of the closed-shell coupled cluster single and double excitation (CCSD) equations*, J. Chem. Phys., V.89 p.7382-7387, 1988.
- [24] G E Scuseria e H F Schaefer III, *Is coupled cluster singles and doubles (CCSD) more computationally intensive than quadratic configuration-interaction (QCISD)?*, J. Chem. Phys., V.90, p.3700-3703, 1989.
- [25] H Koch e P Jorgensen, *Coupled cluster response functions*, J. Chem. Phys., V.93, p.3333-3344, 1990.

- [26] J F Stanton e R J Bartlett, *Equation of motion coupled-cluster method: A systematic biorthogonal approach to molecular excitation energies, transition probabilities, and excited state properties*, J. Chem. Phys., V.98 p.7029-7039, 1993.
- [27] H Koch, R Kobayashi, A Sánchez de Merás e P Jorgensen, *Calculation of size-intensive transition moments from the coupled cluster singles and doubles linear response function*, J. Chem. Phys., V.100, p.4393, 1994.
- [28] R A Kendall e T H Dunning Jr, *Electron Affinities of the First-Row Atoms Revisited. Systematic Basis Sets and Wave Functions*, J. Chem. Phys., V.96, p.6796-6806, 1992.
- [29] T H Dunning, *Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen*, J. Chem. Phys., V.90, p.1007, 1989.
- [30] R A Kendall, T H Dunning e R J Harrison, *Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions*, J. Chem. Phys., V.96, p.6796, 1992.
- [31] D E Woon e T H Dunning, *Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. V. Core-valence basis sets for boron through neon*, J. Chem. Phys., V.103, p. 4572, 1995.
- [32] P Hohenberg e W Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas*, Phys. Rev., V.136 p.B864-B71, 1964.
- [33] W Kohn e L J Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, Phys. Rev., V.140 p.A1133-A1138, 1965.
- [34] R G Parr e W Yang, *Density-functional theory of atoms and molecules*, Oxford Univ. Press, Oxford, 1989.
- [35] C Lee, W Yang e R G Parr, *Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density*, Phys. Rev. B, V.37 p.785-789, 1988.
- [36] S H Vosko, L Wilk e M Nusair, *Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis*, Can. J. Phys., V.58 p.1200-1211, 1980.
- [37] ePolyScat basics tutorial. Disponível em: <https://amosgateway.org/eps/>
- [38] ePolyScat Introduction. Disponível em: <https://epolyscat.droppages.com/>
- [39] Fuyi Liu *et al*, *A Vacuum Ultraviolet Photoionization Mass Spectrometric Study of Ethylene Oxide in the Photon Energy Region of 10-40 eV*, J. Phys. Chem. A V.103, p.4155-4161, 1999.
- [40] H Basch, M B Robin e N A Kuebler, *Optical and Photoelectron Spectra of Small Rings. III. The Saturated Three-Membered Rings*, J. Chem. Phys., V.51, p.52, 1969.

- [41] L C Snyder e H Basch, *Molecular Wave Functions and Properties: Tabulated from SCE Calculations in a Gaussian Basis Set*, John Wiley, New York, p.256, 1972.
- [42] M J Brunger, E Weigold e W von Niessen, *Complete valence shell electron separation energy spectra are measured for ethylene oxide by electron momentum spectroscopy at a local energy of 1000 eV*, Chem. Phys. Lett., V.233, p.214-219, 1995.
- [43] J L Holmes e F P Lossing, *Heats of Formation of the Ionic and Neutral Enols of Acetaldehyde and Acetone*, J. Am. Chem. Soc. V.104, p.2649-2652, 1982.
- [44] A J Yenchaa *et al*, *Threshold photoelectron spectroscopy of acetaldehyde and acrolein*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, V.187 p.65–71, 2013.
- [45] T A Carlson, P Gerard e M O Krause, *Photoelectron dynamics of the valence shells of benzene as a function of photon energy*. J.Chem. Phys., V.86, p.6918, 1987.
- [46] WEB Chemical Portal. *C_S-Tabelas de Caracteres dos Grupos Pontuais*. WEBQC.org. Disponível em: <https://pt.webqc.org/symmetrypointgroup-cs.html>. Acesso em: 12 de novembro de 2022.
- [47] P A Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*. 3. ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 1990.
- [48] WEB Chemical Portal. *C_{2v}-Tabelas de Caracteres dos Grupos Pontuais*. WEBQC.org. Disponível em: <https://pt.webqc.org/symmetrypointgroup-c2v.html>. Acesso em: 12 de novembro de 2022.

Apêndice A

Sistema de Unidade Atômica

O sistema de unidades comumente utilizado em física é o sistema internacional (SI)¹, porém, em física quântica, por exemplo, o sistema de unidades atômicas (ua) é o sistema utilizado. Por definição, as seguintes constantes físicas fundamentais podem ser expressas como:

Magnitude	Nome	Símbolo	Valor no SI
<i>Momentum</i> angular	Constante de Planck	$\hbar = h/2\pi$	$1,055 \times 10^{-34}$ J.s
Massa	Massa de repouso do elétron	m_e	$9,11 \times 10^{-31}$ kg
Carga	Carga elementar	e	$1,60 \times 10^{-19}$ C
Comprimento	Raio de Bohr	a_0	$5,29 \times 10^{-11}$ m
Energia	Energia de Hartree	E_h	$4,36 \times 10^{-18}$ J
Constante de força eletrostática	Constante de Coulomb	$1/4\pi\epsilon_0$	$8,99 \times 10^9$ C ⁻² Nm ²

Tabela A.1: Tabela do sistema de unidades atômicas.

Portanto, o comprimento, por exemplo, será especificado em termos do raio de Bohr, a energia em termos da energia de Hartree.

O raio de Bohr é dado por:

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{e^2 m_e}. \quad (\text{A.1})$$

A energia de Hartree é dada por:

$$E_h = \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{m_e e^4}{\hbar^2}. \quad (\text{A.2})$$

¹As unidades do sistema internacional (SI) são: metro (m), quilograma (kg), segundo (s), ampère (A), kelvin (K), candela (cd) e mol (mol).

Apêndice B

Grupo pontual C_S

Um grupo pontual contém todos os objetos que possuem os mesmos elementos de simetria. No grupo pontual C_S , é esperado que n orbitais tenham uma componente de simetria a' , enquanto os outros orbitais tenham as componentes p_x , p_y e p_z correspondentes ao orbital atômico p , nas quais p_x e p_y têm simetria a' e p_z a'' . Este grupo contém apenas duas operações de simetria:

- E a operação identidade;
- σ plano de reflexão.

onde a operação E deixa a molécula inalterada. Estas operações são representadas pela seguinte tabela de caracteres:

*	E	σ
a'	1	1
a''	1	-1

Tabela B.1: Tabela de caracteres para o grupo C_S [46].

A resposta 1 da tabela indica simetria, enquanto a resposta -1 indica anti-simetria [47]. A tabela de multiplicação é [46]:

*	a'	a''
a'	a'	a''
a''	a''	a'

Tabela B.2: Tabela de multiplicação do grupo C_S [46].

Apêndice C

Grupo pontual C_{2v}

O grupo pontual C_{nv} possui apenas planos verticais de reflexão, mas não horizontais. A tabela de multiplicação do grupo pontual C_{2v} é dada por:

*	\mathbf{a}_1	\mathbf{a}_2	\mathbf{b}_1	\mathbf{b}_2
\mathbf{a}_1	a_1	a_2	b_1	b_2
\mathbf{a}_2	a_2	a_1	b_2	b_1
\mathbf{b}_1	b_1	b_2	a_1	a_2
\mathbf{b}_2	b_2	b_1	a_2	a_1

Tabela C.1: Tabela de multiplicação do grupo C_{2v} [46].

Tabela de caracteres para o grupo C_{2v} :

*	E	R_z	σ_{xz}	σ_{yz}
\mathbf{a}_1	1	1	1	1
\mathbf{a}_2	1	1	-1	-1
\mathbf{b}_1	1	-1	1	-1
\mathbf{b}_2	1	-1	-1	1

Tabela C.2: Tabela de multiplicação do grupo C_{2v} [48].

onde R_z representa uma rotação de 180 graus em torno do eixo z , σ_{xz} é o plano xz de reflexão e σ_{yz} é o plano yz de reflexão. A resposta 1 da tabela indica simetria, enquanto a resposta -1 indica anti-simetria [47].

Se o orbital é simétrico em relação ao eixo de rotação z , recebe a letra a , do contrário, letra b . a_1 significa que possui simetria em relação aos dois planos, enquanto a_2 significa anti-simetria. Para simetria b , o sub-índice 1 indica simetria em relação ao plano xz enquanto 2 possui simetria em relação ao plano yz [46, 48].