



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MYLENA HORTZ RIBAS

ESTUDO DA FOTOIONIZAÇÃO DE MOLÉCULAS COM
INTERESSE BIOLÓGICO: BENZENO E MISTURA TÉRMICA DA
GLICINA EM FASE GASOSA

CURITIBA

2023

MYLENA HORTZ RIBAS

ESTUDO DA FOTOIONIZAÇÃO DE MOLÉCULAS COM
INTERESSE BIOLÓGICO: BENZENO E MISTURA TÉRMICA DA
GLICINA EM FASE GASOSA

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em Física, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutora 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

Ribas, Mylena Hertz

Estudo da fotoionização de moléculas com interesse biológico: benzeno e mistura térmica da glicina em fase gasosa / Mylena Hertz Ribas. - Curitiba, 2023.

1 recurso on-line: PDF.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física.

Orientador: Prof. Dr. Milton Massumi Fujimoto

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

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 tese de Doutorado de **MYLENA HORTZ RIBAS** intitulada: "**Estudo da Fotoionização de Moléculas com Interesse Biológico: Benzeno e Mistura Térmica da Glicina em Fase Gasosa**", 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 doutora 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, 14 de Dezembro de 2023.

Assinatura Eletrônica
14/12/2023 19:24:51.0

MILTON MASSUMI FUJIMOTO
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica
15/12/2023 15:13:15.0

FREDERICO VASCONCELOS PRUDENTE
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA)

Assinatura Eletrônica
15/12/2023 10:50:05.0

GABRIEL LUIZ CRUZ DE SOUZA
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS)

Assinatura Eletrônica
15/12/2023 10:56:39.0

CRISTIANO FRANCISCO WOELLNER
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Dedico este trabalho aos meus pais, Maria Clotilde e Lincoln (in memoriam).

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar minha profunda gratidão a Deus, cuja graça e orientação foram fontes inesgotáveis de força ao longo desta jornada. Sua bênção foi fundamental para superar desafios, tanto na vida acadêmica quanto em outros aspectos. Também quero agradecer à minha mãe, Maria Clotilde, por todo o suporte, amizade e companheirismo. Obrigada por sempre me incentivar e nunca me deixar desistir. Ao meu amado pai, Lincoln, que infelizmente nos deixou recentemente. Sei que ele olha para mim com orgulho de onde estiver. Ao meu irmão Bruno, pela parceria e incentivo durante todos esses anos.

Ao meu orientador Prof. Dr. Milton Massumi Fujimoto por ter me orientado desde a minha graduação. Agradeço pela paciência e confiança ao longo desses anos, pelas oportunidades de aprendizado e crescimento, tanto pessoal como profissional. Também agradeço a minha colega de grupo Jhenifer por todas as discussões durante esses anos.

Ao Pedro Henrique, sua paciência, compreensão e incentivo foram pilares essenciais durante este processo. Sua presença tornou os desafios mais leves e as vitórias mais significativas.

Aos amigos e colegas que se tornaram minha segunda família durante esses anos de doutorado, em especial a Talitha, Kaike e João Paulo. Obrigada por enriquecerem minha vida com conversas, discussões e distrações que tornaram minha jornada significativamente mais feliz. Agradeço também aos amigos que fiz fora da pós-graduação, Kalima, Renato e Wesley. Vocês foram essenciais nos últimos dois anos, tornando esta fase da minha vida mais rica e memorável.

Ao professores da qualificação e pré-defesa, Prof. Dr. Márcio Bettega, Prof. Dr. Ricardo Luiz Viana, Prof. Dr. Marlus Koehler e Prof. Dr. Cristiano Francisco Woellner, suas contribuições foram muito valiosas para o desenvolvimento deste trabalho. Também agradeço aos membros da banca avaliadora Prof. Dr. Gabriel Luiz Cruz de Souza, Prof. Dr. Frederico Vasconcellos Prudente e Prof. Dr. Cristiano Francisco Woellner.

Ao Programa de Pós-Graduação em Física, em especial ao secretário Leandro e ao Prof. Dr. Renato Moreira Angelo por todo o suporte nesses últimos anos. Ao Prof. Dr. Carlos de Carvalho e ao Cento Nacional de Supercomputação (CESUP) pelo suporte computacional e a CAPES pelo suporte financeiro.

Agradeço também, de forma geral, todos que de forma direta ou indireta me ajudaram a chegar até aqui.

RESUMO

Este trabalho apresenta estudos detalhados sobre a fotoionização de moléculas de benzeno (C_6H_6) e com os confôrmeros de glicina ($C_2H_5NO_2$) e uma análise da mistura térmica desses confôrmeros foi realizada. O Método Variacional Iterativo de Schwinger foi empregado para calcular as seções de choque de fotoionização integrais e parciais, bem como o parâmetro de assimetria, na faixa de energia de 10 a 35 eV, utilizando os aproximantes de Padé para os cálculos dos estados do contínuo. Para o benzeno, o estudo considerou oito orbitais mais externos, e os cálculos foram realizados na aproximação Hartree-Fock com o conjunto de base cc-pVTZ. Os resultados revelaram desafios remanescentes, apesar do benzeno ser uma molécula amplamente estudada. As inconsistências entre as medições experimentais e os resultados teóricos sugeriram a importância de considerar os efeitos de muitos corpos, como a correlação eletrônica e os efeitos de vibração, para obter resultados mais precisos. No entanto, é importante observar que esses aspectos não foram abordados como objetivos específicos deste trabalho. O Método Variacional de Schwinger com aproximantes de Padé mostrou ser uma abordagem promissora, embora desafios adicionais precisem ser superados para uma melhor concordância com os dados experimentais. Para a glicina, foram estudados seis confôrmeros, e os cálculos da função de onda foram realizados no nível HF/6311G*. Foi observado um bom acordo qualitativo e quantitativo entre as seções de choque de fotoionização e parâmetro de assimetria nas aproximações de comprimento e de velocidade de dipolo. A análise do parâmetro de assimetria revelou que este parâmetro é menos sensível à aproximação do operador de dipolo (L ou V) do que a seção de choque de fotoionização. Além disso, foi observado que a forma do parâmetro de assimetria está correlacionada com o tipo de diferentes orbitais moleculares. A análise dos resultados também permitiu identificar a origem de mínimos no parâmetro de assimetria, associando-os a padrões de ressonância na seção de choque. A mistura térmica dos confôrmeros da glicina revelou que, no caso da fotoionização, calcular a seção de choque do confôrmero mais estável é suficiente para descrever a interação do fóton com o vapor de glicina, dada a dominância da interação coulombiana, diferentemente da seção de choque por espalhamento de elétrons por molécula neutra, no qual a interação de dipolo elétrico é importante. Em suma, os resultados destacam a necessidade de considerar uma variedade de efeitos físicos para uma compreensão completa da interação de fótons com essas moléculas, incluindo a importância do parâmetro de assimetria como uma ferramenta crucial para a interpretação dos dados experimentais e teóricos. Isso ressalta a importância de abordagens teóricas mais sofisticadas e estudos experimentais abrangentes para avanços futuros nesse campo.

Palavras-chave: fotoionização, seções de choque, parâmetro de assimetria, Método Variacional de Schwinger, benzeno, glicina.

ABSTRACT

This work presented in-depth studies on the photoionization of benzene (C_6H_6) molecules and the conformers of glycine ($C_2H_5NO_2$), along with an analysis of the thermal mixture of these conformers. The Variational Method of Schwinger was employed to calculate integral and partial photoionization cross sections, as well as the asymmetry parameter, in the energy range of 10 to 35 eV, using Padé approximants for the continuum state calculations. For benzene, the study considered eight outermost orbitals, and the calculations were performed in the Hartree-Fock approximation with the cc-pVTZ basis set. The results revealed remaining challenges, despite benzene being a widely studied molecule. The inconsistencies between experimental measurements and theoretical results have suggested the importance of considering many-body effects, such as electronic correlation and vibrational effects, to achieve more accurate outcomes. However, it is important to note that these aspects were not addressed as specific objectives of this work. The Variational Method of Schwinger with Padé approximants proved to be a promising approach, although additional challenges need to be overcome for better agreement with experimental data. For glycine, six conformers were studied, and the wave function calculations were performed at the HF/6311G* level. A good qualitative and quantitative agreement was observed between the photoionization cross sections and the asymmetry parameter in both the dipole length and dipole velocity approximations. The analysis of the asymmetry parameter revealed that this parameter is less sensitive to the dipole operator approximation (L or V) than the photoionization cross section. Furthermore, it was observed that the shape of the asymmetry parameter is correlated with the type of different molecular orbitals. The analysis of the results also allowed for the identification of the origin of minima in the asymmetry parameter, associating them with resonance patterns in the cross section. The thermal mixture of glycine conformers revealed that, in the case of photoionization, calculating the cross section of the most stable conformer is sufficient to describe the interaction of photons with glycine vapor, given the dominance of the Coulomb interaction, unlike the cross section for electron scattering by a neutral molecule where the dipole interaction is important. In summary, the results emphasize the need to consider a variety of physical effects for a comprehensive understanding of the interaction of photons with these molecules, including the importance of the asymmetry parameter as a crucial tool for interpreting experimental and theoretical data. This highlights the importance of more sophisticated theoretical approaches and comprehensive experimental studies for future advancements in this field.

Keywords: photoionization, cross sections, asymmetry parameter, Schwinger Variational Method, benzene, glycine.

LISTA DE FIGURAS

1.1	Representação geométrica da molécula de Benzeno. Figura obtida com o programa MacMolPlt [12].	3
1.2	Estrutura geométrica da molécula de glicina. Os átomos estão representados por cores diferente: carbono (azul), nitrogênio (vermelho), oxigênio (vermelho) e hidrogênio (cinza claro). Imagem obtida com o programa MacMolPlt [12].	4
3.1	Representação esquemática do espalhamento de partículas por uma molécula em fase gasosa. Figura adaptada de [20].	15
3.2	Representações da distribuição angular dos fotoelétrons, para quatro valores do parâmetro de assimetria (β), em relação ao vetor de polarização da radiação incidente.	33
4.1	Representação gráfica dos orbitais moleculares da molécula de benzeno. Imagens geradas com MacMolPlt [12].	37
4.2	Fotoionização do orbital $1e_{1g}$ do benzeno: (a) Parâmetro de assimetria; (b) Seção de choque integral; (c) Contribuição por simetria para seção de choque. Teoria: GIPM/A [39]; MS-X α (Grimm) [38]	41
4.3	Fotoionização do orbital $3e_{2g}$ do benzeno: (a) Parâmetro de assimetria; (b) Seção de choque integral; (c) Contribuição por simetria para seção de choque.	44
4.4	Espectro de fotoelétrons do benzeno em função da energia de ionização para uma fonte de fótons de 21,2 eV (He(I)). Imagem adaptada de [40].	45
4.5	Fotoionização do orbital $1a_{2u}$ do benzeno: (a) Parâmetro de assimetria; (b) Seção de choque integral; (c) Contribuição por simetria para seção de choque.	46
4.6	Fotoionização do orbital $3e_{1u}$ do benzeno: (a) Parâmetro de assimetria; (b) Seção de choque integral; (c) Contribuição por simetria para seção de choque.	48
4.7	Fotoionização do orbital $1b_{2u}$ do benzeno: (a) Parâmetro de assimetria; (b) Seção de choque integral; (c) Contribuição por simetria para seção de choque.	49
4.8	Fotoionização do orbital $2b_{1u}$ do benzeno: (a) Parâmetro de assimetria; (b) Seção de choque integral; (c) Contribuição por simetria para seção de choque.	51

4.9	Fotoionização do orbital $3a_{1g}$ do benzeno: (a) Parâmetro de assimetria; (b) Seção de choque integral; (c) Contribuição por simetria para seção de choque.	52
4.10	Fotoionização do orbital $2e_{2g}$ do benzeno: (a) Parâmetro de assimetria; (b) Seção de choque integral; (c) Contribuição por simetria para seção de choque.	53
5.1	Estrutura geométrica da molécula de glicina e ângulos de rotação interna que geram diferentes confôrmeros. Os átomos estão representados por cores diferente: carbono (azul), nitrogênio (vermelho), oxigênio (vermelho) e hidrogênio (cinza claro). Imagem obtida com o programa MacMolPlt [12].	55
5.2	Estrutura dos confôrmeros da glicina utilizados neste trabalho. Os átomos estão representados por cores diferentes: carbono (preto), nitrogênio (azul), oxigênio (vermelho) e hidrogênio (cinza claro).	57
5.3	Seção de choque de fotoionização associadas a aproximação de comprimento de dipolo (L) com efeito de polarização (SEP) em preto, aproximação de velocidade de dipolo (V) com efeito de polarização (SEP) em vermelho, aproximação de comprimento de dipolo (L) sem efeito de polarização (SE) em azul e aproximação de velocidade de dipolo (V) sem efeito de polarização (SE) em verde.	63
5.4	Seção de choque de fotoionização parcial e seção de choque total para o confôrmero I_p , na aproximação de dipolo de comprimento (L), com inclusão do efeito de polarização, para cada orbital.	65
5.5	Seções de choque de fotoionização para o confôrmero I_p da molécula de glicina, na aproximação de comprimento (L; curva preta) e na aproximação de velocidade (V; curva vermelha) do operador de dipolo. Ambas incluindo e efeito de polarização (SEP).	66
5.6	Parâmetro de assimetria β para os dez orbitais de valência do confôrmero I_p da glicina. Os resultados são mostrados na aproximação de comprimento de dipolo (L) e de velocidade de dipolo (V), com a inclusão dos efeitos de polarização (SEP). As figuras dos orbitais moleculares são obtidas com o auxílio do software MacMolPlt [12].	68
5.7	Comparação entre as curvas da seção de choque de fotoionização (curva vermelha) e do parâmetro de assimetria (curva azul) em função da energia, ambas para a aproximação SEP-L para o orbital $16a'$.	69
5.8	Seção de choque parcial e seção de choque de fotoionização, para os 10 orbitais de valência do confôrmero II_p , na aproximação SEP-L.	70
5.9	Seções de choque de fotoionização: SEP-L (curva preta), SEP-V (curva vermelha) para o confôrmero II_p da molécula de glicina e a seção de choque de fotoionização SEP-L para o confôrmero I_p (curva azul).	71
5.10	Parâmetro de assimetria β associado com a aproximação SEP-L e SEP-V para o confôrmero II_p da glicina. As figuras dos orbitais moleculares são obtidas com o auxílio do software MacMolPlt [12].	73
5.11	Comparação entre as curvas da seção de choque de fotoionização (curva vermelha) e do parâmetro de assimetria (curva azul) em função da energia, ambas para a aproximação SEP-L para o orbital $15a'$ do confôrmero II_p da glicina.	74

5.12	Seção de choque parcial e seção de choque total, para os 10 orbitais de valência do confômero IIIp, na aproximação SEP-L.	75
5.13	Seções de choque de fotoionização na aproximação de comprimento de dipolo (L, curva preta), na aproximação de velocidade de dipolo (V, curva vermelha) para o confômero IIIp da molécula de glicina e a seção de choque de fotoionização na aproximação de comprimento de dipolo (L) para o confômero Ip (curva azul).	76
5.14	Parâmetro de assimetria β associado com a aproximação de comprimento de dipolo (L) e de velocidade de dipolo (V) para o confômero IIIp da glicina. As figuras dos orbitais moleculares são obtidas com o auxílio do software MacMoltPlt [12].	77
5.15	Seção de choque de fotoionização associadas a aproximação SEP-L em preto, SEP-V (V) em vermelho para o confômero IIIn.	78
5.16	Seções de choque de fotoionização na aproximação SEP-L (curva preta), na aproximação SEP-V (curva vermelha) para o confômero IIIn da molécula de glicina e a seção de choque de fotoionização na aproximação SEP-L para o confômero Ip (curva azul).	79
5.17	Parâmetro de assimetria β associado com a aproximação de comprimento de dipolo (L) e de velocidade de dipolo (V) para o confômero IIIn da glicina. As figuras dos orbitais moleculares são obtidas com o auxílio do software MacMoltPlt [12].	81
5.18	Seções de choque de fotoionização na aproximação SEP-L (curva preta), na aproximação SEP-V (curva vermelha) para o confômero IIIIn da molécula de glicina e a seção de choque de fotoionização na aproximação SEP-L para o confômero Ip (curva azul).	82
5.19	Seções de choque de fotoionização na aproximação SEP-L (curva preta), na aproximação SEP-V (curva vermelha) para o confômero IVIn da molécula de glicina e a seção de choque de fotoionização na aproximação SEP-L para o confômero Ip (curva azul).	83
5.20	Seção de choque de fotoionização para a mistura térmica calculada com os três conjuntos de populações (curvas preta, vermelha e verde) e a seção de choque de fotoionização para o confômero Ip da glicina (curva azul), todos na aproximação SEP-L.	84
5.21	Seção de Choque Integral para o espalhamento de elétrons para os confômeros da glicina, juntamente com a comparação para as misturas térmicas. Onde AVG-teo1: Mistura 1, AVG-teo2: Mistura 2 e AVG-teo3: Mistura 3. Gráfico retirado de [62].	85

LISTA DE TABELAS

4.1	Energia de ionização para os 8 orbitais de valência do benzeno [49].	37
4.2	Resultados da seção de choque de fotoionização e tempo computacional variando L_{Max} e L_{MaxA} , com $L_{\text{MaxK}} = 08$ e $R_{\text{Max}} = 12,5\text{\AA}$	38
4.3	Resultados da seção de choque de fotoionização e tempo computacional variando L_{MaxK} , com $L_{\text{Max}} = 30$, $L_{\text{MaxA}} = 25$ e $R_{\text{Max}}=15\text{\AA}$	39
4.4	Resultados da seção de choque de fotoionização e tempo computacional variando R_{Max} , com $L_{\text{Max}} = 30$, $L_{\text{MaxA}} = 25$ e $L_{\text{MaxK}} = 15$	40
5.1	Energia total e momentos de dipolo para os 6 confôrmeros da glicina.	57
5.2	População teórica e experimental, em %, dos confôrmeros da glicina em temperaturas de 298 K e 443 K, respectivamente. Os valores teóricos são baseados nas energias livres de Gibbs relativas de Ke <i>et al.</i> [14] e Neville <i>et al.</i> [63]. Os dados experimentais são de Stepanian <i>et al.</i> [64].	58
5.3	Cálculo variando L_{Max} e L_{MaxA} , com $L_{\text{MaxK}} = 08$ e $R_{\text{Max}} = 15 \text{\AA}$	60
5.4	Cálculo variando L_{MaxK} , com $L_{\text{Max}} = 30$, $L_{\text{MaxA}} = 25$ e $R_{\text{Max}} = 15 \text{\AA}$	60
5.5	Cálculo variando R_{MaxK} , com $L_{\text{Max}} = 30$, $L_{\text{MaxA}} = 25$ e $L_{\text{MaxK}} = 10$	61
5.6	Potenciais de ionização para os dez orbitais mais externos do confôrmero Ip da glicina. Valores de IP obtidos experimentalmente por Cannington e Ham [65]. Valores de polarizabilidades calculadas no nível TDDFT/aug-cc-pVTZ.	61
5.7	Contribuição de cada orbital molecular do confôrmero Ip da glicina para a seção de choque na aproximação SEP para a energia de 17,8 eV para os 10 orbitais de valência.	66
5.8	Potenciais de ionização, em eV, e polarizabilidade, em u.a., para os dez orbitais mais externos do confôrmero Iip da glicina. Os valores de IP foram obtidos no nível EOMIP-CCSD/aug-cc-VTZ e a polarizabilidade no nível B3LYP/aug-cc-pVTZ.	69
5.9	Contribuição de cada orbital molecular do confôrmero Iip da glicina para a seção de choque para a energia de 18,5 eV (pico) para os 10 orbitais de valência.	71

5.10	Potenciais de ionização, em eV, e polarizabilidade, em u.a., para os dez orbitais mais externos do confômero IIIp da glicina. Os valores de IP foram obtidos no nível EOMIP-CCSD/aug-cc-VTZ e a polarizabilidade no nível B3LYP/aug-cc-pVTZ.	72
5.11	Contribuição de cada orbital molecular do confômero IIIp da glicina para a seção de choque na aproximação SEP-L para a energia de 18,2 eV para os 10 orbitais de valência.	76
5.12	Potenciais de ionização, em eV, e polarizabilidade, em u.a., para os dez orbitais mais externos do confômero IIIn da glicina. Os valores de IP foram obtidos no nível EOMIP-CCSD/aug-cc-VTZ e a polarizabilidade no nível B3LYP/aug-cc-pVTZ.	77
5.13	Contribuição de cada orbital molecular do confômero IIIn da glicina para a seção de choque na aproximação de dipolo de comprimento (L) para a energia de 18,5 eV para os 10 orbitais de valência.	80
5.14	Potenciais de ionização, em eV, e polarizabilidade, em u.a., para os dez orbitais mais externos do confômero IIIIn da glicina. Os valores de IP foram obtidos no nível EOMIP-CCSD/aug-cc-VTZ e a polarizabilidade no nível B3LYP/aug-cc-pVTZ.	81
5.15	Potenciais de ionização, em eV, e polarizabilidade, em u.a., para os dez orbitais mais externos do confômero IVn da glicina. Os valores de IP foram obtidos no nível EOMIP-CCSD/aug-cc-VTZ e a polarizabilidade no nível B3LYP/aug-cc-pVTZ.	82
5.16	Variação na magnitude máxima da seção de choque e da posição em energia do máximo das misturas em relação ao confômero Ip.	85
B.1	Cálculo variando L_{Max} e L_{MaxA} , com $L_{\text{MaxK}} = 08$ e $R_{\text{Max}} = 15 \text{ \AA}$	99
B.2	Cálculo variando L_{MaxK} , com $L_{\text{Max}} = 30$, $L_{\text{MaxA}} = 25$ e $R_{\text{Max}} = 15 \text{ \AA}$	100

SUMÁRIO

1	Introdução	1
2	Interação da Radiação com a Matéria	5
2.1	Teoria Eletromagnética	5
2.2	Teoria Quântica do Sistema Molecular	8
2.3	Transição Entre Níveis Energéticos	9
3	Estudo Geral do Espalhamento	14
3.1	Descrição geral do espalhamento	14
3.2	Espalhamento por um potencial	16
3.3	A Equação de Lippmann-Schwinger	17
3.4	Descrição do Alvo	18
3.4.1	Aproximação de Born-Oppenheimer	18
3.4.2	Método de Hartree-Fock	19
3.5	O Problema da Fotoionização	23
3.6	Método Variacional Iterativo de Schwinger	28
3.7	Seção de Choque para Fotoionização	31
3.7.1	Seção de Choque	31
3.7.2	Parâmetro de Assimetria	32
4	Benzeno	34
4.1	Introdução	34
4.2	Procedimento Computacionais	36
4.3	Resultados e Discussões	39
4.3.1	Orbital $1e_{1g}$ (π_1)	40
4.3.2	Orbital $3e_{2g}$ (σ_1)	43
4.3.3	Orbital $1a_{2u}$ (π_2)	45

4.3.4	Orbital $3e_{1u}$ (σ_2)	47
4.3.5	Orbital $1b_{2u}$ (σ_3)	48
4.3.6	Orbital $2b_{1u}$ (σ_4)	50
4.3.7	Orbital $3a_{1g}$ (σ_5)	50
4.3.8	Orbital $2e_{2g}$ (σ_6)	52
5	Confôrmeros da Glicina	54
5.1	Introdução	54
5.2	Procedimento Computacionais	56
5.2.1	Confôrmeros da Glicina	57
5.2.2	Testes de Convergência	59
5.3	Resultados e Discussões	60
5.3.1	Confôrmero Ip	61
5.3.1.1	Seção de Choque de Fotoionização	62
5.3.1.2	Parâmetro de Assimetria	65
5.3.2	Confôrmero IIp	67
5.3.2.1	Seção de Choque de Fotoionização	69
5.3.2.2	Parâmetro de Assimetria	72
5.3.3	Confôrmero IIIp	72
5.3.3.1	Seção de Choque de Fotoionização	73
5.3.3.2	Parâmetro de Assimetria	74
5.3.4	Confôrmero IIIn	75
5.3.4.1	Seção de Choque de Fotoionização	78
5.3.4.2	Parâmetro de Assimetria	80
5.3.5	Confôrmero IIIIn e IVIn	80
5.3.5.1	Seção de Choque de Fotoionização	82
5.3.6	Mistura Térmica da Glicina	83
6	Conclusões	86
7	Perspectivas Futuras	89
	Referências	89
A	Unidades Atômicas	98
B	Testes de Convergência	99

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Recentemente, a comunidade acadêmica tem se concentrado cada vez mais em compreender a origem da vida na Terra. Esta origem está relacionada com a formação de biomoléculas como ácidos nucleicos (DNA ou RNA) e proteínas. Acredita-se que a interação de moléculas pré-bióticas, como ácidos carboxílicos, grupos amina e amida, com fótons de diferentes comprimentos de onda e/ou partículas carregadas, tenha gerado moléculas orgânicas cada vez mais complexas (COM¹). Um exemplo desse processo é a formação de aminoácidos e peptídeos através da recombinação dessas moléculas pré-bióticas [1]. No entanto, vale ressaltar que, até o momento, não existe uma teoria amplamente aceita que explique de maneira conclusiva como ocorreu o surgimento da vida na Terra.

A origem das biomoléculas mais simples, como os aminoácidos que compõem as proteínas, ainda é uma questão em aberto: elas surgiram na Terra ou no espaço? Os primeiros modelos propostos, baseados na evolução química, sugeriam que os compostos orgânicos se formaram na Terra (hipótese terrestre), que possuía uma atmosfera formada de compostos simples de carbono, que, quando expostos ao calor e à radiação, combinaram-se em moléculas mais complexas, como os aminoácidos [1]. Outros modelos também sugerem que a vida na Terra teve sua origem no espaço (hipótese extraterrestre), ou seja, as biomoléculas foram formadas no espaço e trazidas para a Terra por causa dos impactos com cometas e meteoritos que adentraram na atmosfera terrestre. [2].

A detecção de moléculas orgânicas em cometas, como a glicina no cometa 81P/Wild 2 [3], é um importante indicador para a hipótese extraterrestre da origem da vida. Ao mesmo tempo, experimentos são conduzidos para investigar a possibilidade da formação de biomoléculas na Terra. Esses experimentos simulam as condições atmosféricas primitivas, sujeitando-as ao calor, radiação e descargas elétricas. Através desses experimentos foi possível observar a formação dos aminoácidos [1]. Dessa forma, tanto a busca por evidências extraterrestres, como a realização de experimentos para corroborar a hipótese terrestre são importantes para se entender a origem da vida em nosso planeta.

A busca por moléculas orgânicas complexas no meio interestelar (ISM²) tem sido alvo de intensos estudos [4]. Devido à observação de várias moléculas orgânicas no ISM, vários estudos de mecanismos de reação e rotas de síntese tem sido propostos, para explicar a sua existência. Estudos experimentais em laboratórios tentam simular a composição e

¹Do inglês *complex organic molecules*

²Do inglês *Interstellar Space Medium*

as condições de densidade, temperatura, e pressão no ISM e para entender os mecanismos de reação para a formação de certas moléculas nessas condições. Devido às baixas temperaturas no meio interestelar, tipicamente de 10 K, os mecanismos de reação por meio de processos térmicos em fase gasosa não são muito eficientes. As reações em fase gasosa possuem uma barreira energética de reação relativamente alta quando comparadas com reações em fase condensada. Uma alternativa ao processo térmico, seria a de que o processo de síntese molecular possa ocorrer na superfície de grãos de poeira interestelar ou em mantas de gelo presentes nas nuvens interestelares mais frias, no qual esses grãos de poeira estão depositados. Contudo, para que ocorra a reação química, é necessário que ocorra um processo energético para que haja a quebra de ligações químicas e permita a formação de novas espécies reativas. Esse excedente de energia pode vir da irradiação desses grãos através de fótons de luz ultravioleta (UV), e raios cósmicos [5]. As espécies suficientemente energizadas presentes nos grãos de poeira interestelar podem superar as barreiras energéticas de reação, podendo gerar espécies mais complexas [6].

As moléculas observadas nos objetos astronômicos no ISM são detectadas pela emissão de radiação em fase gasosa. Existem simulações teóricas em baixas temperaturas que visam explicar o mecanismo de reação de formação dessas moléculas orgânicas no ISM [7,8]. Esses modelos simulam uma reação de moléculas em grãos de gelo formados por substâncias mais simples que são irradiadas por luz UV. Após a síntese do composto orgânico, os grãos de gelo são transportados até uma região de temperatura relativamente alta (70-90K), onde os compostos sofrem sublimação. Desta forma, esses modelos procuram explicar a abundância relativa e as densidades em fase gasosa das moléculas orgânicas observadas nos objetos do ISM. Desta forma, a fotoionização pode ter um papel importante nesses mecanismos de reação.

O processo da interação da radiação com a matéria gera inúmeros processos físico-químicos, mais especificamente a interação de fótons com moléculas, por exemplo, pode induzir a fotoabsorção, fotodissociação e a fotoionização. Esses processos são de grande interesse e tem grande importância na indústria química na síntese de inúmeras substâncias de valor agregado, na área ambiental, onde os processos como a fotoabsorção da radiação UV pelas moléculas de ozônio permite a vida na superfície terrestre e também as reações na atmosfera induzidas por fótons, tal como a fotoionização de moléculas que pode levar a dissociação de moléculas poluentes na atmosfera terrestre. No nosso caso, estamos interessados na fotoionização de moléculas, pois este é um processo que pode induzir a sua fotodissociação, isto é, a quebra de ligações químicas e a formação de novas espécies químicas. Portanto, estudar este processo pode auxiliar na explicação da formação e consumo de várias espécies presentes na atmosfera terrestre e no meio interestelar. O processo de ionização tem uma importância para o estudo de moléculas com interesse biológico. Por exemplo, Boudaiffa *et. al* mostraram que quando a radiação ionizante interage com a matéria de tecidos vivos, através da ionização, gera elétrons de alta energia, que são termalizados pelas vizinhanças, até que elétrons secundários atinjam energias menores que 20 eV. Estes elétrons ejetados de baixa energia podem ser capturados por moléculas de DNA e induzirem quebras de ligação de dupla hélice e simples hélice [9].

Os processos resultantes da interação de fótons com moléculas podem ser representados como:



e o foco da nossa pesquisa é o estudo teórico da ionização direta, processo (1.3), de moléculas com interesse biológico. O foco principal da pesquisa reside no estudo teórico da ionização direta (processo 1.3) de moléculas de interesse biológico. Inicialmente, a molécula de benzeno (C_6H_6) foi escolhida como o primeiro sistema a ser investigado. O benzeno é uma molécula orgânica complexa amplamente reconhecida na literatura, sendo frequentemente utilizada como um “benchmark” em estudos experimentais e teóricos [10, 11]. A molécula de benzeno apresenta características que a tornam um sistema ideal para testes de convergência nos cálculos de seção de choque e do parâmetro de simetria. Sua estrutura planar altamente simétrica, pertencente ao grupo pontual D_{6h} (ver figura 1.1, resulta em um custo computacional significativamente menor em comparação com moléculas mais complexas, como a glicina. Essa propriedade torna o benzeno uma escolha vantajosa para verificar a convergência dos resultados, assegurando que as grandezas de interesse alcancem uma convergência aceitável, com erros inferiores a 1%. Embora os resultados tenham demonstrado convergência, observou-se uma notável discrepância em relação a alguns valores experimentais, levantando questionamentos sobre a validade do benzeno como um “benchmark” na fotoionização. A discussão ao longo da tese aborda essa discrepância e questiona se os resultados disponíveis na literatura realmente respaldam a consideração do benzeno como um padrão nesse contexto.

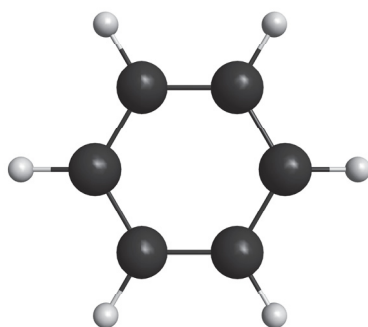


Figura 1.1: Representação geométrica da molécula de Benzeno. Figura obtida com o programa MacMolPlt [12].

A molécula de benzeno também destaca-se por ser um modelo para compreender compostos aromáticos mais complexos. Além disso, desempenha um papel crucial na indústria química como precursor de diversos compostos. Os estudos relacionados aos espectros fotoeletrônicos, abrangendo a faixa de energia UV até raios X, são fundamentais para explorar propriedades como espectros de absorção, seções de choque de absorção, eficiência de ionização e, em particular, o parâmetro de assimetria (β). O interesse específico nesta pesquisa recai sobre o parâmetro de assimetria (β), que ganhou destaque recente

devido à sua utilidade na produção de imagens de orbitais por meio da espectroscopia de attosegundo, conforme discutido por Gregory *et al.* [13]. Vale ressaltar que, ao contrário dos cálculos presentes neste trabalho, esses estudos não consideram a média orientacional em suas análises.

O outro sistema estudado nessa tese é a molécula de glicina ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$), figura 1.2, que é o mais simples dos 20 aminoácidos que constituem as proteínas, junto com a serina e a leucina [14]. Além do fato da glicina ser uma molécula protótipo na discussão sobre a origem da vida, é um ótimo modelo de estudo para se compreender moléculas mais complexas, como aminoácidos mais complexos ou proteínas. A molécula de glicina é um dos três aminoácidos envolvidos na biossíntese de material nitrogenado não proteico (creatina) em tecido humano e animal [15]. Em conjunto com a serina, a glicina desempenha um papel crucial ao fornecer os precursores essenciais para a síntese de proteínas, ácidos nucleicos e lipídios, elementos essenciais para o crescimento de células cancerígenas. Esses aminoácidos também exercem influência sobre a capacidade antioxidante celular, contribuindo assim para a homeostase do tumor [16]. Além disso, a glicina foi identificada no cometa 81P/Wild 2 [3], servindo como um indicador para a hipótese de que os elementos fundamentais para o surgimento da vida na Terra podem ter tido origens no espaço.

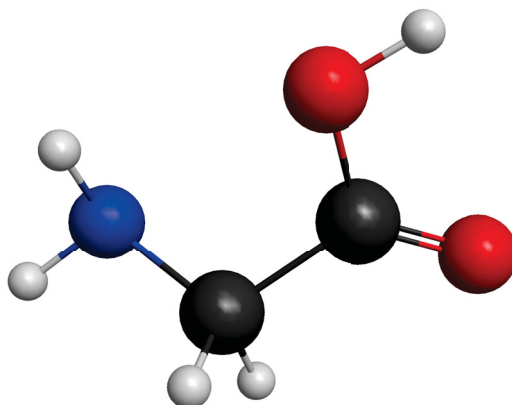


Figura 1.2: Estrutura geométrica da molécula de glicina. Os átomos estão representados por cores diferente: carbono (preto), nitrogênio (azul), oxigênio (vermelho) e hidrogênio (cinza claro). Imagem obtida com o programa MacMolPlt [12].

Este texto está organizado da seguinte maneira: no capítulo 2 é mostrada a teoria da interação da radiação com a matéria. No capítulo 3 é realizado um estudo geral do espalhamento, no qual é discutido a descrição do alvo até a solução aproximada, o problema da fotoionização e o método variacional de Schwinger com os aproximantes de Padé. No capítulo 4 são apresentados os resultados e as discussões para a molécula de benzeno. No capítulo 5 são apresentados os resultados para os conformeros da glicina e da sua mistura térmica e por fim, no capítulo 6 e 7, são mostrados as conclusões gerais deste trabalho e as perspectivas futuras, respectivamente.

CAPÍTULO 2

INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO COM A MATÉRIA

Para a compreensão do processo de fotoionização é interessante o estudo dos fenômenos envolvendo a interação da radiação com a matéria, do ponto de vista semi-clássico, isto é, quando a matéria é tratada quanticamente e o fóton é tratado como um campo de radiação clássico, embora o cálculo das grandezas de interesse na fotoionização neste trabalho será feito utilizando o formalismo da mecânica quântica, conforme será apresentado no capítulo 3

2.1 Teoria Eletromagnética

Os campos elétrico \mathbf{E} e magnético \mathbf{B} são descritos através das equações de Maxwell:

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad \text{Lei de Gauss (magnetismo)} \quad (2.1)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0, \quad \text{Lei da Indução de Faraday} \quad (2.2)$$

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

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}, \quad \text{Lei de Gauss} \quad (2.4)$$

nas quais $\rho(\mathbf{r}, t)$ é a densidade de carga e $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$ é a densidade de corrente e ambas são as fontes do campo eletromagnético, que é descrito em termos de \mathbf{E} e \mathbf{B} , ϵ_0 é a permissividade do vácuo e μ_0 é a permeabilidade do vácuo. Com intuito de facilitar a descrição dos campos $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ e $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$ postula-se a existência de um potencial vetor $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$, tal que:

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

substituindo-a na equação (2.2), temos:

$$\nabla \times \mathbf{E} + \frac{\partial}{\partial t}(\nabla \times \mathbf{A}) = 0 \quad (2.6)$$

$$\nabla \times \left(\mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \right) = 0. \quad (2.7)$$

O termo dentro do parênteses na equação acima pode ser escrito como o gradiente de um escalar:

$$\mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = -\nabla \varphi, \quad (2.8)$$

$$\mathbf{E} = -\nabla \varphi - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}, \quad (2.9)$$

na qual φ é um potencial escalar e depende de (\mathbf{r}, t) . As equações (2.5) e (2.9) satisfazem as duas equações homogêneas de Maxwell, equações (2.1) e (2.2). Substituindo a equação (2.9) na equação (2.4), obtém-se:

$$\nabla^2 \varphi + \frac{\partial}{\partial t}(\nabla \cdot \mathbf{A}) = -\frac{\rho}{\epsilon_0}. \quad (2.10)$$

Introduzindo as equações (2.5) e (2.9) em (2.3), tem-se:

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{A}) = \mu_0 \epsilon_0 \nabla \left(\frac{\partial \varphi}{\partial t} \right) - \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2}. \quad (2.11)$$

Utilizando a identidade vetorial $\nabla \times (\nabla \times \mathbf{A}) = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{A}) - \nabla^2 \mathbf{A}$, obtém-se:

$$\left(\nabla^2 \mathbf{A} - \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} \right) - \nabla \left(\nabla \cdot \mathbf{A} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \varphi}{\partial t} \right) = -\mu_0 \mathbf{J}. \quad (2.12)$$

As equações (2.10) e (2.12) contêm todas as informações das equações de Maxwell. Porém essas equações são difíceis de serem interpretadas e como as equações (2.5) e (2.9) não definem univocamente os potenciais, pode-se impor mudanças extras em φ e \mathbf{A} , desde que \mathbf{E} e \mathbf{B} sejam invariantes a estas mudanças. Esses procedimentos são chamados de transformações de calibre e são dadas por:

$$\mathbf{A}' = \mathbf{A} + \nabla \lambda(\mathbf{r}, t) \quad (2.13)$$

$$\varphi' = \varphi - \frac{\partial \lambda}{\partial t}, \quad (2.14)$$

onde λ é a função arbitrária de calibre e λ é uma função arbitrária.

Utilizando o calibre de Coulomb dado por:

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = 0, \quad (2.15)$$

para os potenciais e assumindo a inexistência de fontes, ou seja, $\rho(\mathbf{r}, t) = 0$ e $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = 0$, a equação (2.10) se torna:

$$\nabla^2 \varphi(\mathbf{r}, t) = 0, \quad (2.16)$$

que é conhecida como equação de Laplace e tem como solução $\varphi(\mathbf{r}, t) = \text{constante}$. Com esse resultado a equação (2.12) se torna:

$$\nabla^2 \mathbf{A} - \left(\mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} \right) = 0, \quad (2.17)$$

que é uma equação de onda para o potencial vetor e admite soluções na forma de ondas planas monocromáticas que se propagam livremente:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{A}_0 \exp(i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)) + \mathbf{A}_0^* \exp(-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)), \quad (2.18)$$

onde $\mathbf{k} = k\hat{u}$, sendo k o número de onda, \hat{u} o versor a direção de propagação, e $\omega = kc$ é a frequência angular. Fazendo uma escolha arbitrária $\mathbf{A}_0 = \mathbf{A}_0^*$, é possível reescrever a equação (2.18) como:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = 2A_0 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)\hat{\epsilon}, \quad (2.19)$$

onde $\omega^2 = k^2 c^2$, \mathbf{k} é o vetor de onda na direção de propagação da onda eletromagnética, A_0 é a amplitude da onda e $\hat{\epsilon}$ é um versor na direção do potencial vetor \mathbf{A} . Com este resultado, substituindo nas equações (2.5) e (2.9), obtém-se os campos elétrico e magnético:

$$\mathbf{E} = -2\omega A_0 \text{sen}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)\hat{\epsilon} \quad (2.20)$$

$$\mathbf{B} = -2A_0 \text{sen}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)(\mathbf{k} \times \hat{\epsilon}). \quad (2.21)$$

Em uma descrição quântica do campo eletromagnético, a energia de cada modo de frequência angular ω , em um volume V , é carregado por um número de fótons N de energia $\hbar\omega$ cada. A energia total é dada por $N(\omega)\hbar\omega$ e a densidade de energia $\rho(\omega)$ é dada por $\frac{N\hbar\omega}{V}$. Para relacionar essa descrição quântica com a abordagem clássica usada, constrói-se a densidade de energia do campo:

$$\frac{1}{2} \left(\epsilon_0 \mathbf{E}^2 + \frac{\mathbf{B}^2}{\mu_0} \right) = 4\epsilon_0 \omega^2 A_0^2 \text{sen}^2(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t). \quad (2.22)$$

Fazendo-se a media da equação (2.22), a densidade de energia média durante um

período $\frac{2\pi}{\omega}$ é dada por:

$$\rho(\omega) = 2\epsilon_0\omega^2 A_0^2. \quad (2.23)$$

Igualando com a densidade dos fótons, tem-se:

$$\frac{N\hbar\omega}{V} = 2\epsilon_0\omega^2 A_0^2 \quad (2.24)$$

$$A_0(\omega) = \left(\frac{\hbar N}{2\epsilon_0\omega V} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (2.25)$$

Outra grandeza importante é a intensidade da radiação $I(\omega)$. Para encontrá-la é necessário utilizar o vetor de *Poynting*, que representa a densidade de corrente de energia, ou seja, a taxa de energia através de uma área unitária normal à direção de propagação \mathbf{k} :

$$\mathbf{S} = \frac{1}{\mu_0} \mathbf{E} \times \mathbf{B}. \quad (2.26)$$

A intensidade da radiação na direção \mathbf{k} é dada pela média sobre um período de \mathbf{S} :

$$I(\omega) = \overline{\mathbf{S} \cdot \hat{k}} = 2\epsilon_0\omega^2 c A_0^2(\omega) \quad (2.27)$$

$$= \frac{N\hbar\omega}{V} c. \quad (2.28)$$

2.2 Teoria Quântica do Sistema Molecular

Na subseção anterior foi estudada a radiação eletromagnética incidente, portanto esta subseção será dedicada a interação desta radiação com a matéria. Este tratamento será feito de forma semi-clássica, uma vez que a radiação foi tratada de forma clássica e a matéria (elétron em um átomo ou molécula) será tratada de forma quântica. O Hamiltoniano da interação de uma partícula de massa m e carga e com um campo eletromagnético externo é dado por [17]:

$$H = \frac{1}{2m} (-i\hbar\nabla - e\mathbf{A})^2, \quad (2.29)$$

onde $-i\hbar\nabla_i$ é o momento linear associado ao elétron e \mathbf{A} é o potencial vetor associado ao campo eletromagnético. Desenvolvendo o termo quadrático da equação acima, obtém-se:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{i\hbar e}{2m} (\nabla \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \nabla) + \frac{e^2}{2m} \mathbf{A} \cdot \mathbf{A}. \quad (2.30)$$

por causa do calibre de Coulomb, dado pela equação 2.15 [17], têm-se:

$$\nabla \cdot (\mathbf{A}\psi) = \mathbf{A} \cdot (\nabla\psi) + (\nabla \cdot \mathbf{A})\psi \quad (2.31)$$

$$= \mathbf{A} \cdot (\nabla\psi), \quad (2.32)$$

portanto ∇ e \mathbf{A} comutam, assim pode-se reescrever a equação (2.30) de forma que:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \frac{i\hbar e}{m}\mathbf{A} \cdot \nabla + \frac{e^2}{2m}\mathbf{A} \cdot \mathbf{A}, \quad (2.33)$$

onde o primeiro termo representa a energia cinética do elétron, o segundo representa a interação da radiação com a matéria e o terceiro é considerado o termo da radiação livre, ou seja, diz respeito apenas ao campo.

Para um campo eletromagnético relativamente fraco, o valor de $\mathbf{A} \cdot \mathbf{A}$ é menor que o valor de $\mathbf{A} \cdot \nabla$, portanto pode-se negligenciar este termo e tratar o termo linear como uma pequena perturbação [18]. Pensando em fótons, isso significa que será tratado apenas o processo de absorção ou emissão de um fóton por vez. Realizando essa simplificação e utilizando a relação para o momento linear do elétron $\mathbf{P} \rightarrow -i\hbar\nabla$, obtém-se:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e}{m}\mathbf{A} \cdot \mathbf{P}. \quad (2.34)$$

Utilizando a definição de \mathbf{A} encontrada na equação (2.18), tem-se:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{2eA_0}{m}\cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)\hat{\varepsilon} \cdot \mathbf{P}. \quad (2.35)$$

2.3 Transição Entre Níveis Energéticos

O Hamiltoniano encontrado na seção anterior dado pela equação (2.35) pode ser separado da seguinte forma:

$$H(t) = H_0 + \mathcal{V}(t), \quad (2.36)$$

onde o termo H_0 é o Hamiltoniano molecular do elétron isolado e $\mathcal{V}(t)$ é o Hamiltoniano da interação da radiação-matéria. Portanto, considerando que o campo externo seja fraco, pode-se tratar esse problema com auxílio da teoria de perturbação dependente do tempo.

A equação de Schrödinger associada à $H(t)$ é dada por:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{r}, t) = (H_0 + \mathcal{V}(t))\Psi(\mathbf{r}, t). \quad (2.37)$$

Na ausência de campos externos os estados estacionários são fornecidos por:

$$H_0\psi_n(\mathbf{r}) = E_n\psi_n(\mathbf{r}), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (2.38)$$

onde ψ_n é um conjunto de autofunções do sistema não perturbado e sua evolução temporal é dada pelo fator exponencial $e^{-iE_n t/\hbar}$. Como esse conjunto é completo, pode-se utilizá-los como base, portanto a função de onda dependente do tempo pode ser expandida, de forma que:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_n a_n(t)e^{-iE_n t/\hbar}\psi_n(\mathbf{r}), \quad (2.39)$$

onde $a_n(t)e^{-iE_n t/\hbar}$ são os coeficientes dessa expansão. Substituindo essa expressão na equação de Schrödinger dada pela equação (2.37), multiplicando por ψ_f pela esquerda e utilizando que as autofunções ψ_n são ortonormais¹, obtém-se:

$$i\hbar \frac{d}{dt}a_f(t) = \sum_n \mathcal{V}_{fn}(t)a_n(t)e^{i\omega_{fn}t}, \quad (2.40)$$

onde $\omega_{fn} = \frac{E_f - E_n}{\hbar}$ são as frequências de Bohr e o termo $\mathcal{V}_{fn}(t)$ é o potencial de interação dado por:

$$\mathcal{V}_{fn}(t) = \langle \psi_f | \mathcal{V}(t) | \psi_n \rangle \quad (2.41)$$

$$= \int \psi_f^* \mathcal{V}(t) \psi_n d^3r. \quad (2.42)$$

Considerando que o estado inicial do sistema não perturbado é representado pela autofunção ψ_i no instante $t = 0$, tem-se as seguintes condições:

$$\begin{cases} a_n(0) = 1, & \text{se } n = i, \\ a_n(0) = 0, & \text{se } n \neq i. \end{cases} \quad (2.43)$$

Considerando uma perturbação fraca, pode-se utilizar apenas a aproximação de primeira ordem da teoria de perturbação dependente do tempo, de forma que a evolução de cada estado passa a ser governada por:

$$a_f^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{fi}t'} \mathcal{V}_{ni}(t') dt'. \quad (2.44)$$

A probabilidade de encontrar o sistema em um estado ψ_f , num instante de tempo t , dado um estado inicial ψ_i em $t = 0$:

$$\mathcal{P}_{fi} = |a_f(t)|^2, \quad (2.45)$$

¹ $\int \psi_f^* \psi_n d^3r = \delta_{fn}$.

e a taxa de transição é dada por:

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{d}{dt} \mathcal{P}_{fi}. \quad (2.46)$$

O potencial de interação dependente do tempo é dado por:

$$\mathcal{V}(t) = -\frac{2eA_0}{m} \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \hat{\varepsilon} \cdot \mathbf{P}. \quad (2.47)$$

Utilizando a expressão em exponenciais para o cosseno, pode-se reescrever $\mathcal{V}(t)$ da seguinte forma:

$$\mathcal{V}(t) = -\frac{eA_0}{m} \left(e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} e^{-i\omega t} + e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} e^{+i\omega t} \right) \hat{\varepsilon} \cdot \mathbf{P}. \quad (2.48)$$

Pode-se ainda simplificar essa expressão na forma:

$$\mathcal{V}(t) = \mathcal{U}(\mathbf{k}) e^{-i\omega t} + \mathcal{U}(-\mathbf{k}) e^{+i\omega t}, \quad (2.49)$$

onde

$$\mathcal{U}(\pm\mathbf{k}) = -\frac{eA_0}{m} e^{\pm i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \hat{\varepsilon} \cdot \mathbf{P}. \quad (2.50)$$

Portanto, o potencial de interação da radiação com a matéria possui a forma periódica ou harmônica. Dessa forma, a taxa de transição, dada pela equação (2.46), é calculada utilizando a regra de ouro de Fermi [18, 19]:

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\mathcal{U}_{fi}|^2 \delta(E_f - E_i \pm \hbar\omega), \quad (2.51)$$

no qual,

$$\mathcal{U}_{fi} = \int \psi_f^* \mathcal{U} \psi_i d^3r. \quad (2.52)$$

A energia desse sistema é conservada e a função delta garante que apenas estados com a energia $E_f = E_i \pm \hbar\omega$ participem dos processos de absorção e emissão estimuladas na molécula pelo campo de radiação. O processo de absorção é estudado quando analisa-se o termo proporcional a $e^{-i\omega t}$ e a energia é dada por $E_f = E_i + \hbar\omega$, enquanto o termo $e^{+i\omega t}$ é responsável pela emissão e resulta em $E_f = E_i - \hbar\omega$. Assim, a taxa de transmissão de absorção e emissão é dada por:

$$W_{i \rightarrow f}^{\text{abs}} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\mathcal{U}_{fi}|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega), \quad (2.53)$$

$$W_{i \rightarrow f}^{\text{emi}} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\mathcal{U}_{fi}|^2 \delta(\omega_{fi} + \omega), \quad (2.54)$$

onde foi utilizado $\omega_{fi} = E_f - E_i$ e a propriedade da função delta:

$$\delta(bx) = \frac{1}{b}\delta(x). \quad (2.55)$$

Para muitos casos pode-se utilizar a aproximação de dipolo elétrico que se baseia no fato de que o comprimento de onda da radiação eletromagnética é muito maior quando comparada com as dimensões moleculares [19]. Assim é possível realizar a aproximação $e^{\pm i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \approx 1$ ², de forma que, com base na equação 2.50 e 2.52 temos:

$$\mathcal{U}_{fi}(\pm\mathbf{k}) = -\frac{eA_0}{m} \int \psi_f^*(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}} \cdot \mathbf{P})\psi_i d^3r. \quad (2.56)$$

Usando as seguintes relações de comutação:

$$[\mathbf{P}^2, \mathbf{r}] = -2i\hbar\mathbf{P}, \quad (2.57)$$

$$[\mathbf{P}^2, \mathbf{r}] = 2m \left[\frac{\mathbf{P}^2}{2m}, \mathbf{r} \right] = 2m[H_0, \mathbf{r}], \quad (2.58)$$

na equação (2.56), obtém-se:

$$\mathcal{U}_{fi} = -\frac{eA_0}{\hbar}(E_f - E_i)\hat{\boldsymbol{\varepsilon}} \cdot \int \psi_f^*\mathbf{r}\psi_i d^3r \quad (2.59)$$

$$= -\frac{ieA_0}{\hbar}\hat{\boldsymbol{\varepsilon}} \cdot \mathbf{d}_{fi}, \quad (2.60)$$

onde \mathbf{d}_{fi} são os elementos de matriz do operador de dipolo. Dessa forma, a taxa de transmissão de absorção e emissão é dada por:

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi e^2 A_0^2}{\hbar^3} w_{fi}^2 |\hat{\boldsymbol{\varepsilon}} \cdot \mathbf{d}_{fi}|^2 \delta(\omega_{fi} \mp \omega). \quad (2.61)$$

Utilizando a expressão de A_0 dada pela equação (2.25), tem-se:

$$W_{i \rightarrow f} = 4\pi^2 \alpha c \frac{N w_{fi}^2}{V \omega} |\hat{\boldsymbol{\varepsilon}} \cdot \mathbf{d}_{fi}|^2 \delta(\omega_{fi} \mp \omega), \quad (2.62)$$

onde a expressão com $\delta(\omega_{fi} - \omega)$ diz respeito à absorção, $\delta(\omega_{fi} + \omega)$ à emissão e α é a constante de estrutura fina dada por:

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\hbar c} \simeq \frac{1}{137}. \quad (2.63)$$

²Usando a expansão em série de Taylor: $e^{\pm ikz} = 1 \pm ikz \mp \frac{k^2}{2}z^2 \pm \dots$

Por fim, a seção de choque de absorção é definida como:

$$\sigma_{fi} = \frac{\text{Energia da radiação absorvida na transição}}{\text{Intensidade da radiação incidente}} = \frac{\hbar\omega_{fi}W_{i\rightarrow f}^{\text{abs}}}{I(\omega_{fi})}. \quad (2.64)$$

Substituindo $W_{i\rightarrow f}^{\text{abs}}$, que é dada pela equação (2.62), e $I(\omega_{fi})$, dada pela equação (2.28), obtém-se:

$$\sigma_{fi} = 4\pi^2\alpha\omega_{fi}|\hat{\epsilon} \cdot \mathbf{d}_{fi}|^2 \delta(\omega - \omega_{fi}), \quad (2.65)$$

e integrando a equação acima na frequência de radiação ω , obtém-se a seção de choque de transição entre os estados inicial e final:

$$\int \sigma(\omega)d\omega = 4\pi^2\alpha\omega_{fi}|\hat{\epsilon} \cdot \mathbf{d}_{fi}|^2. \quad (2.66)$$

CAPÍTULO 3

ESTUDO GERAL DO ESPALHAMENTO

Quando um átomo ou molécula interage com um campo eletromagnético pode ocorrer o processo de fotoabsorção, no qual a molécula absorve um fóton de energia $\hbar\omega$ e, se a energia do fóton for suficiente, a molécula passa para o estado excitado, pois ocorre a excitação de um elétron de um orbital de energia mais baixa para um orbital de energia mais alta. Esse estado é chamado de estado pré-dissociativo, que pode decair pela dissociação da molécula em um ou mais fragmentos neutros, ou então pode ocorrer o decaimento por fluorescência, liberando o fóton absorvido e voltando ao estado fundamental. Pode ocorrer também o processo de fotoionização, onde o fóton pode excitar diretamente um elétron de um orbital da molécula para o contínuo, deixando a molécula ionizada.

No caso da fotoionização, a determinação do estado final, molécula ionizada mais o elétron ejetado, pode ser considerado como um problema de espalhamento de um elétron por um potencial de longo alcance (colombiano). Portanto, é necessária a discussão sobre os aspectos gerais da teoria do espalhamento de elétrons.

3.1 Descrição geral do espalhamento

O processo de colisão, ilustrado na figura 3.1, ocorre quando um feixe incidente composto por partículas A, com momento inicial \mathbf{k}_i , é direcionado de maneira bem colimada e monoenergética. Nesse caso, a interação entre as partículas do feixe pode ser desconsiderada. Este feixe incide sobre um alvo contendo um número substancial de partículas B. É essencial que essas partículas B estejam espaçadas em distâncias significativamente maiores em comparação com o comprimento de onda de *de Broglie* da partícula incidente. Tal condição possibilita a negligência dos efeitos de interferência entre as ondas espalhadas por essas partículas. O alvo também deve ter uma densidade baixa, de forma que múltiplos espalhamentos possam ser desconsiderados, ou seja, cada partícula B age como

um centro espalhador. Sendo assim o processo consiste em uma partícula A incidindo em uma partícula B. Após o feixe de partículas A interagir com os centros espalhadores B, ele é espalhado e coletado no detector, com um momento final \mathbf{k}_f . O detector deve estar localizado numa região fora do caminho do feixe incidente, garantindo o registro do número de partículas espalhadas em função dos ângulos de espalhamento θ e ϕ , embora em relação ao ângulo ϕ espera-se uma simetria azimutal.

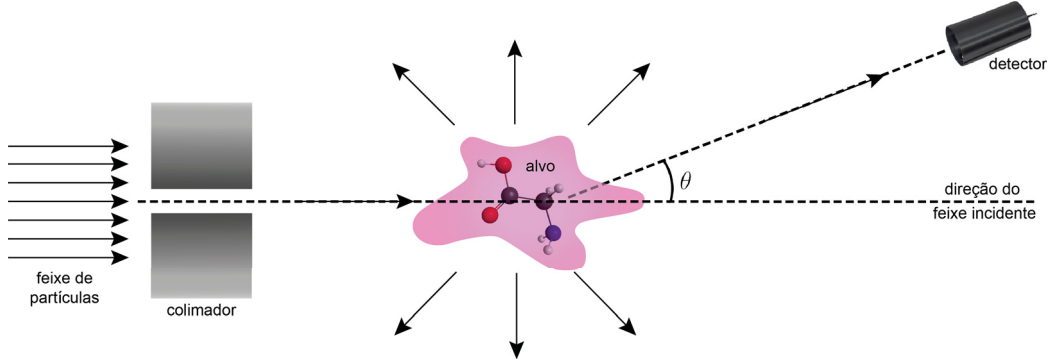


Figura 3.1: Representação esquemática do espalhamento de partículas por uma molécula em fase gasosa. Figura adaptada de [20].

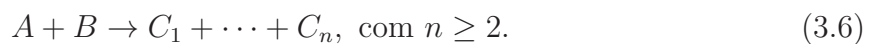
Após a colisão, pode-se registrar a ocorrência de diversos processos: espalhamento elástico, espalhamento inelástico e reações. No espalhamento elástico a partícula A não transfere energia para o alvo, mas pode transferir momento linear, de forma que não há nenhuma mudança na estrutura interna:



No espalhamento inelástico, as partículas A e B podem ter seu estado interno alterados:



onde A' e B' denotam os novos estados internos das partículas. Nas reações, o sistema inicial ($A + B$) se decompõe em duas ou mais partículas diferentes:



Neste trabalho será abordado o caso específico da fotoionização direta que é representado por:



onde $\hbar\omega$ é a energia do fóton, B é o sistema molecular no seu estado neutro e B^+ é o sistema molecular ionizado.

3.2 Espalhamento por um potencial

Nesta seção será apresentado o problema de uma partícula espalhada por um potencial ($V(\mathbf{r})$) de curto alcance, ou seja, $V \rightarrow 0$ quando $r \rightarrow \infty$. Para essa situação, a equação de Schrödinger independente do tempo pode ser escrita, em unidades atômicas (ver apêndice A), como:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right)\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}), \quad (3.8)$$

onde E é a energia total do sistema e $\Psi(\mathbf{r})$ é a função de onda da partícula espalhada. Definindo o vetor de onda inicial da partícula como \mathbf{k}_i e o final como \mathbf{k}_f , com $k = |\mathbf{k}_i| = |\mathbf{k}_f|$ e $E = \frac{k^2}{2}$, pode-se definir um potencial reduzido:

$$U(\mathbf{r}) = 2V(\mathbf{r}), \quad (3.9)$$

e a equação (3.23) pode ser reescrita:

$$\left(\nabla^2 + k^2 - U(\mathbf{r})\right)\Psi(\mathbf{r}) = 0. \quad (3.10)$$

Na ausência de interação, ou seja, quando $V = 0$, a solução homogênea da equação (3.10) é uma onda plana:

$$\Psi(\mathbf{r}) \propto e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}}. \quad (3.11)$$

Como o potencial é de curto alcance, ele tende a zero mais rápido que r^{-1} para distâncias longas, de forma que é possível utilizar uma solução de contorno assintótica para a função de onda quando a partícula está a uma distância grande do alcance do potencial ($r \rightarrow \infty$):

$$\Psi(\mathbf{r}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \mathcal{A} \left(e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}} + f_k(\theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} \right), \quad (3.12)$$

na qual utiliza-se $\mathbf{k} = \mathbf{k}_i = k\hat{z}$, sendo \hat{z} a direção de incidência. Na expressão acima \mathcal{A} é uma constante de normalização, $e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}}$ representa a parte da onda plana incidente que passou sem interagir, $\frac{e^{ikr}}{r}$ representa a onda esférica emergindo do alvo e $f_k(\theta, \phi)$ é a amplitude de espalhamento correspondente à partícula espalhada que depende da direção $\hat{r} = (\theta, \phi)$ e da energia k .

Os resultados desses processos podem ser apresentados na forma de seção de choque. A seção de choque diferencial elástica (DCS¹) é definida como a razão entre o fluxo de

¹Do inglês *differential cross sections*.

partículas espalhadas e a densidade de partículas incidentes e é dada por:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f_k(\theta, \phi)|^2, \quad (3.13)$$

onde $d\Omega$ representa o elemento diferencial de ângulo sólido. A equação 3.13 fornece a distribuição angular das partículas espalhadas e mantém uma relação direta com a amplitude de espalhamento. Ao integrar a seção de choque diferencial para todos os ângulos obtém-se a seção de choque integral (ICS²), indicando a probabilidade de o elétron incidente ser espalhado em qualquer direção em uma dada energia:

$$\sigma = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi |f_k(\theta, \phi)|^2 \sin\theta d\theta d\phi. \quad (3.14)$$

3.3 A Equação de Lippmann-Schwinger

Para determinar a seção de choque de espalhamento é necessário calcular a amplitude de espalhamento f_k . Contudo para o cálculo da seção de choque de fotoionização é necessário a função de onda de espalhamento. Para calculá-la pode-se reescrever a equação diferencial (3.10) como:

$$[\nabla_{\mathbf{r}}^2 + k^2]\psi(k, \mathbf{r}) = U(\mathbf{r})\psi(k, \mathbf{r}). \quad (3.15)$$

A solução geral dessa equação pode ser dada pela equação integral:

$$\psi(k) = \Phi(k, \mathbf{r}) + \int G_0(k, \mathbf{r}, \mathbf{r}')U(\mathbf{r}')\psi(k, \mathbf{r}')d\mathbf{r}', \quad (3.16)$$

onde $\Phi(k, \mathbf{r})$ ³ é a solução da equação homogênea, $[\nabla_{\mathbf{r}}^2 + k^2]\Phi(k, \mathbf{r}) = 0$, e $G_0(k, \mathbf{r}, \mathbf{r}')$ é a função de Green correspondente ao operador $\nabla_{\mathbf{r}}^2$ e ao número k , de forma que:

$$[\nabla_{\mathbf{r}}^2 + k^2]G_0(k, \mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (3.17)$$

Para simplificar a notação pode-se omitir a dependência de k das funções ψ , Φ e G_0 . A função de Green para a partícula livre é dada por [20]:

$$G_0^{(\pm)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{\exp(\pm ik|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (3.18)$$

A equação (3.16) para a onda espalhada é dada por:

$$\psi_{k_i}^{(+)} = (2\pi)^{-3/2} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) + \int G_0^{(+)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')U(\mathbf{r}')\psi_{k_i}^{(+)}(\mathbf{r}')d\mathbf{r}', \quad (3.19)$$

²Do inglês *integral cross sections*.

³No problema de espalhamento a função $\Phi(k, \mathbf{r})$ é a função de onda plana da partícula incidente dada por $\Phi(k, \mathbf{r}) = (2\pi)^{-3/2} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$.

onde $G_0^{(+)}$ é dada pela equação (3.18). Essa equação é conhecida como a equação integral de Lippmann-Schwinger. Essa equação substitui a equação de Schrödinger (3.23) e a condição de contorno assintótica dada pela equação (3.16) está contida na função de Green $G_0^{(+)}$. Na região onde $r \rightarrow \infty$, ou seja, na região do detector, a equação de Lippmann-Schwinger pode ser escrita como:

$$\psi_{k_i}^{(+)} \xrightarrow{r \rightarrow \infty} (2\pi)^{-3/2} \exp(i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r}) + \frac{\exp(ikr)}{r} \left[-\frac{1}{4\pi} \int \exp(-i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r}') U(\mathbf{r}) \psi_{k_i}^{(+)}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \right], \quad (3.20)$$

onde define-se o vetor de onda final como $\mathbf{k}_f = k\mathbf{r}$. Comparando as equações (3.12) e (3.20), obtém-se a representação integral da amplitude de espalhamento $f_k(\theta, \phi)$:

$$f = -\frac{(2\pi)^{3/2}}{4\pi} \int \exp(-i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r}) U(\mathbf{r}') \psi_{k_i}^{(+)} d\mathbf{r}', \quad (3.21)$$

ou utilizando a notação de Dirac:

$$f = -2\pi^2 \langle \Phi_{\mathbf{k}_f} | U | \psi_{k_i}^{(+)} \rangle, \quad (3.22)$$

onde foi utilizado a função de onda $\langle \mathbf{r} | \Phi_{\mathbf{k}_f} \rangle = (2\pi)^{-3/2} \exp(i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r})$ e a relação de completudeza $\int |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r}| d\mathbf{r} = 1$. Mais adiante será mostrado a metodologia que permite obter a função de onda do espalhamento.

3.4 Descrição do Alvo

3.4.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Para a descrição da fotoionização é necessário realizar a descrição da estrutura eletrônica do alvo, pois é o sistema que irá gerar o potencial espalhador. Para isso é necessário encontrar as soluções para a equação de Schrödinger independente do tempo do sistema molecular dentro da aproximação não relativística:

$$H |\Phi\rangle = E |\Phi\rangle, \quad (3.23)$$

onde H é o operador Hamiltoniano do sistema formado por N elétrons e M núcleos. Porém não é possível resolver essa equação de forma analítica mesmo para moléculas diatômicas. Portanto, é necessário o uso de métodos aproximativos para encontrar uma solução.

O Hamiltoniano, em unidades atômicas (ver apêndice A), para uma molécula com N

elétrons e M núcleos é dado por:

$$H_{\text{mol}} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (3.24)$$

onde M_A é a massa do núcleo A , Z_A e Z_B são os números atômicos dos núcleos A e B , r_{iA} é a distância entre o i -ésimo elétron e o A -ésimo núcleo, r_{ij} é a distância entre o i -ésimo e o j -ésimo elétron, e R_{AB} é a distância entre o A -ésimo e o B -ésimo núcleo. O primeiro termo do Hamiltoniano molecular é referente ao operador de energia cinética dos elétrons, o segundo termo é referente à energia cinética dos núcleos, o terceiro termo representa a atração de coulomb entre elétrons e núcleos, o quarto representa a repulsão elétron-elétron e o quinto termo representa a repulsão entre núcleos.

Como os núcleos são muito mais massivos que os elétrons, eles se movem muito mais lentamente. Desta forma, é possível utilizar a aproximação de Born-Oppenheimer, que considera os núcleos fixos, enquanto os elétrons podem se mover livremente no campo dos núcleos [21, 22]. Com essa aproximação, o segundo termo do Hamiltoniano pode ser negligenciado, pois é referente à energia cinética dos núcleos, e o último termo pode ser considerado constante, pois é proporcional às distâncias internucleares, de forma que o Hamiltoniano molecular pode ser escrito como:

$$H_{\text{mol}} = H_{\text{ele}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (3.25)$$

Como qualquer constante adicionada em um operador não interfere na solução das funções de onda, pois ela pode ser absorvida nas constantes de normalização, o problema se resume em resolver a equação de Schrödinger envolvendo apenas o Hamiltoniano eletrônico, que é dado por:

$$H_{\text{ele}} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (3.26)$$

3.4.2 Método de Hartree-Fock

Para a descrição eletrônica do alvo, pode-se utilizar o método de Hartree-Fock, no qual a função de onda eletrônica antissimétrica para um sistema de N é aproximada por um determinante de Slater. Devido aos elétrons serem férmions, devem obedecer ao princípio de exclusão de Pauli. Assim a função de onda que descreve um sistema de muitos elétrons deve ser antissimétrica sob uma troca de coordenadas espaciais e de spin desses elétrons

e pode ser escrita como:

$$\Phi_0(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_N) & \chi_2(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix},$$

onde $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ é uma constante de normalização e $\{\chi_a(\mathbf{x}_i)\}$ é um conjunto de spin-orbitais que depende das coordenadas espaciais e de spin, que estão representadas por \mathbf{x} . A troca de coordenadas entre dois elétrons corresponde a uma troca de duas linhas nesse determinante, o que resulta numa mudança de sinal do determinante. Por outro lado, ter dois elétrons ocupando o mesmo spin-orbital corresponde a ter duas colunas idênticas, fazendo com que o determinante seja zero. Por isso, utiliza-se um determinante de Slater para satisfazer o princípio de exclusão de Pauli.

Como os sistemas de interesse são moléculas de camada fechada, os quais possuem um número par de elétrons, faz-se a restrição de que cada orbital espacial esteja associado à dois elétrons, um com spin $\alpha(\omega)$ (*up*) e outro com spin $\beta(\omega)$ (*down*). Assim podemos escrever os spin-orbitais como:

$$\chi(\mathbf{x}) = \begin{cases} \phi(\mathbf{r})\alpha(\omega), \\ \phi(\mathbf{r})\beta(\omega), \end{cases} \quad (3.27)$$

onde $\phi(\mathbf{r})$ representa um orbital molecular, ω corresponde à coordenada de spin, \mathbf{r} corresponde as três coordenadas espaciais e \mathbf{x} é a representação dessas quatro coordenadas: $\mathbf{x} = (\mathbf{r}, \omega)$.

Para obter um determinante de Slater adequado para descrever o estado fundamental de um sistema de N elétrons, de acordo com o princípio variacional, é necessário encontrar os melhores spin-orbitais que minimizam a energia total da molécula [22]:

$$E_0 = \langle \Phi_0 | \mathcal{H} | \Phi_0 \rangle, \quad (3.28)$$

onde \mathcal{H} é dado pela equação 3.26.

Ao minimizar E_0 utilizando a técnica dos multiplicadores de Lagrange, mantendo os spin-orbitais ortonormais, ou seja, satisfazendo $\langle \chi_a | \chi_b \rangle - \delta_{ab} = 0$, encontra-se a equação de Hartree-Fock, que para um sistema de camada fechada possui a forma:

$$f(\mathbf{r}_1)\phi_i(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_i\phi_i(\mathbf{r}_1), \quad (3.29)$$

onde o subíndice i varre de 1 até $N/2$ e $f(\mathbf{r}_1)$ é o operador de Fock para camada fechada

e é dado por [22]:

$$f(\mathbf{r}_1) = h(\mathbf{r}_1) + \sum_a^{N/2} (2J_a(\mathbf{r}_1) - K_a(\mathbf{r}_1)), \quad (3.30)$$

onde temos:

$$h(\mathbf{r}_i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}}, \quad (3.31)$$

$$J_a(\mathbf{r}_1)\phi_i(\mathbf{r}_1) = \left[\int \frac{\phi_a^*(\mathbf{r}_2)\phi_a(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \right] \phi_a(\mathbf{r}_1), \quad (3.32)$$

$$K_a(\mathbf{r}_1)\phi_i(\mathbf{r}_1) = \left[\int \frac{\phi_a^*(\mathbf{r}_2)\phi_i(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \right] \phi_a(\mathbf{r}_1), \quad (3.33)$$

onde h representa o operador Hamiltoniano de uma partícula, que está sujeita ao potencial Coulombiano gerado pelos núcleos. Os operadores J_a e K_a constituem parte do potencial de Hartree-Fock. O primeiro é denominado operador de Coulomb e surge devido à presença de uma densidade de cargas, enquanto o segundo é o operador de troca, desprovido de um análogo clássico e originado da indistinguibilidade dos elétrons. Dessa forma o problema de N elétrons é reduzido para N problemas de um único elétron, porém o efeito dos N elétrons é considerado no operador de Fock.

Para resolver a equação (3.29) expandem-se os orbitais moleculares, ϕ_i , como uma combinação linear de orbitais atômicos conhecidos (φ_μ):

$$\phi_i = \sum_\mu C_{\mu i} \varphi_\mu. \quad (3.34)$$

Se $\{\varphi_\mu\}$ fosse um conjunto de bases completo a solução para equação seria exata no limite Hartree Fock, porém como existe uma limitação computacional, o conjunto é sempre restrito a um número finito K de funções de bases. Substituindo essa expressão na equação (3.29) tem-se:

$$f(\mathbf{r}_1) \sum_\nu C_{\nu i} \varphi_\nu(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_i \sum_\nu C_{\nu i} \varphi_\nu(\mathbf{r}_1). \quad (3.35)$$

Multiplicando pela esquerda por $\varphi_\nu^*(\mathbf{r}_1)$ e integrando [22], obtém-se:

$$\sum_\nu C_{\nu i} \int \varphi_\nu^*(\mathbf{r}_1) f(\mathbf{r}_1) \varphi_\nu(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 = \varepsilon_i \sum_\nu C_{\nu i} \int \varphi_\nu^*(\mathbf{r}_1) \varphi_\nu(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1, \quad (3.36)$$

que é uma equação matricial. Assim define-se uma matriz de sobreposição, \mathbf{S} , que possui os elementos:

$$S_{\mu\nu} = \int \varphi_\nu^*(\mathbf{r}_1) \varphi_\mu(\mathbf{r}_1) d(\mathbf{r}_1), \quad (3.37)$$

e uma matriz F , chamada de matriz de Fock:

$$F_{\mu\nu} = \int \varphi_\nu^*(\mathbf{r}_1) f(\mathbf{r}_1) \varphi_\nu(\mathbf{r}_1) d(\mathbf{r}_1). \quad (3.38)$$

Com isso pode-se reescrever a equação (3.36) como:

$$\sum_{\nu}^K F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_{\nu}^K S_{\mu\nu} C_{\nu i}, \quad (3.39)$$

que são conhecidas como as equações de Roothaan e podem ser reescritas de maneira mais compacta como:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\varepsilon}, \quad (3.40)$$

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

A matriz de Fock é a representação do operador de Fock no conjunto de bases $\{\varphi_\mu\}$, sendo assim ela possui dois termos, o primeiro envolvendo as interações de um elétron e o segundo com interações de dois elétrons. Esse segundo termo será dependente da matriz de densidade, portanto a equação (3.40) não é linear e deve ser resolvida de forma iterativa. Para resolver a equação 3.40 como um problema de autovalores e autovetores, ou seja, encontrando os autovetores \mathbf{C} e autovalores $\boldsymbol{\varepsilon}$ através da diagonalização da matriz de Fock, é necessário que a matriz de sobreposição seja igual a matriz identidade. Porém isso só é possível caso os orbitais atômicos sejam um conjunto de funções ortonormais. O processo para ortogonalizar essas funções demanda um elevado tempo computacional e uma alternativa para resolver este problema consiste em utilizar uma matriz de ortogonalização \mathbf{X} de forma que seja possível derivar uma equação, chamada de equação de Roothaan transformada [22]:

$$f'\mathbf{C}' = \mathbf{C}'\boldsymbol{\varepsilon}, \quad (3.41)$$

onde $f' = \mathbf{X}^\dagger \mathbf{F} \mathbf{X}$ e $\mathbf{C}' = \mathbf{X}^{-1} \mathbf{C}$. Assim é possível determinar os valores para os coeficientes da equação (3.34) e desta forma encontrar uma expressão que descreve os orbitais moleculares.

Em 1950, Boys [23] sugeriu o uso de orbitais do tipo gaussianas (GTOs) para os orbitais atômicos, que são muito eficientes para uso no cálculo de estruturas moleculares em moléculas poliatômicas. Podemos escrever esses orbitais em termos de coordenadas polares [24]:

$$\varphi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = N Y_{l,m}(\theta, \phi) r^{2(n-1)} e^{-\zeta r^2}, \quad (3.42)$$

onde N é uma constante de normalização, $Y_{l,m}$ são os harmônicos esféricos e ζ diz sobre o alcance da função. Esta expressão pode ser reescrita em coordenadas cartesianas, de

forma que:

$$\varphi_{l_x, l_y, l_z}(x, y, z) = N x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} e^{-\zeta r^2}, \quad (3.43)$$

onde a soma de l_x, l_y e l_z determina o tipo do orbital, por exemplo se $l_x + l_y + l_z = 1$ o orbital é do tipo p e ζ é uma constante. A principal vantagem de usar esse tipo de função é que o produto de duas funções gaussianas centradas em dois pontos diferentes equivale à uma única gaussiana centrada em um terceiro ponto, entre eles. Desse modo, as integrais de dois elétrons podem ser calculadas de forma analítica.

3.5 O Problema da Fotoionização

Neste trabalho o problema abordado é o de fotoionização direta, que é representada:

$$AB + \hbar\omega \rightarrow (AB)^+ + e^-, \quad (3.44)$$

onde AB é a molécula neutra, $\hbar\omega$ é a energia do fóton, $(AB)^+$ é o íon gerado pelo processo e e^- é o elétron ejetado.

A molécula neutra AB é tratada utilizando o método de Hartree-Fock, conforme descrito na seção 3.4. Para simplificar os cálculos, considera-se que os orbitais do íon são idênticos aos orbitais da molécula neutra, usando a aproximação de caroço congelado. Essa simplificação é justificada pelo fato de que a interação fóton-molécula ocorre, relativamente, tão rapidamente que, em uma primeira aproximação, podemos desconsiderar o rearranjo na estrutura interna da molécula [25]. Portanto, o estado final do problema é reduzido ao problema de espalhamento de elétron na presença de um potencial efetivo, representado pelo íon molecular.

A equação de Schrödinger que descreve o sistema íon+fotolétron é dado por⁴:

$$H |\Phi(\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_{N-1}, \mu)\rangle = E |\Phi(\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_{N-1}, \mu)\rangle, \quad (3.45)$$

onde E é a energia total do sistema, $|\Phi(\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_{N-1}, \mu)\rangle$ é a função de espalhamento do sistema, $(\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_{N-1})$ são as coordenadas espaciais e de spin dos $N - 1$ elétrons do alvo, (μ) a coordenada do elétron do contínuo e H é o Hamiltoniano do sistema dado por:

$$H = H_{mol} - \frac{1}{2} \nabla_r^2 + \sum_A V(r - R_A) + \sum_i^{N-1} V(r_i - r), \quad (3.46)$$

na qual $-\frac{1}{2} \nabla_r^2$ é o operador de energia cinética do elétron do contínuo, $V(r - R_A)$ é a interação entre o elétron do contínuo e o A -ésimo núcleo, $V(r_i - r)$ é a interação entre o

⁴Aqui foi assumido a aproximação de Born-Oppenheimer discutida na subseção 3.4.1 e foram desconsiderado os efeitos relativísticos.

elétron do contínuo e o i -ésimo elétron do alvo e H_{mol} é o operador Hamiltoniano do íon, dado por:

$$H_{mol} = -\frac{1}{2} \sum_i^{N-1} \nabla_i^2 + \sum_{i,A}^{N-1} V(r_i - R_A) + \sum_{i<j} V(r_i - r_j), \quad (3.47)$$

onde o primeiro termo representa a energia cinética do i -ésimo elétron da molécula ionizada, o segundo termo é a interação entre o i -ésimo elétron com o A -ésimo núcleo e o terceiro termo é a interação entre dois elétrons do íon molecular.

A equação de Schrödinger para a molécula isolada é dada por:

$$H_{mol} |\Psi_n\rangle = E |\Psi_n\rangle. \quad (3.48)$$

É possível expandir a função de onda Φ em termos de um conjunto completo de autofunções de H_{mol} , dados pela equação 3.48 e do fotoelétron $|\chi_n\rangle$:

$$|\Phi\rangle = \sum_{n=1}^{\infty} \{A [|\Psi_n\rangle \otimes |\chi_n\rangle]\}, \quad (3.49)$$

onde A é o operador de antissimetrização, que deve ser utilizado para que o princípio de exclusão de Pauli seja satisfeito e Ψ_n é a função de onda do alvo.

Substituindo a equação (3.49) na equação (3.45), tem-se:

$$H \sum_{n=1}^{\infty} \{A [|\Psi_n\rangle \otimes |\chi_n\rangle]\} = E \sum_{n=1}^{\infty} \{A [|\Psi_n\rangle \otimes |\chi_n\rangle]\}, \quad (3.50)$$

projetando essa equação para um determinado estado Ψ_m das autofunções do Hamiltoniano molecular obtém-se:

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^{\infty} \langle \Psi_m | H_{mol} \{A [|\Psi_n\rangle \otimes |\chi_n\rangle]\} - \sum_{n=1}^{\infty} \langle \Psi_m | \left[\frac{1}{2} \nabla_r^2 \{A [|\Psi_n\rangle \otimes |\chi_n\rangle]\} + \right. \\ \left. \sum_{n=1}^{\infty} \langle \Psi_m | \sum_A^M V(r - R_A) \{A [|\Psi_n\rangle \otimes |\chi_n\rangle]\} + \right. \\ \left. \sum_{n=1}^{\infty} \langle \Psi_m | \sum_i^{N-1} V(r_i - r) \{A [|\Psi_n\rangle \otimes |\chi_n\rangle]\} = \right. \\ \left. = \sum_{n=1}^{\infty} \langle \Psi_m | E \{A [|\Psi_n\rangle \otimes |\chi_n\rangle]\}. \right. \end{aligned} \quad (3.51)$$

A função de onda do alvo precisa ser antissimétrica, portanto é necessário escrevê-la como:

$$|\Psi_n\rangle = A \left[\Psi_1^n(\mu_1) \Psi_2^n(\mu_2) \dots \Psi_{N-1}^n(\mu_{N-1}) \right], \quad (3.52)$$

onde as funções $[\Psi_1^n(\mu_1) \Psi_2^n(\mu_2) \dots \Psi_{N-1}^n(\mu_{N-1})]$ são spin-orbitais do estado ligado, de

forma que a função de espalhamento se torna:

$$|\Phi(\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_{N-1}, \mu)\rangle = \sum_{n=1}^{\infty} A \left\{ A \Psi_1^n(\mu_1) \Psi_2^n(\mu_2) \dots \Psi_{N-1}^n(\mu_{N-1}) \chi_n(\mu) \right\}, \quad (3.53)$$

na qual $[\chi_n(\mu)]$ são spin-orbitais do elétron do contínuo, respectivamente. Os spin-orbitais podem ser escritos como:

$$|\Psi_i^n\rangle = |\varphi_i\rangle \otimes |\eta\rangle, \quad \text{com } i = 1, 2, \dots, N-1 \quad (3.54)$$

$$|\chi_n\rangle = |\phi_n\rangle \otimes |\eta\rangle, \quad (3.55)$$

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

Substituindo a equação (3.53) na equação (3.51) e considerando que os spin-orbitais são ortonormais⁵, tem-se os seguintes resultados:

$$\sum_{n=1}^{\infty} \langle \Psi_m | H_m \{ A [|\Psi_n\rangle \otimes |\chi_n\rangle] \} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \varepsilon_n \chi_n(\mu) \quad (3.56)$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} \langle \Psi_m | \frac{1}{2} \nabla_r^2 \{ A [|\Psi_n\rangle \otimes |\chi_n\rangle] \} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \frac{1}{2} \nabla_n^2 \chi_n(\mu) \quad (3.57)$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} \langle \Psi_m | \sum_A V(r - R_A) \{ A [|\Psi_n\rangle \otimes |\chi_n\rangle] \} = \frac{1}{\sqrt{N!}} V(r - R_A) \chi_n(\mu) \quad (3.58)$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} \langle \Psi_m | \sum_i^{N-1} V(r_i - r) \{ A [|\Psi_n\rangle \otimes |\chi_n\rangle] \} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_i^n \left\{ \left(\int \varphi_i^*(\mu_i) V(r_i - r) \varphi_i(\mu_i) d\mu_i \right) \chi_n(\mu) - \left(\int \varphi_i^*(\mu_i) V(r_i - r) \chi_n(\mu_i) d\mu_i \right) \varphi_i(\mu) \right\} \quad (3.59)$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} \langle \Psi_m | E \{ A [|\Psi_n\rangle \otimes |\chi_n\rangle] \} = E \chi_n(\mu). \quad (3.60)$$

Com esses termos e definindo $k^2 = 2(E - \varepsilon_n)$ pode-se reescrever a equação (3.51) de uma forma mais compacta:

$$[\nabla^2 + k^2] \chi_n(\mu) = \sum_{n,m} U'_{nm} \chi_m(\mu), \quad (n = 0, 1, 2, \dots, \infty) \quad (3.61)$$

na qual U'_{nm} é dado em termos do potencial estático V^E , que conecta os estados m ao

⁵ $\langle \Psi_m | \Psi_n \rangle = \int \Psi_m^*(\mu) \Psi_n(\mu) d\mu = \delta_{mn}$

n , do potencial de troca V^T e do potencial de correlação-polarização V^{CP} , esse potencial não surge da função de onda Hartree-Fock, ele é colocado posteriormente “ad hoc”, como será mostrado a seguir:

$$U'_{nm}\chi_m(\mu) = 2 \left\{ V^E \chi_m(\mu) + V^T \chi_m(\mu) + V^{CP} \chi_m(\mu) \right\}, \quad (3.62)$$

com:

$$V^E \chi_m(\mu) = \left(\int \varphi_i^*(\mu_i) V(r_i - r) \varphi_i(\mu_i) d\mu_i \right) \chi_m(\mu) \quad (3.63)$$

$$V^T \chi_m(\mu) = \left(\int \varphi_i^*(\mu_i) V(r_i - r) \chi_i(\mu_i) d\mu_i \right) \varphi_m(\mu). \quad (3.64)$$

A descrição do processo de espalhamento do fotoelétron através da descrição do alvo no nível Hartree-Fock conduz a uma decomposição do potencial de interação em duas partes distintas. A primeira parte é estática e representa a interação coulombiana média entre o elétron ejetado e os demais elétrons da molécula. A segunda parte é a de troca, que surge devido à indistinguibilidade dos elétrons e à antissimetria da função de onda eletrônica [26]. No entanto, é crucial considerar efeitos de muitos corpos, como correlação eletrônica e polarização da molécula, para uma descrição precisa da fotoionização. Isso se deve aos efeitos da correlação eletrônica entre o elétron ejetado e os demais elétrons da molécula, assim como aos efeitos perturbativos do elétron ejetado sobre a nuvem eletrônica da molécula ionizada, conhecida como polarização da nuvem eletrônica.

O pacote computacional *ePolyScat-E3*, embora utilize um único determinante de Slater para descrever a estrutura eletrônica da molécula-alvo e sua interação com o elétron ejetado, incorpora de maneira *ad hoc* potenciais modelo de correlação-polarização (V^{CP}) para considerar esses efeitos. Neste estudo, adota-se o potencial modelo proposto por Perdew e Zunger (PZ) [27]. Esse potencial é composto por dois termos, um de curto alcance e outro de longo alcance.

A parte de correlação (curto alcance) é expressa por:

$$V_{co}(r) = \begin{cases} 0,3111 \ln r_s - 0,0584 + 0,00133r_s \ln r_s - 0,0084r_s, & r_s < 1 \\ \frac{\gamma \left(1 + (7/6)\beta_1 r_s^{1/2} + (3/4)\beta_2 r_s \right)}{1 + \beta_1 r_s^{1/2} + \beta_2 r_s^2}, & r_s \geq 1 \end{cases} \quad (3.65)$$

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

$$V_{pol}(r) = -\frac{1}{2} \frac{\alpha_0}{r^4}, \quad (3.66)$$

sendo α_0 a polarizabilidade do íon molecular, dada por

$$\alpha_0 = \frac{\alpha_{zz} + \alpha_{xx} + \alpha_{yy}}{3} \quad (3.67)$$

A delimitação da área de influência de cada um desses potenciais é estabelecida pelo valor de r onde as curvas de energia potencial se encontram. Para valores de r abaixo do raio de interseção, emprega-se $V^{CP} = V_{co}$, enquanto para valores acima, utiliza-se $V_{CP} = V_{pol}$.

A equação (3.61) é equivalente a equação de Schrödinger discutida na seção 3.3, porém ela constitui um conjunto infinito de equações, na qual cada estado final representa um canal de espalhamento. No entanto neste trabalho o intuito é discutir apenas o caso de fotoionização mais simples, no qual exista apenas um estado iônico final, ou seja, não será tratado o caso multicanal neste trabalho. Portanto como trata-se de um espalhamento monocanal e a equação (3.61) se reduz a:

$$\left(\nabla^2 + k^2 - U(\mathbf{r}) + \frac{2}{r} \right) \chi_k(\mu) = 0, \quad (3.68)$$

onde a equação é escrita em função de um potencial de curto alcance $U(\mathbf{r})$ e um potencial Coulombiano $-2/r$. Como foi visto na seção 3.3, a equação de Lippmann-Schwinger é equivalente a equação de Schrödinger. Portanto, pode-se reescrever a equação (3.68) de forma que:

$$|\chi_k^{(\pm)}\rangle = |\phi_{k_i}\rangle + G^{(\pm)}U|\chi_k^{(\pm)}\rangle, \quad (3.69)$$

sendo $\chi_k^{(+)}$ é a função com condição de contorno emergente, $\chi_k^{(-)}$ a função de onda com a condição de contorno incidente e ϕ_{k_i} é a função puramente Coulombiana, que satisfaz a equação (3.68) na ausência do potencial de interação $U(\mathbf{r})$. Na representação de coordenadas, a equação (3.69) pode ser reescrita como:

$$\chi_k^{(\pm)}(\mathbf{r}) = \phi_{k_i}(\mathbf{r}) + \int G_c^{(\pm)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')U(\mathbf{r}')\chi_k^{(\pm)}(\mathbf{r}')d^3r', \quad (3.70)$$

onde o função de Green coulombiana é dado por:

$$G_c^{(\pm)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{\pm ikr} e^{\mp i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r}}}{r}. \quad (3.71)$$

Utilizando essas definições, a solução para o problema da fotoionização é dada por:

$$\chi_k^{(\pm)} \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \phi_{k_i}(\mathbf{r}) + \frac{e^{ikr}}{r} (2\pi)^{3/2} f_k(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \quad (3.72)$$

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

$$f_k(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = (2\pi)^2 \langle \phi_{k_f} | U | \chi_{k_i}^{(+)} \rangle, \quad (3.73)$$

que é escrita em função de uma onda plana incidente ϕ_{k_f} , com momento k_f , do potencial de interação e da função de onda de espalhamento χ_{k_i} , com momento k_i . Para determinar a amplitude de espalhamento é necessário conhecer a função de onda de espalhamento, que é a solução da própria equação de Lippmann-Schwinger.

3.6 Método Variacional Iterativo de Schwinger

O objetivo desta seção é determinar a função de onda de espalhamento utilizando o método variacional iterativo de Schwinger para calcular a amplitude de espalhamento $f_k(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ e a seção de choque σ_a .

É possível escrever a equação para a amplitude de espalhamento (3.73) em termos da matriz de transição:

$$f_k(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -(2\pi)^2 T_{\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i}, \quad (3.74)$$

onde $T_{\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i}$ pode ser expressa de três formas distintas:

$$T_{\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i} = \langle \phi_{k_f} | U | \chi_{k_i}^{(+)} \rangle, \quad (3.75)$$

$$= \langle \chi_{k_f}^{(-)} | U | \phi_{k_i} \rangle \quad (3.76)$$

$$= \langle \chi_{k_f}^{(-)} | U - UG^{(+)}U | \chi_{k_i}^{(+)} \rangle, \quad (3.77)$$

que combinadas formam um funcional que dará início ao método variacional:

$$[T(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i)] = \langle \phi_{k_f} | U | \chi_{k_i}^{(+)} \rangle + \langle \chi_{k_f}^{(-)} | U | \phi_{k_i} \rangle - \langle \chi_{k_f}^{(-)} | U - UG^{(+)}U | \chi_{k_i}^{(+)} \rangle. \quad (3.78)$$

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

$$\chi_k^{(\pm)}(\mathbf{r}) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_{lm} i^l \chi_k^{(\pm)lm}(\mathbf{r}) Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{k}}), \quad (3.79)$$

onde $Y_{lm}^*(\mathbf{k})$ são os harmônicos esféricos. A função de Coulomb também pode ser expandida em ondas parciais:

$$\phi_k^{(\pm)}(\mathbf{r}) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_{lm} i^l e^{\pm i\sigma_l} \frac{F_l(\gamma; kr)}{kr} Y_{lm}^*(\Omega_{\hat{\mathbf{k}}}), \quad (3.80)$$

na qual $F_l(\gamma; kr)$ é uma função Coulombiana regular, com $\gamma = -1/k$ e $\sigma_l = \arg[\Gamma(l+1+i\gamma)]$ é o deslocamento de fase de Coulomb [25]. Dessa maneira, a equação de Lippmann-

Schwinger, dada pela equação (3.69), pode ser reescrita em termos de ondas parciais:

$$\chi_{kl'm}^{(\pm)}(\mathbf{r}) = \phi_{kl'm}^{(\pm)}(\mathbf{r}) + \sum_{i,j=1}^N \langle \mathbf{r} | G^{(\pm)} U | \chi_{kl'm}^{(\pm)} \rangle, \quad (3.81)$$

e o funcional, em termos de ondas parciais, é escrito como:

$$[T]_{l'm} = \langle \phi_{klm} | U | \chi_{kl'm}^{(+)} \rangle + \langle \chi_{klm}^{(-)} | U | \phi_{kl'm} \rangle - \langle \chi_{klm}^{(-)} | (U - UG^{(+)}U) | \chi_{kl'm}^{(+)} \rangle, \quad (3.82)$$

onde os autovetores $|\chi_{kl'm}^{(+)}\rangle$ e $\langle \chi_{klm}^{(-)}|$ são funções de onda tentativas para o elétron espalhado. Se essas funções forem exatas, o funcional também será. No entanto, o princípio variacional propõe que o funcional seja estacionário em relação a variações arbitrárias em torno do valor exato dessas funções, ou seja:

$$|\chi_{kl'm}^{(+)}\rangle = |\chi_{kl'm}^{(+)}\rangle + |\delta\chi_{kl'm}^{(+)}\rangle \quad (3.83)$$

$$\langle \chi_{klm}^{(-)}| = \langle \chi_{klm}^{(-)}| + \langle \delta\chi_{klm}^{(-)}|, \quad (3.84)$$

de forma que $[T]_{l'm} = 0$.

O problema variacional, em geral, se inicia com a expansão das funções tentativas em termos de um conjunto de funções de base L^2 -integráveis, constituído por funções do tipo gaussianas cartesianas (g_i, g_j) . Assim, as funções tentativas podem ser escritas como:

$$|\chi_{kl'm}^{(+)}\rangle = \sum_i b_{kl'm,i} g_i \quad (3.85)$$

$$\langle \chi_{klm}^{(-)}| = \sum_j b_{klm,j}^* g_j, \quad (3.86)$$

onde $b_{kl'm,i}$ e $b_{klm,j}^*$ são coeficientes variacionais para serem determinados e $g_{i,j}$ é dado por:

$$g(\mathbf{r}) = N_{lmn} (x - A_x)^l (y - A_y)^m (z - A_z)^n e^{-\alpha|\mathbf{r}-\mathbf{A}|^2}, \quad (3.87)$$

onde A é o ponto em que a gaussiana está centrada e N_{lmn} é a constante de normalização. Desta forma o funcional 3.82 se torna:

$$[T]_{l'm} = \sum_i b_{kl'm,i} \langle \phi_{klm} | U | g_i \rangle + \sum_j b_{klm,j}^* \langle g_j | U | \phi_{kl'm} \rangle - \quad (3.88)$$

$$- \sum_{i,j} b_{kl'm,i} b_{klm,j}^* \langle g_i | U - UG^{(+)}U | g_j \rangle. \quad (3.89)$$

Utilizando a condição de estabilidade variacional em primeira ordem para o funcional:

$$\frac{\partial [T]_{l'm}}{\partial b_{kl'm,i}} = \frac{\partial [T]_{l'm}}{\partial b_{klm,i}^*} = 0, \quad (3.90)$$

obtém-se as seguintes expressões para os coeficientes:

$$b_{kl'm,i} = \sum_j (d_{ij})^{-1} \langle g_j | U | \phi_{kl'm} \rangle, \quad (3.91)$$

$$b_{klm,j}^* = \sum_i (d_{ij})^{-1} \langle \phi_{klm} | U | g_i \rangle, \quad (3.92)$$

onde d_{ij} é o elemento de matriz:

$$d_{ij} = \langle g_i | (U - UG^{(+)}U) | g_j \rangle. \quad (3.93)$$

Assim a matriz de transição $[T]_{l'm}$ é pode ser escrita como:

$$[T]_{l'm} = \sum_{g_i, g_j \in G_0} \langle \phi_{kl'm} | U | g_i \rangle (d_{ij})^{-1} \langle g_j | U | \phi_{klm} \rangle, \quad (3.94)$$

e a equação de Lippmann-Schwinger pode ser reescrita:

$$\chi_{kl'm}^{(+)}(\mathbf{r}) = \phi_{klm}(\mathbf{r}) + \sum_{i,j=1}^N \langle \mathbf{r} | G^{(+)} | U | g_i \rangle (d_{ij})^{-1} \langle g_j | U | \phi_{klm} \rangle. \quad (3.95)$$

A função de onda tentativa é obtida expandindo a função de espalhamento (já expandida em ondas parciais) em termos do conjunto inicial, formado por um conjunto de gaussianas cartesianas, denominado de G_0 :

$$G_0 = \{g_i, g_j\}, \quad \text{com } i, j = 1, 2, \dots, N, \quad (3.96)$$

de forma que é possível encontrar a matriz de transição $[T]_{l'm}^0$ e um novo conjunto de funções de espalhamento S_0 :

$$S_0 = \{ \chi_{kl_1 m}^{S_0}, \chi_{kl_2 m}^{S_0}, \dots, \chi_{kl_p m}^{S_0} \}, \quad (3.97)$$

no qual l_p são os valores máximos de l na equação de ondas parciais, definidos através de testes de convergências no pacote computacional *ePolyScat-E3*. Usando esse conjunto de funções, um segundo conjunto de soluções é obtido:

$$S_1 = \{ \chi_{kl_1 m}^{S_1}, \dots, \chi_{kl_p m}^{S_1} \}, \quad (3.98)$$

e realizando a iteração n vezes obtém-se:

$$S_n = \{ \chi_{kl_1 m}^{S_n}, \dots, \chi_{kl_p m}^{S_n} \}. \quad (3.99)$$

Em geral esse processo é realizado até que a funções de espalhamento chegue a con-

vergência, ou seja, quando $\chi_{klm}^{S_{n-1}}$ tenha o mesmo valor de $\chi_{klm}^{S_n}$ para a matriz de transição e, conseqüentemente, para a seção de choque. A obtenção das funções de espalhamento é realizada em termos de ondas parciais e a equação de Lippmann-Schwinger é resolvida numericamente usando a técnica dos aproximantes de Padé [28].

3.7 Seção de Choque para Fotoionização

3.7.1 Seção de Choque

A seção de choque de fotoionização para a transição de um estado inicial Ψ_i para um estado do contínuo $\Psi_{f,\mathbf{k}}$, devido a incidência de luz polarizada, na aproximação de comprimento de dipolo e na aproximação de velocidade de dipolo, é proporcional ao quadrado do elementos de matriz de dipolo [29]:

$$I_{\mathbf{k},\hat{n}}^L = (k)^{1/2} \langle \Psi_i | \mathbf{r} \cdot \hat{n} | \Psi_{f,\mathbf{k}}^{(-)} \rangle, \quad (3.100)$$

para a aproximação de comprimento, e

$$I_{\mathbf{k},\hat{n}}^V = \frac{k^{1/2}}{E} \langle \Psi_i | \nabla \cdot \hat{n} | \Psi_{f,\mathbf{k}}^{(-)} \rangle, \quad (3.101)$$

para a aproximação de velocidade. Nessas equações E é a energia do fóton, \hat{n} é a direção da polarização da luz e \mathbf{k} é o momento do fotoelétron. A seção de choque de fotoionização duplamente diferencial é dada por:

$$\frac{d^2\sigma^{L,V}}{d\Omega_{\hat{k}}d\Omega_{\hat{n}}} = \frac{4\pi^2 E}{c} |I_{\mathbf{k},\hat{n}}^{L,V}|^2. \quad (3.102)$$

A seção de choque total é obtida realizando a média sobre todas as possíveis orientações da molécula em relação a polarização da luz e integrando sobre as direções finais dos fotoelétrons:

$$\sigma^{L,V} = \frac{\pi E}{c} \int d\Omega_{\hat{k}} \int d\Omega_{\hat{n}} |I_{\mathbf{k},\hat{n}}^{L,V}|^2. \quad (3.103)$$

A diferença entre as seções de choque na aproximação do comprimento de dipolo e da velocidade de dipolo pode ser vista como uma estimativa do erro do cálculo, uma vez que se as funções de onda usadas para calcular a seção de choque de fotoionização fossem autofunções exatas do Hamiltoniano eletrônico, as duas seções de choque seriam equivalentes [25].

3.7.2 Parâmetro de Assimetria

O parâmetro de assimetria (β), que carrega a informação da distribuição angular dos fotoelétrons emitidos no referencial do laboratório, pode ser usado como um instrumento de análise do ambiente químico do átomo/molécula no qual o elétron estava antes de ser ejetado [30]. Experimentalmente o parâmetro de assimetria é obtido a partir das medidas dos elétrons emitidos em dois ângulos, geralmente 0° e 90° . Esse ângulo é medido a partir da direção da polarização da luz. O comportamento do beta em função da energia pode ser útil para fornecer detalhes da ambiente químico do elétron ejetado. Por exemplo, o comportamento do beta em função da energia apresenta um perfil característico para o orbital π , assim é possível identificar a simetria do orbital a partir das medidas do beta [31].

A seção de choque para um feixe de luz linearmente polarizada em função do ângulo θ relaciona se com o β por: [25]:

$$\frac{d\sigma^{L,V}}{d\Omega_{\hat{k}}} = \frac{\sigma^{L,V}}{4\pi} \left[1 + \beta_{\hat{k}}^{L,V} P_2(\cos \theta) \right], \quad (3.104)$$

na qual θ é o ângulo entre a direção da polarização da luz e o momento do elétron do contínuo. $P_2(\cos \theta)$ é o polinômio de Legendre de segundo grau e $\beta_{\hat{k}}$ é o parâmetro de assimetria. Esta equação considera uma média de todas as orientações do alvo, que está na fase gasosa. O parâmetro de assimetria $\beta_{\hat{k}}$, que depende apenas da energia do fóton, é dado pela expressão [32]:

$$\beta_{\hat{k}}^{L,V} = \frac{3}{5} \left(\frac{1}{\sum_{\mu} D_{\mu}} \right) \sum_{\substack{lm\mu \\ l'm'\mu' \\ \mu''}} (-1)^{m-\mu'} I_{lm\mu}^{L,V} (I_{l'm'\mu'}^{L,V})^* [(2l+1)(2l'+1)]^{1/2} (1100|20) \quad (3.105) \\ \times (ll'20|20)(11-\mu\mu'')(l'l-m-m'|2-\mu''),$$

onde $(j_1 j_2 m_1 m_2 | j_3 m_3)$ é um coeficiente de Clebsh-Gordan.

Para uma compreensão mais aprofundada do parâmetro de assimetria β , recorreremos ao gráfico apresentado na figura 3.2. Neste gráfico, a seção de choque diferencial é plotada usando a equação (3.104), considerando o ângulo polar como a medida angular entre o vetor de polarização da radiação incidente e o vetor do elétron ejetado. São representados para quatro valores distintos de β . Quando β é igual a 2 e 1, observa-se que o elétron é preferencialmente ejetado ao longo do vetor de polarização da luz incidente. No caso de β igual a 0, a distribuição angular torna-se completamente isotrópica. Por fim, quando β é igual a -1, a distribuição angular mostra uma preferência significativa pela orientação perpendicular ao vetor de polarização.

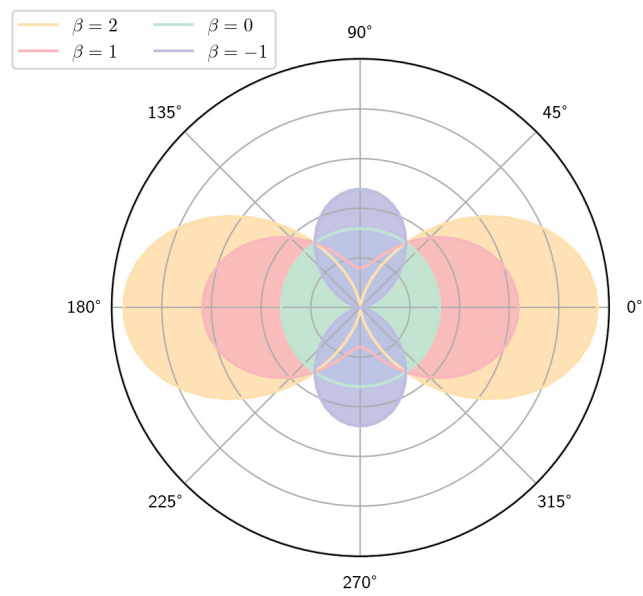


Figura 3.2: Representações da distribuição angular dos fotoelétrons, para quatro valores do parâmetro de assimetria (β), em relação ao vetor de polarização da radiação incidente.

CAPÍTULO 4

BENZENO

Neste capítulo serão apresentados os resultados das seções de choque de fotoionização e dos parâmetros de assimetria da molécula de benzeno.

4.1 Introdução

A primeira medida do parâmetro de assimetria para o benzeno foi realizada por Carlson e Anderson [33] usando uma fonte de fótons monoenergéticos a partir de uma linha de ressonância He(I). Eles mediram β para as 8 bandas principais acima do limiar de ionização até 20 eV. Mattson *et al.* [34] mediram a distribuição angular de fotoelétrons na fotoionização para os três orbitais com mais baixa energia de ionização para o benzeno. O parâmetro de assimetria para essas duas bandas na espectroscopia fotoeletrônica primeira determinação do parâmetro de assimetria para o benzeno foi conduzida por Carlson e Anderson [33], utilizando uma fonte de fótons monoenergéticos provenientes de uma linha de ressonância He(I). Eles realizaram medidas de β para as oito principais bandas acima do limiar de ionização, abrangendo até 20 eV. Em um estudo posterior, Mattson *et al.* [34] investigaram a distribuição angular de fotoelétrons na fotoionização, focando nos três orbitais com menor energia de ionização para o benzeno. O parâmetro de assimetria para essas duas bandas na espectroscopia fotoeletrônica (PES) foi apresentado em função da energia de ligação. A primeira banda foi atribuída ao orbital mais externo $1e_{1g}$. A segunda banda, na PES de energia de perda, revelou uma sobreposição entre os orbitais $3e_{2g}$ e $1a_{2u}$. A terceira banda compreendeu os orbitais $3e_{1u}$, $1b_{2u}$ e $2b_{1u}$. Para atribuir a simetria a um determinado tipo de orbital (σ ou π), sugeriu-se uma variação nas magnitudes de β em termos de energia de ligação. Em um estudo experimental abrangente do benzeno e de seus derivados monohalogenados, Sell e Kuppermann [35] analisaram tendências e formas do parâmetro de assimetria, buscando características nos espectros

de PES que pudessem auxiliar na atribuição de orbitais π e σ , além de observarem estruturas vibracionais em seus espectros. Kibel *et al.* [36] tentaram verificar se a dependência energética (He(I)/Ne(I)/Ar(I))¹ do parâmetro de assimetria poderia facilitar a atribuição de orbitais σ ou π em espectros de fotoelétrons de vários hidrocarbonetos insaturados. Embora tenham sido observadas tendências gerais em β para dois orbitais π e seis orbitais σ , não houve evidência clara para distingui-los.

Para todos os orbitais π estudados, os valores de β diminuem rapidamente com a diminuição da energia em direção aos valores de “threshold”. Para os orbitais σ , o comportamento de β não é tão uniforme. De acordo com a busca bibliográfica, os primeiros cálculos do parâmetro de assimetria para o benzeno foram apresentados por Mehaffy *et al.* [38], realizados por Grimm [38] para os três orbitais mais externos: $1e_{1g}$, $3e_{2g}$ e $1a_{2u}$. Este trabalho também inclui medidas experimentais para esses orbitais. O método de espalhamento múltiplo (MS- $X\alpha$) é empregado para calculá-los, e um acordo muito bom é alcançado para os dois primeiros orbitais, porém uma grande discordância é verificada para o orbital $1a_{2u}$. Eles atribuem essa discrepância à sobreposição dos orbitais $3e_{2g}$ e $1a_{2u}$ e também β pode ser mascarado no espectro vibracional de PES, uma vez que é difícil separar as contribuições dos estados vibracionais para cada orbital.

Kylcoyne et al [39] analisaram teoricamente os efeitos de difração usado no método de inversão potencial (GIPM) para descrever a seção de choque parcial para os dez orbitais de valência e o parâmetro de assimetria para os cinco orbitais mais externos. A comparação de β dos resultados experimentais e os obtidos a partir do método de espalhamento múltiplos $X\alpha$ mostrou que os resultados do GIPM são menos precisos do que os cálculos anteriores em baixas energias. Carlson et al [40] realizaram medidas por espectroscopia de fotoelétrons com resolução angular usando radiação síncrotron como fonte de fótons e mediram a seção de choque e parâmetro de assimetria para os nove orbitais do benzeno de 10 até 34 eV. Realizaram também cálculos usando o método MS- $X\alpha$. A concordância entre resultados experimentais e teóricos para a seção de choque e parâmetro de assimetria é razoável e a discrepância observada no parâmetro de assimetria para o orbital $1a_{2u}$ pode ser explicado pela contaminação devido ao orbital $3e_{2g}$. Outro método que permite a determinação explícita da função de onda do contínuo usando um potencial efetivo local obtido a partir da teoria do funcional da densidade (DFT) foi implementado por Wilhelmy *et al.* [41] para calcular seções de choque integrais de fotoionização do benzeno, bem como a contribuição de cada simetria. Esse método foi nomeado de técnica de Lobatto que combina sua versão de derivada logarítmica do princípio variacional de Kohn com as funções de ressonância de forma de Lobatto (LDKL). Esses autores também alegam que este método apresenta algumas vantagens comparadas aos outros métodos, como o método de Stieltjes-Tchebichev (ST) [42] e o método *Continuum multiscattering* (CMS) [43].

¹A luz VUV produzida por uma descarga em He-I: 58,43 nm ou 21,22 eV, Ne-I:73,58–74,37 nm ou 16,850–16,671 eV, Ar-I: 104,82–106,67 nm ou 11,828–11,623 eV), Ar-II 91,97 nm ou 13,480 eV [37].

Baltzer et al [44] usando radiação síncrotron monocromática mediu a distribuição angular dos fotoelétrons na faixa de energia de 12-120 eV. Também foi realizado um estudo das excitações para os estados iônicos X^2e_{1g} , A^2e_{2g} , C^2e_{1u} , E^2b_{1u} e F^2a_{1g} , onde espectros altamente resolvidos foram obtidos e estruturas vibracionais foram observadas. Suzuki e Suzuki [45] realizaram um estudo sistemático da ionização de moléculas heteroaromáticas, onde as distribuições angulares de fotoelétrons das camadas de valência foram calculadas pelo método MS- $X\alpha$. Eles observaram uma forte dependência da energia para o parâmetro de assimetria nos orbitais π próximo ao limiar de ionização e o contrário para os orbitais σ , que não varia muito. Eles também afirmaram que β para orbitais não ligantes, em geral, tendem a ser maiores do que para orbitais ligantes. Resultados para β foram apresentados para os orbitais $1e_{1g}$, $3e_{2g}$ e $3e_{1u}$ do benzeno. Liu et al [46] reportaram o estudo de espectroscopia fotoelétrica ultravioleta He(I) de um feixe supersônico de moléculas de benzeno usando um espectrômetro de imagem fotoeletrônica (PEI). Essa técnica permite medir espectros de fotoelétrons e distribuições angulares com uma eficiência consideravelmente maior em comparação com os estudos anteriores de PES. Os valores de β medidos em função das energias de ionização estão em bom acordo com todos os resultados experimentais anteriores de Sell *et al.*, Carlson *et al.* e Mattsson *et al.*

Embora os dados, em geral, para o benzeno sejam considerados uma marca de referência para estudos em moléculas aromáticas devido a sua estrutura, verificamos que isso é principalmente válido para a comparação dos parâmetros de assimetria experimentais entre si. No entanto, essa veracidade não é tão evidente na comparação entre os resultados teóricos e experimentais disponíveis, como veremos posteriormente. Para garantir a confiabilidade dos cálculos de β , também foi calculado as seções de choque para todos os orbitais estudados e suas contribuições por simetria no contínuo. Os resultados deste trabalho serão apresentados na seção 4.3 e comparados com os resultados disponíveis na literatura. A análise mostrará que o Benzeno não é um “benchmark” para estudos de fotoionização.

4.2 Procedimento Computacionais

A função de onda molecular do benzeno foi calculada na aproximação de Hartree-Fock com o conjunto de base cc-pVTZ [47], utilizando o pacote computacional GAUSSIAN 03 [48], e no seu estado fundamental possui simetria $1A_{1g}$ e pertence ao grupo pontual D_{6h} . As distâncias internucleares utilizadas foram: $r(\text{C-C}) = 1,396 \text{ \AA}$ e $r(\text{C-H}) = 1,083 \text{ \AA}$.

Os orbitais do íon foram construídos na aproximação “frozen-core” considerando os orbitais da molécula neutra. A configuração eletrônica e a representação gráfica dos orbitais no estado fundamental podem ser vistas na figura 4.1.

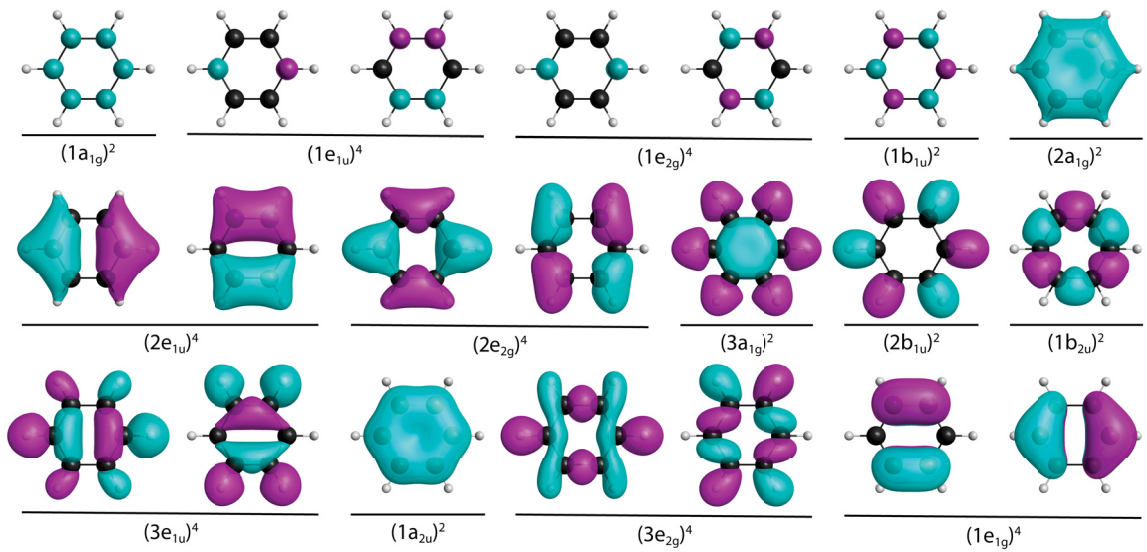


Figura 4.1: Representação gráfica dos orbitais moleculares da molécula de benzeno. Imagens geradas com MacMolPlt [12].

Para este trabalho foram estudados a seções de choque de fotoionização e o parâmetro de assimetria dos 8 orbitais de valência do benzeno e as energias de ionização utilizadas estão mostradas na tabela 4.1.

Tabela 4.1: Energia de ionização para os 8 orbitais de valência do benzeno [49].

Orbital	Energia de Ionização (eV)	Simetria
$1e_{1g}$	9,4	π
$3e_{2g}$	11,7	σ
$1a_{2u}$	12,4	π
$3e_{1u}$	14,1	σ
$1b_{2u}$	14,8	σ
$1b_{1u}$	15,6	σ
$1a_{1g}$	16,9	σ
$2e_{2g}$	19,0	σ

Para dar início aos cálculos da seção de choque de fotoionização com o pacote computacional *ePolyScat-E3* é necessário realizar alguns testes de convergência de alguns parâmetros. Estes testes foram realizados para o orbital ($1e_{1g}$) para as energias de 0,05 eV, 10,00 eV e 20,00 eV². Os parâmetros analisados foram:

- L_{Max} : número inteiro que é o máximo l utilizado para expandir as funções de onda;
- L_{MaxA} : número inteiro de l que especifica o truncamento da expansão de onda parcial para regiões de r 's grandes;

²Os testes foram realizados utilizando uma máquina de 128Gb de RAM, processador 16 cores intel, de 2,7 GHz de frequência.

- L_{MaxK} : número inteiro que define o l máximo utilizado na expansão assintótica da solução radial, ou seja, da expansão da matriz-K;
- R_{Max} : número real que especifica o valor máximo de r (em Angstroms) na grade radial.

Nos primeiros testes realizados variou-se o L_{Max} junto com o L_{MaxA} , mantendo os outros parâmetros fixos. Os valores de l_{Max} variaram entre 10 e 40 e os valores de l_{MaxA} variaram de 9 a 35. Os resultados para a seção de choque de fotoionização nas aproximações do comprimento de dipolo (σ^L) e da velocidade de dipolo (σ^V) para cada parâmetro, assim, como o tempo computacional, pode ser visto na tabela 4.2. Pode-se observar que a seção de choque de fotoionização se estabiliza mais rapidamente para energias mais altas. Também é possível observar que o tempo computacional para cada teste cresce de forma exponencial, em função do parâmetro L . Levando em consideração a convergência da seção de choque e o tempo computacional será trabalhado com $L_{\text{Max}} = 35$ e $L_{\text{MaxA}} = 30$.

Tabela 4.2: Resultados da seção de choque de fotoionização e tempo computacional variando L_{Max} e L_{MaxA} , com $L_{\text{MaxK}} = 08$ e $R_{\text{Max}} = 12,5\text{Å}$.

	L_{Max}	L_{MaxA}	Energia (eV)	σ^L (Mb)	σ^V (Mb)	Tempo (hh:mm:ss)
Teste 1	10	9	0,05	67,7748	31,8372	00:01:27
			10,00	18,3503	10,2346	
			20,00	5,1486	3,2343	
Teste 2	15	10	0,05	43,1155	24,9334	00:04:00
			10,00	16,1759	9,8806	
			20,00	4,8583	3,3155	
Teste 3	20	15	0,05	44,3474	25,9048	00:07:22
			10,00	15,7562	9,8201	
			20,00	4,6947	3,3365	
Teste 4	25	20	0,05	43,0777	25,7421	00:10:58
			10,00	15,6013	9,8104	
			20,00	4,6478	3,3933	
Teste 5	30	25	0,05	43,1246	25,8749	00:16:09
			10,00	15,5558	9,8182	
			20,00	4,609	3,409	
Teste 6	35	30	0,05	42,8343	25,8682	00:24:33
			10,00	15,5262	9,8266	
			20,00	4,5852	3,4380	
Teste 7	40	35	0,05	42,8141	25,9046	00:51:36
			10,00	15,5167	9,8313	
			20,00	4,5722	3,4511	

O segundo parâmetro estudado foi L_{MaxK} , que foi variado de 08 até 20, mantendo os

outros parâmetros fixos. Os valores para a seção de choque e os tempos computacionais para esses testes se encontram na tabela 4.3. Pode-se observar que a seção de choque não sofre muitas variações nas faixas de energias analisadas, portanto, devido ao tempo computacional escolheu-se $L_{\text{MaxK}} = 15$.

Tabela 4.3: Resultados da seção de choque de fotoionização e tempo computacional variando L_{MaxK} , com $L_{\text{Max}} = 30$, $L_{\text{MaxA}} = 25$ e $R_{\text{Max}} = 15\text{Å}$.

	L_{MaxK}	Energia (eV)	σ^L (Mb)	σ^V (Mb)	Tempo (hh:mm:ss)
Teste 1	8	0,05	42,8343	25,8682	00:24:33
		10,00	15,5262	9,8266	
		20,00	4,5852	3,4380	
Teste 2	10	0,05	42,8343	25,8682	00:39:17
		10,00	15,5263	9,8267	
		20,00	4,5872	3,4394	
Teste 3	15	0,05	42,8343	25,8682	00:46:44
		10,00	15,5263	9,8267	
		20,00	4,5873	3,4394	
Teste 4	20	0,05	42,8343	25,8682	01:01:52
		10,00	15,5263	9,8267	
		20,00	4,5873	3,4394	

Por fim, o terceiro parâmetro analisado foi o R_{Max} . Foram realizados 5 testes com o parâmetro variando de $12,5\text{Å}$ até 20Å . Pode-se observar, na tabela 4.4, que a seção de choque não sofre muitas variações significativas nas faixas de energias analisadas. Portanto, devido ao tempo computacional escolheu-se $R_{\text{Max}} = 18,5 \text{Å}$.

Os parâmetros considerados ótimos para este estudo são: $L_{\text{Max}} = 35$, $L_{\text{MaxA}} = 20$, $L_{\text{MaxK}} = 15$ e $R_{\text{Max}} = 18,5 \text{Å}$. Com estes parâmetros os nossos estudos mostram que a seção de choque está convergida em menos de 1% de erro.

4.3 Resultados e Discussões

Nesta seção será apresentado os resultados para os parâmetros de assimetria, seções de choque de fotoionização e suas contribuições por simetria para os 8 orbitais de valência do benzeno. Também serão comparados com resultados teóricos e experimentais disponíveis na literatura.

Tabela 4.4: Resultados da seção de choque de fotoionização e tempo computacional variando R_{Max} , com $L_{Max} = 30$, $L_{MaxA} = 25$ e $L_{MaxK} = 15$.

	$R_{Max}(\text{Å})$	Energia (eV)	σ^L (Mb)	σ^V (Mb)	Tempo (hh:mm:ss)
Teste 1	12,5	0,05	42,8343	25,8682	01:01:52
		10,00	15,5263	9,8267	
		20,00	4,5873	3,4394	
Teste 2	15	0,05	42,7745	25,8203	01:02:16
		10,00	15,5263	9,8267	
		20,00	4,5874	3,4394	
Teste 3	18	0,05	42,8316	25,8824	01:18:46
		10,00	15,5263	9,8267	
		20,00	4,5876	3,4396	
Teste 4	18,5	0,05	42,8425	25,8824	01:13:18
		10,00	15,5343	9,8312	
		20,00	4,5875	3,4395	
Teste 5	20	0,05	42,8609	25,8969	01:17:42
		10,00	15,5343	9,8312	
		20,00	4,5873	3,4394	

4.3.1 Orbital $1e_{1g}$ (π_1)

Na figura 4.2-(a), é apresentado o parâmetro de assimetria para o orbital $1e_{1g}$ na faixa de 9 a 35 eV e comparado com os resultados teóricos [38–40] e experimentais [31, 40, 44]. Exceto pelo método GIPM [39], em geral, há uma boa concordância qualitativa e quantitativa entre todos os resultados. Carlson *et al.* [36] apresentam dois conjuntos de dados medidos, um próximo ao limiar e outro acima de 12 eV. Apesar da semelhança e boa concordância entre os dados experimentais, a medição de Baltzer *et al.* [44] é menor do que a de Carlson *et al.* na faixa de 17,5 a 26 eV. Eles comentam que alguns erros podem estar relacionados a diversas calibrações no experimento, e Baltzer *et al.* afirmaram que seu feixe de radiação não estava completamente polarizado linearmente. Kibel *et al.* [31] mediram em três energias (He(I)-Ne(I)-Ar(I)) e apresentam excelente concordância com os dados de Carlson *et al.* A medição de Mehaffi *et al.* [38], Carlson *et al.*, Baltzer *et al.* apresenta um mínimo próximo a 14,5 eV. Carlson *et al.* relacionaram esse pequeno mínimo à ressonância de forma fraca próxima a 15 eV, dominada principalmente pelo estado final ke_{1u} .

Nos cálculos realizados neste trabalho, as transições permitidas por dipolo para esse orbital são $1e_{1g} \rightarrow ke_{1u}; ke_{2u}; ka_{2u}$. Nesta análise, a excitação para o estado final ke_{1u} é responsável pelo mínimo e contribui significativamente para o parâmetro de assimetria β (não mostrado). Embora nosso resultado apresente um mínimo ligeiramente deslocado

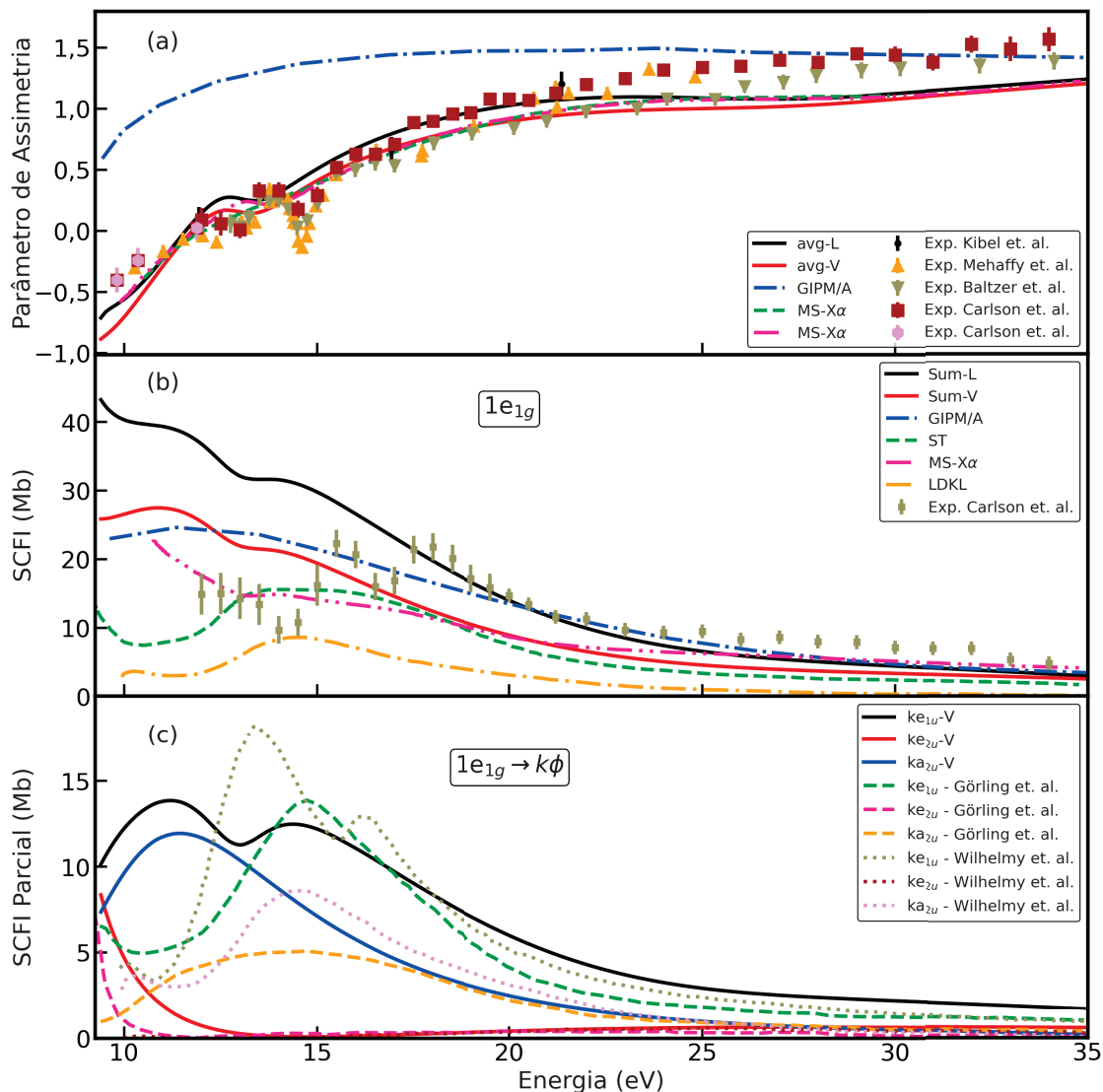


Figura 4.2: Fotoionização do orbital $1e_{1g}$ do benzeno: (a) Parâmetro de assimetria; (b) Seção de choque integral; (c) Contribuição por simetria para seção de choque. Teoria: GIPM/A [39]; MS-X α (Grimm) [38]

próximo a 13,5 eV, provavelmente devido ao modelo de potencial de polarização utilizado, nossa abordagem na forma de comprimento (L) é quantitativamente muito semelhante à abordagem na forma de velocidade (V). Esta última está em melhor concordância com ambos os cálculos pelo método MS-X α . Do limiar de ionização até cerca de 22 eV, nosso parâmetro de assimetria concorda melhor com os resultados de Carlson *et al.*, enquanto os resultados MS-X α concordam melhor com os de Baltzer *et al.* Acima de 26 eV, exceto pelo GIPM, todos os cálculos teóricos estão de acordo entre si, embora sejam menores do que ambos os conjuntos de dados experimentais. Uma possível explicação para a discordância entre teoria e experimento poderia ser atribuída à dupla ionização do benzeno, cujo limiar é de 24,6 eV [50]. Uma importante relação empírica que auxilia na atribuição de orbitais em espectros de PES, citada por muitos autores [31, 38], é que o parâmetro de assimetria

próximo ao limiar aumenta rapidamente com a energia do fóton até atingir um patamar. Isso é corroborado por nossos resultados e pelos cálculos MS- $X\alpha$. Esses aspectos também são explicados por Suzuki e Suzuki em termos da fase de Coulomb usando o método CMS [45]. Próximo ao limiar, todos os resultados teóricos são inferiores aos experimentais, essa discrepância de certa forma seria esperada, já que nenhum dos cálculos inclui a autoionização.

Na figura 4.2-(b), estão apresentadas as seções de choque de fotoionização para o orbital $1e_{1g}$ somadas para todas as transições permitidas pelo dipolo nas aproximações de comprimento (L) e velocidade (V). Na figura essas seções são comparadas com outros dados teóricos [39–41, 51] e experimentais de Carlson *et al.* [40]. As seções de choque de fotoionização somadas para o orbital na a aproximação de velocidade concordam melhor com outros resultados teóricos anteriores do que na aproximação de comprimento. Do limiar até 17 eV, os resultados da aproximação V são menores e mais próximos do experimento em comparação com a aproximação L, embora acima de 17,5 eV a aproximação L apresenta melhor concordância. De acordo com Lucchese *et al.* [25], se as autofunções exatas do Hamiltoniano eletrônico fossem usadas, seria esperado que as ICS nas formas de dipolo V ou L fossem equivalentes. Próximo ao limiar, não há um comportamento claro entre todas as ICS teóricas, no entanto, acima de 25 eV parece que todos os cálculos convergem entre si. Os dados experimentais mostram dois picos próximos a 15,6 e 17,8 eV. Esses picos também são observados em nossas ICS-sum-(L; V), mas para energias mais baixas, em 11,2 e 14,2 eV. A abordagem do dipolo na forma L ou V não afeta significativamente as posições dos picos e a principal diferença em relação ao experimento pode ser atribuída ao nosso modelo de polarização utilizado. Realizamos cálculos com potencial de estático-troca (SE) e as ressonâncias estão em energias mais altas, próximas a 13 e 16,2 eV (não mostradas). As ICS somadas para o orbital molecular $1e_{1g}$ dos métodos GIPM e ST não mostram esses dois picos. Os resultados do LDKL [41] apresentam os dois picos, embora suas posições de ressonância sejam em energias mais altas que as nossas, mais próximas, mas ainda inferiores às medidas experimentais. Uma característica comum entre os cálculos deste trabalho e os cálculos LDKL é que aqui obtém-se explicitamente a função de onda do estado final do contínuo, embora os deles incluam alguma correlação eletrônica.

Na 4.2-(c) são mostradas as contribuições parciais das seções de choque para entender a origem dos dois picos. Esses resultados das seções de choque parciais por estados finais são comparados com resultados teóricos dos métodos ST e LDKL. Em geral, as contribuições de simetria para as ICS para cada estado final estão em boa concordância qualitativa com outras técnicas. As duas ressonâncias de forma próximas podem ser atribuídas principalmente às simetrias ke_{1u} do estado final, e também a alguma cooperação da simetria ka_{2u} para a ressonância de energia mais baixa. Isso é apoiado pelos resultados do LDKL,

enquanto o método ST apresenta apenas um pico, não conseguindo resolver essas estruturas adjacentes. Como também comentado por Carlson *et al.*, a mesma simetria ke_{1u} relacionada ao mínimo em β também é responsável pelas características de ressonância de forma.

4.3.2 Orbital $3e_{2g}$ (σ_1)

Na Figura 4.3-(a) os valores do parâmetro de assimetria para L ou V obtidos nesse trabalho são comparados com os resultados de Mehaffy *et al.* [38], Kilkoyne *et al.* [39], Carlson *et al.* [40] e com as medidas de Kibel *et al.*, Mehaffy *et al.* [38], Baltzer *et al.* [44] e Carlson *et al.* [40] na região de 10 até 35 eV. Para este orbital todos os dados experimentais tem concordância quantitativa entre si. Exceto pelo GIPM, que possui valores em torno de 1,6, os resultados teóricos apresentados neste trabalho e os obtidos com o método MS- $x\alpha$ estão entre -0,4 e +0,5, mais próximos aos valores experimentais que variam de -0,3 a +0,3. Os resultados obtidos com o método MS- $X\alpha$ mostram melhor concordância com os dados medidos de 10 até cerca de 23 eV. Por outro lado, os cálculos obtidos neste trabalho têm concordância quantitativa com os resultados experimentais acima de 22 eV até 33 eV. A diferença qualitativa entre os resultados deste trabalho e os do MS- $X\alpha$ pode ser atribuída à metodologia e também à forma como os efeitos de polarização são levados em consideração. Apesar deste orbital pertencer à segunda banda no PES (figura 4.4), composta por uma sobreposição entre $3e_{2g}$ e $1a_{2u}$, a comparação com os resultados teóricos mostrou que esse fato não afetou significativamente os resultados experimentais de β para o orbital $3e_{2g}$.

Na Figura 4.3-(b), as somas da seção de choque de fotoionização para as aproximações L e V são mostradas juntamente com um resultado experimental e quatro outras simulações. As seções de choque para a aproximação de velocidade (V) são menores do que as para a aproximação de comprimento (L), embora sejam muito maiores do que os valores experimentais em toda a faixa de energias. Apesar disso, ambas concordam muito bem com a posição de ressonância próxima a 16 eV, o que está em bom acordo com o experimento, enquanto o método LDKL [41] está deslocado cerca de 2 eV para energias maiores. A técnica ST [51] concorda melhor em magnitudes de seções de choque com o experimento em quase todo o intervalo de energia, porém eles mostram um pico mais amplo do que o experimento próximo a 17,1 eV. As seções de choque do método MS- $X\alpha$ [40] e LDKL são interrompidas para valores acima de 40 Mb próximo à ressonância de forma, mas a tendência de suas curvas indica que os valores são muito maiores do que os experimentais, assim como os resultados deste trabalho. Há uma indicação que a razão para essa diferença pode ser explicada pela contaminação do orbital $1a_{2u}$ nos dados experimentais, uma vez que existe uma estrutura vibracional [40] no espectro de fotoelétrons para o orbital $3e_{2g}$ que pode ser difícil de ser isolado do orbital $1a_{2u}$ que possui uma

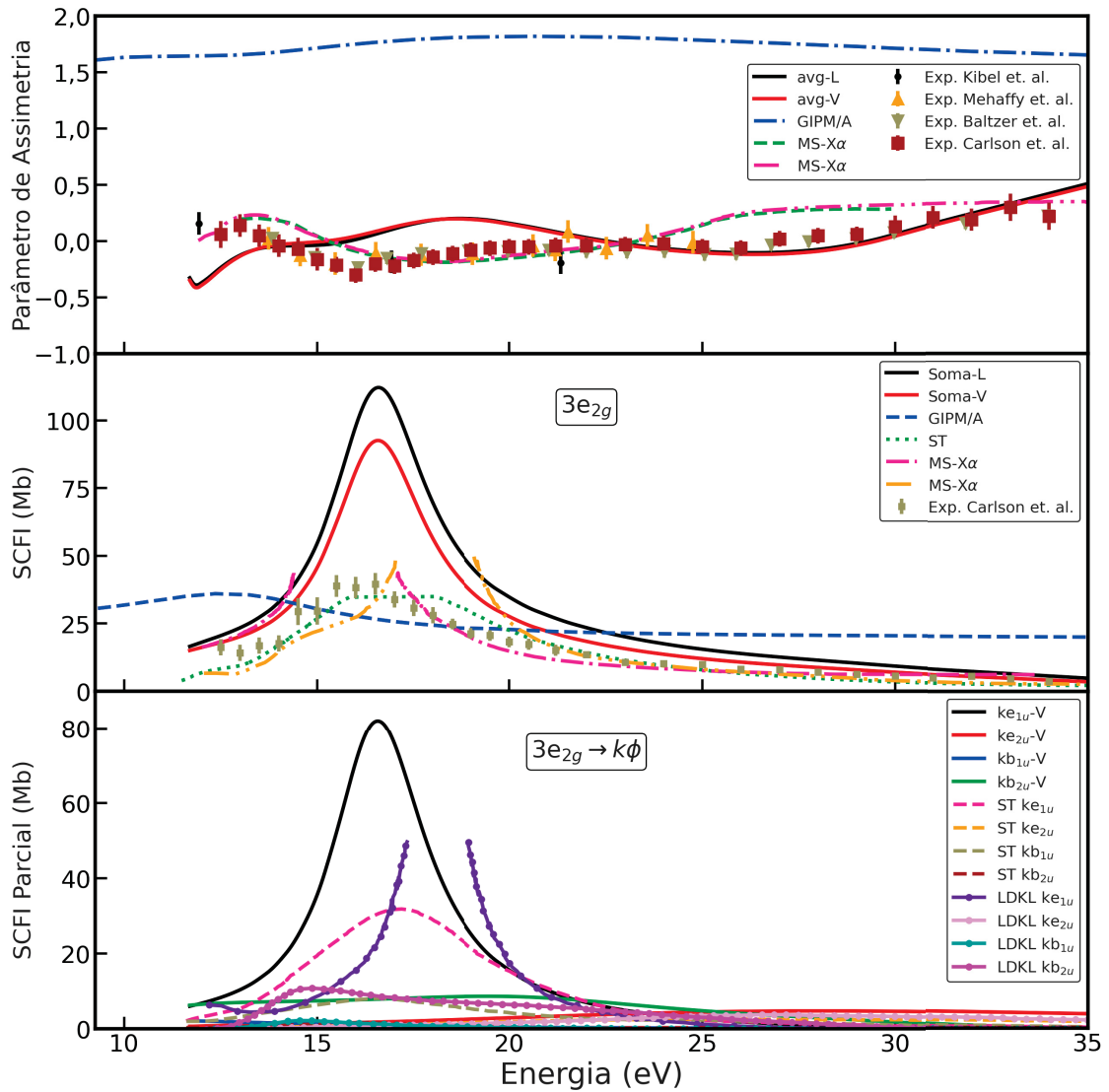


Figura 4.3: Fotoionização do orbital $3e_{2g}$ do benzeno: (a) Parâmetro de assimetria; (b) Seção de choque integral; (c) Contribuição por simetria para seção de choque.

energia de ionização de 2,4 eV. O método GIPM mostra seções de choque menos precisas em comparação com outros métodos, discordando de todos os resultados nessa faixa de energia, incluindo comportamento qualitativo discrepante na posição do pico.

Para compreender mais sobre a origem da ressonância de forma próxima a 16 eV, foi plotado na figura 4.3-(c) as seções de choque parciais para cada estado final do contínuo permitido pela transição de dipolo para a aproximação de velocidade (V). Em geral, a contribuição de cada simetria do contínuo está em boa concordância entre todos os cálculos. O estado final ke_{1u} é responsável pelas características da ressonância de forma.

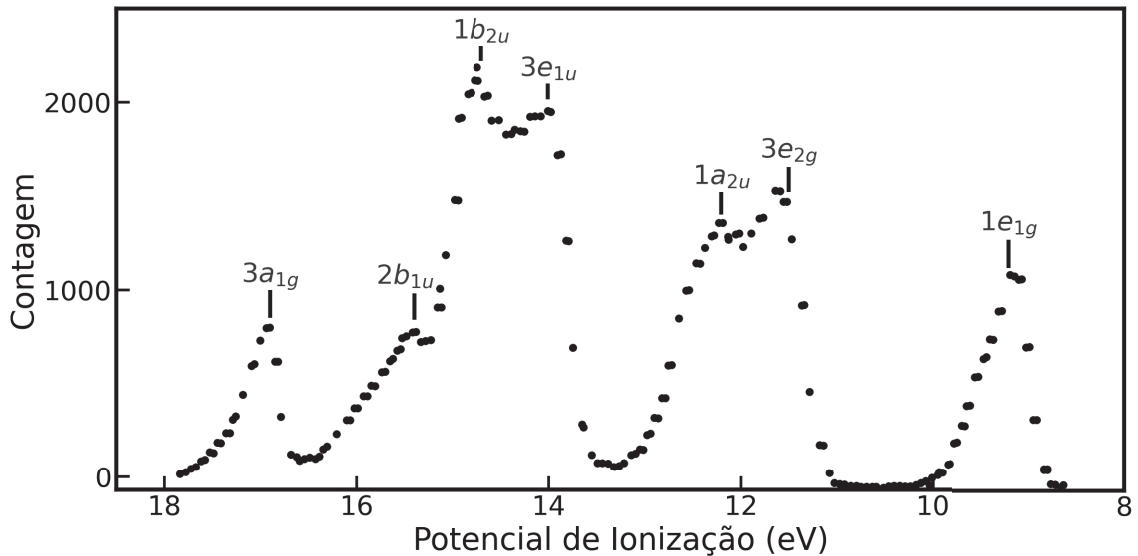


Figura 4.4: Espectro de fotoelétrons do benzeno em função da energia de ionização para uma fonte de fótons de 21,2 eV ($He(I)$). Imagem adaptada de [40].

4.3.3 Orbital $1a_{2u}$ (π_2)

Na Figura 4.5-(a), o gráfico do parâmetro de assimetria β para as formas L e V do orbital $1a_{2u}$ é mostrado e comparado com outros dados disponíveis na literatura. Todos os conjuntos de dados experimentais estão em concordância quantitativa entre si e há uma boa concordância qualitativa no comportamento de todos os resultados calculados. Os cálculos com o método MS-X α e os resultados deste trabalho mostram um aumento rápido com a energia acima de 10 eV, seguindo a regra empírica usada para identificar orbitais π , como a tendência observada no orbital mais externo $1e_{1g}$. Porém essa tendência não é verificada nos dados experimentais. Assim, uma discrepância qualitativa e quantitativa significativa é observada entre a teoria e o experimento para este orbital, devido à sobreposição da segunda banda ($3e_{2g}$) e terceira banda ($1a_{2u}$), ver figura 4.4. Carlson *et al.* [40] propuseram integrar sobre toda a região da banda a partir do PES e comparar com suas contribuições integradas usando o método MS-X α para seções de choque e parâmetros de assimetria. Essa estratégia resultou em uma concordância qualitativa razoável principalmente porque o orbital $3e_{2g}$ domina o resultado. Como esses orbitais pertencem a simetrias diferentes (σ e π) e energias de ionização diferentes, neste trabalho não foi adotada a mesma abordagem. Carlson *et al.* também mostraram seções de choque experimentais e resultados de β para orbitais individuais e observaram que seus resultados podem ter alguma contaminação da banda vizinha, pois o espectro de PES envolve um conjunto complexo de bandas vibracionais. No lado teórico, a principal razão para justificar a discrepância pode ser que, nos cálculos, não está se incluindo o movimento vibracional e outros efeitos de muitos corpos, como espalhamento multicanal, e também correlação eletrônica.

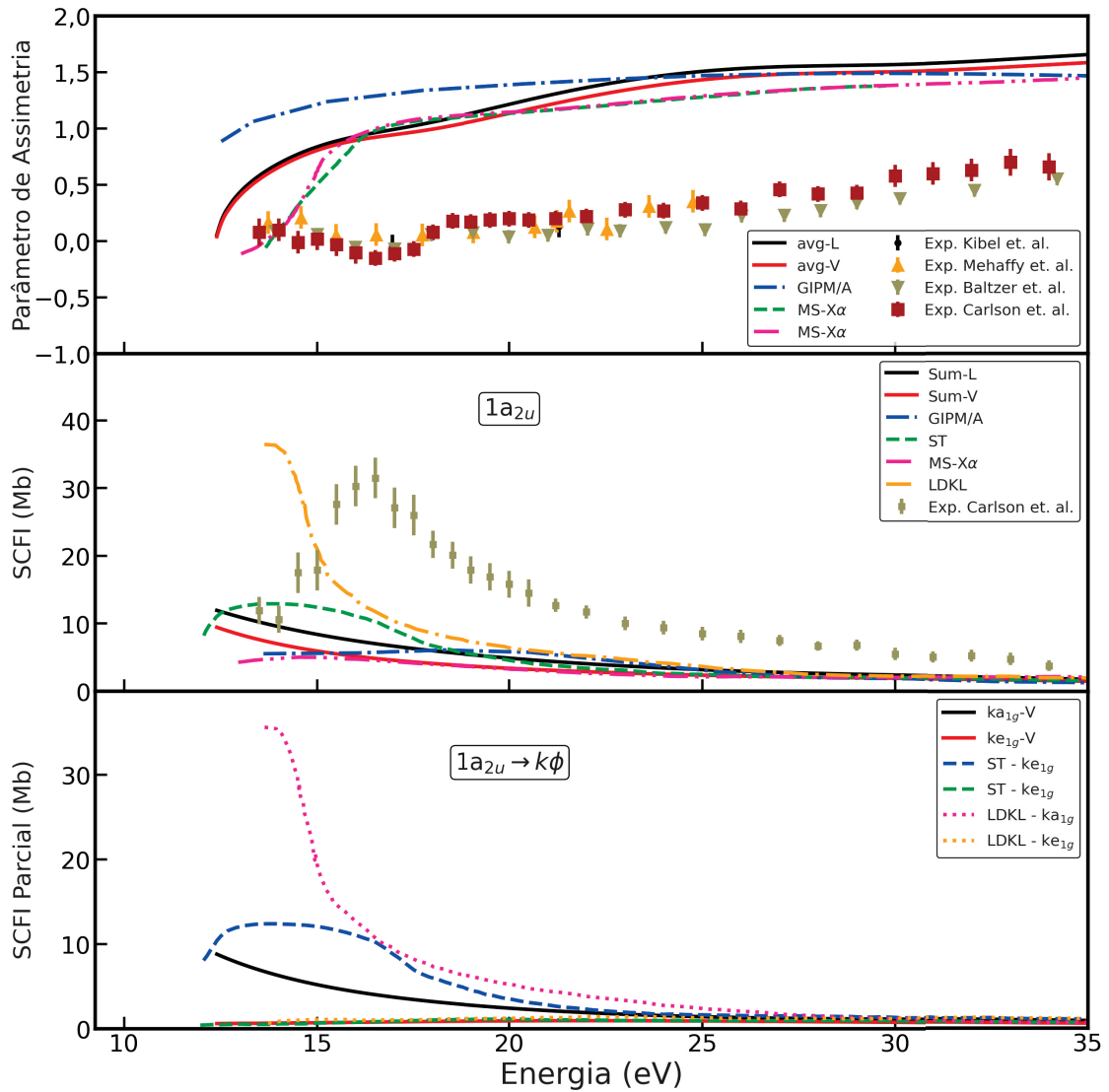


Figura 4.5: Fotoionização do orbital $1a_{2u}$ do benzeno: (a) Parâmetro de assimetria; (b) Seção de choque integral; (c) Contribuição por simetria para seção de choque.

Na Figura 4.5-(b), a seção de choque de fotoionização para o orbital $1a_{2u}$ é apresentada e comparada com outros resultados disponíveis na literatura. Acima de 15 eV, todos os cálculos são menores do que os valores experimentais nessa faixa de energia. Os resultados teóricos sugerem que as seções de choque experimentais para o orbital $1a_{2u}$ podem estar contaminadas pelo orbital $3e_{2g}$, que possui seções de choque muito maiores. Acima de 21 eV, todos os cálculos convergem entre si e, à medida que as energias diminuem, nenhuma das seções de choque teóricas concorda qualitativamente entre si. O GIPM e o método ST apresentam um máximo mais plano e deslocado em comparação com o experimental. As seções de choque deste trabalho não mostram a característica de ressonância em 16,5 eV, provavelmente porque o modelo de polarização adotado é mais forte do que o método ST e move a estrutura abaixo do limiar de ionização, se houver. Apenas o método ST consegue reproduzir a característica de ressonância e a tendência decrescente próxima a

esse limiar, mesmo que o pico seja mais plano e próximo de 13,8 eV. No entanto, o método LDKL não consegue reproduzir a característica de ressonância, mas apresenta a melhor concordância qualitativa acima de 16,5 eV. Parte da diferença entre o método utilizado neste trabalho e o LDKL, pode ser devida a alguma correlação eletrônica que é inclusa ao utilizar DFT. As características de ressonância, de acordo com o método ST, pertencem à transição $1a_{2u} \rightarrow ka_{1g}$, conforme visto na Figura 4.5-(c). De forma qualitativa, todos os resultados apontam que o estado final ka_{1g} é o que mais contribui para a seção de choque de fotoionização. Um indicativo da possibilidade da contaminação nos dados experimentais na seção de choque do $1a_{2u}$ é que a presença do pico em 16,5 eV não é confirmada por nenhum dado teórico. Lembrando que para o orbital $3e_{2g}$ existe um pico de ressonância nesta energia.

4.3.4 Orbital $3e_{1u}$ (σ_2)

Os próximos três orbitais, $3e_{1u}$, $1b_{2u}$ e $2b_{1u}$, se sobrepõem e pertencem à terceira banda larga no espectro do PES (ver a figura 4.4). Mais uma vez, todos os conjuntos experimentais para o parâmetro de assimetria do orbital $3e_{1u}$ concordam quantitativamente entre si, como pode ser visto na Figura 4.6-(a). Carlson *et al.* integraram a terceira banda larga no PES sobre os três orbitais e compararam com seus parâmetros de assimetria calculados com a contribuição dos três orbitais. A comparação gerou semelhança qualitativa entre seus resultados. Neste trabalho não foi realizado essa comparação, pois, apesar desses três orbitais pertencerem à simetria σ , eles têm diferentes energias de ionização. O GIPM apresenta uma concordância qualitativa razoável, embora seus valores sejam muito mais altos em comparação com outros dados. Os cálculos deste trabalho e os do MS-X α mostram alguma concordância quantitativa e os valores teóricos estão acima do experimento a partir de energias superiores a 22,5 eV. O parâmetro de assimetria deste trabalho também concorda com Baltzer *et al.* próximo ao limiar de ionização e apresentam a mesma tendência nessa região. As sobreposições dos orbitais, nesse caso, parecem não afetar os resultados para β experimental.

Na Figura 4.6-(b) Os resultados de seção de choque de fotoionização são comparados com outros métodos teóricos e com o dado experimental de Carlson et al [40]. Os nossos resultados apresentam concordância qualitativa em relação aos dados experimentais que apresentam dois máximos. Os dois máximos também são observados no método de MS-X α , porém deslocados para energias menores. O método LDKL apresenta três máximos, discordando dos dados experimentais, essa diferença pode ter sido causada pelo efeito de correlação devido ao método DFT. Os métodos GIPM e ST apresentam somente 1 pico de ressonância.

Na Figura 4.6-(c) é mostrada a análise por simetrias, onde pode ser observada uma

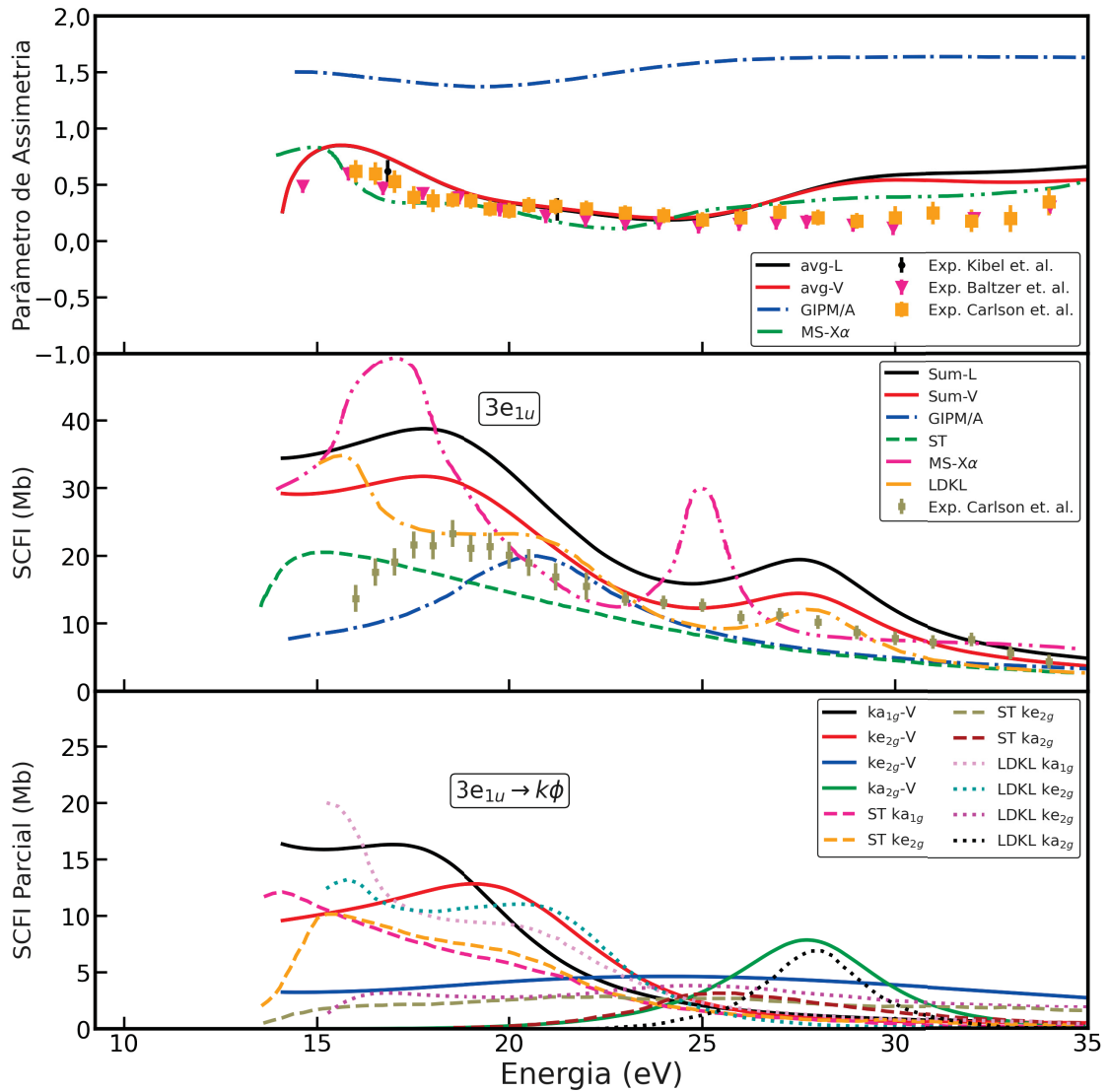


Figura 4.6: Fotoionização do orbital $3e_{1u}$ do benzeno: (a) Parâmetro de assimetria; (b) Seção de choque integral; (c) Contribuição por simetria para seção de choque.

concordância qualitativa razoável nas contribuições de simetria do estado final entre os resultados deste trabalho com os resultados de ST e LDKL. O pico em torno de 18 eV tem contribuição das simetrias ka_{1g} e ke_{2g} . O segundo pico, próximo a 27,5 eV, é devido à simetria ka_{2g} , esse fato também é corroborado por outros cálculos.

4.3.5 Orbital $1b_{2u}$ (σ_3)

O β para o orbital $1b_{2u}$ é apresentado na Figura 4.7-(a). Em geral, todos os conjuntos de dados experimentais concordam quantitativamente entre si. O GIPM apresenta resultados discrepantes em comparação com outros dados. O parâmetro de assimetria deste trabalho concorda qualitativamente com o resultado obtido com o método MS-X α , embora os resultados deste trabalho também apresentem concordância quantitativa acima de 22,5

eV com as medidas de Carlson *et al.* [40]. O mínimo no parâmetro de assimetria em torno de 16,8 eV é dominado pelo estado final contínuo ke_{2g} (não mostrado), que também é responsável pela característica de ressonância próxima a 19,5 eV, como pode ser visto na Figura 4.7-(c). Na Figura 4.7-(b) pode-se ver que as seções de choque deste trabalho, tanto na forma V quanto na forma L, apresentam boa concordância tanto na posição de ressonância e quanto no formato com o experimento em comparação com outros cálculos. Além da distinção de métodos, a forma como os efeitos de polarização são levados em conta pode influenciar a posição da ressonância. As seções de choque de fotoionização para a aproximação de dipolo na forma de velocidade (V) têm concordância quantitativa em energias abaixo de 24 eV com o experimento e acima dessa energia são as seções de choque para a aproximação de dipolo na forma de comprimento que mostram esse melhor acordo quantitativo.

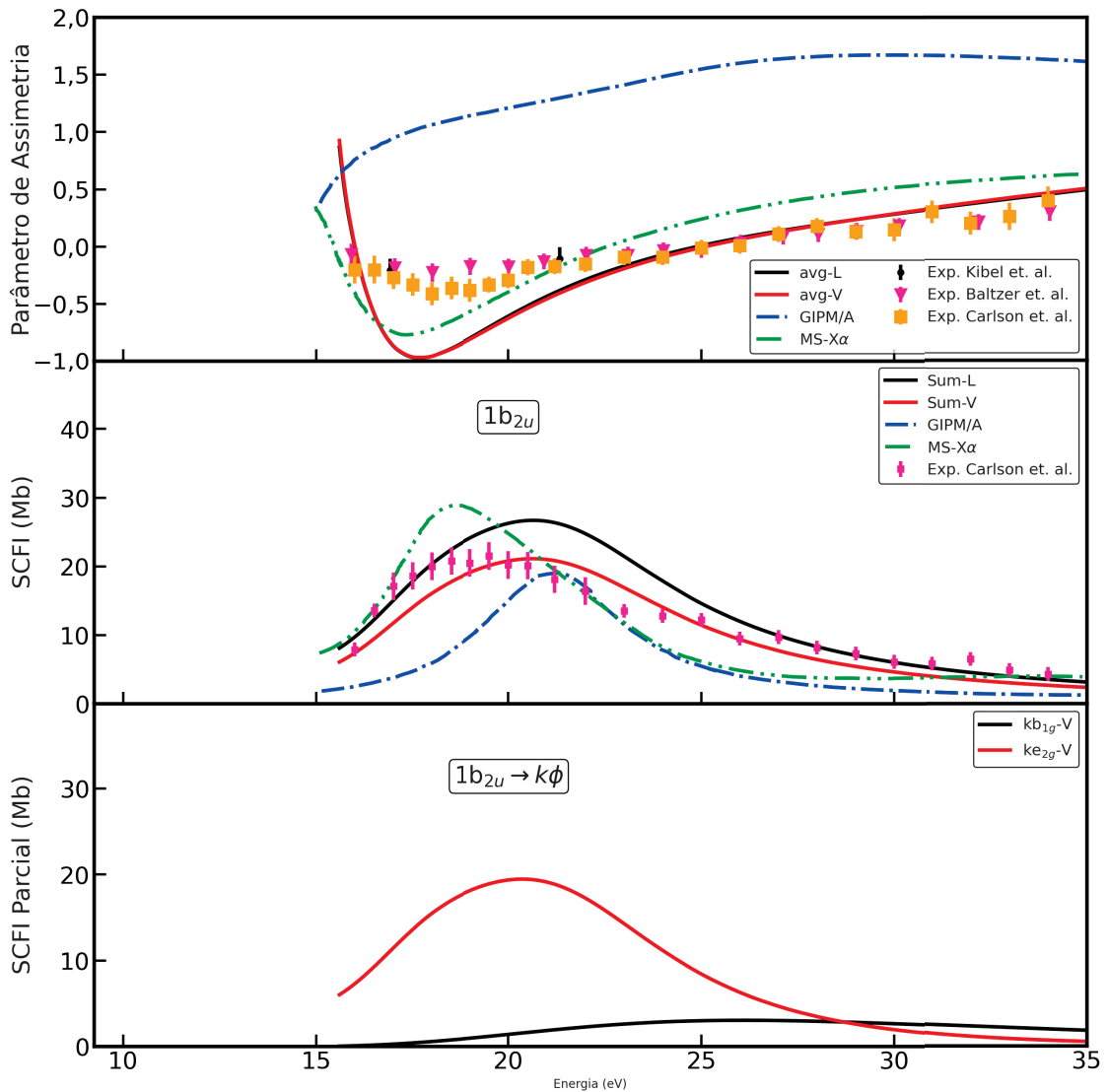


Figura 4.7: Fotoionização do orbital $1b_{2u}$ do benzeno: (a) Parâmetro de assimetria; (b) Seção de choque integral; (c) Contribuição por simetria para seção de choque.

4.3.6 Orbital $2b_{1u}(\sigma_4)$

Na Figura 4.8-(a), o parâmetro de assimetria para o orbital $2b_{1u}$ é comparado com o resultado obtido com o método MS-X α e dados experimentais. Os resultados experimentais de Carlson *et al.* [40] e Baltzer *et al.* [44] têm concordância quantitativa e os resultados de Kibel *et al.* [31] porém são maiores. Kibel *et al.* relataram um aumento de ruído nos espectros de PES para orbitais mais internos e também dificuldade de reprodução dos dados. O parâmetro de assimetria obtido neste trabalho apresenta semelhança com o resultado obtido com o método MS-X α . No entanto, os resultados deste trabalho mostram um mínimo próximo a 17,3 eV. A análise do β por simetrias revela que o mínimo está relacionado ao estado final kb_{2g} (*não mostrado*). Pode-se notar que o mínimo está deslocado em 2,2 eV para energias mais baixas em relação aos dados experimentais. Ambos os cálculos são bastante conflitantes com o experimento. Isso pode ser causado por alguma contaminação do orbital anterior, $1b_{2u}$, devido à sobreposição das bandas. Na figura 4.8-(b) pode-se ver que as seções de choque de fotoionização obtidas neste trabalho mostram um pico de ressonância estreito próximo a 17,1 eV, que coincide com um pico muito atenuado observado na medição de Carlson *et al* [40] próximo a 18 eV. As seções de choque obtidas com o método MS-X α mostram uma característica de ressonância mais alargada próxima a 20 eV, embora isso não seja corroborado pelo experimento. As seções de choque para a aproximação de dipolo na forma de velocidade (V) e as obtidas com o MS-X α apresentam uma concordância quantitativa com os dados medidos acima de 24 eV. Apesar do GIPM apresentar concordância quantitativa em todas as faixas de energia para este orbital, a concordância pode ser considerada fortuita devido à descrição mais simples em comparação com outros métodos.

A análise por simetrias é apresentada na Figura 4.8-(c). O estado do contínuo kb_{2g} é responsável pela característica de ressonância próxima a 17,1 eV, que também é a mesma posição do mínimo calculado no parâmetro de assimetria. O ombro na seção de choque é devido ao estado final ke_{2g} , essa estrutura também é observada nos dados medidos próximo a 22 eV, mas de forma mais atenuada.

4.3.7 Orbital $3a_{1g}(\sigma_5)$

Para este orbital, o parâmetro de assimetria obtido neste trabalho e o calculado com o método MS-X α apresentam boa concordância. No entanto, ambos são maiores do que os dados experimentais, em energias abaixo de 33 eV, como visto na Figura 4.9-(a). A estrutura mínima próxima a 21 eV também é observada no β experimental. As medições de Baltzer *et al.* [44] são mais planas do que as de Carlson *et al.* [40] e qualitativamente mais semelhantes aos nossos resultados. A medição de Kibel *et al.* [31] para 21,2 eV (He(I)) é maior do que as outras medidas, mas ainda abaixo dos cálculos teóricos. A análise do

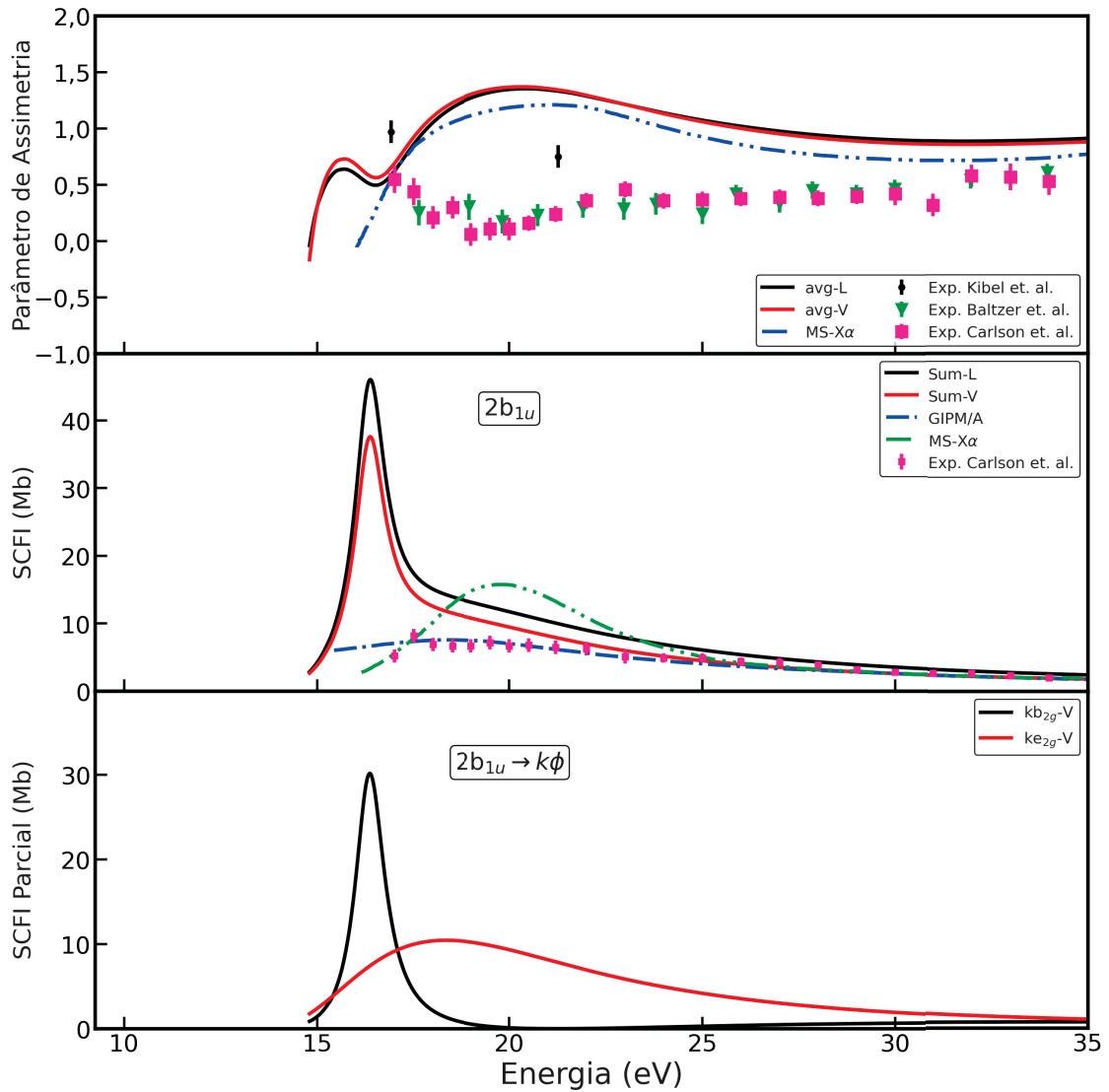


Figura 4.8: Fotoionização do orbital $2b_{1u}$ do benzeno: (a) Parâmetro de assimetria; (b) Seção de choque integral; (c) Contribuição por simetria para seção de choque.

β para cada simetria individual (não mostrada) revela que o mínimo é devido ao ke_{1u} e é acentuado pela contribuição do estado final ka_{2u} .

As seções de choque obtidas neste trabalho apresentam duas estruturas próximas a 20 eV, que também podem ser observadas nos dados medidos experimentalmente, mas são mais planas e separadas (veja Figura 4.9-(b)). As seções de choque na forma V apresentam concordância quantitativa com o experimento para energias acima de 24 eV. No entanto, próximo ao limite de energia, as ICS são maiores. O GIPM e o MS-X α não conseguem representar essas estruturas. Pode-se apontar que talvez os efeitos de muitos corpos sejam importantes para explicar a discrepância entre teoria e experimento em energias mais baixas, como correlação eletrônica, etc. A estrutura de energia mais baixa pode estar relacionada à excitação para o estado contínuo ka_{2u} e a de energia mais alta é devida ao estado final ke_{1u} , como pode ser visto na Figura 4.9-(c).

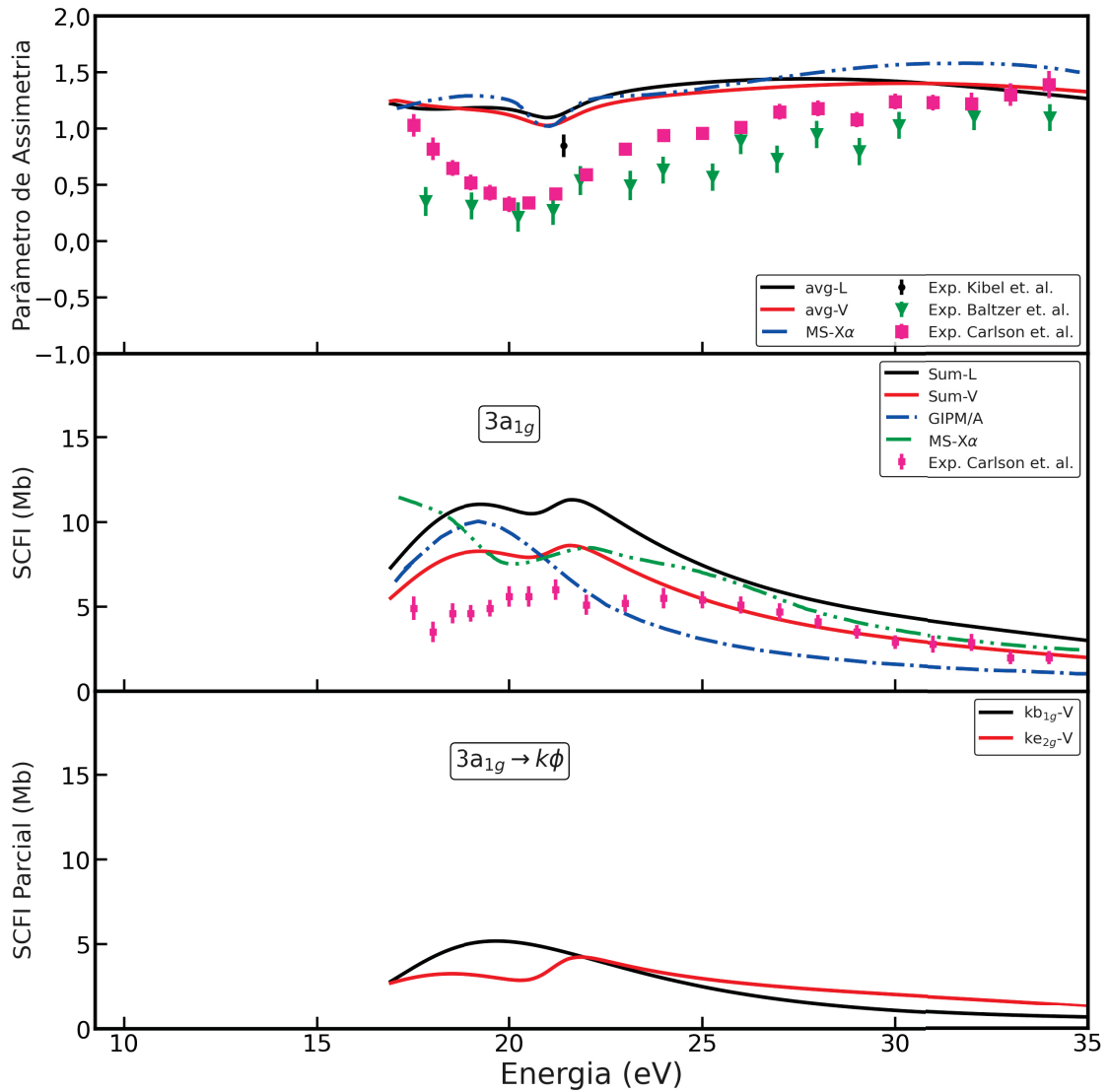


Figura 4.9: Fotoionização do orbital $3a_{1g}$ do benzeno: (a) Parâmetro de assimetria; (b) Seção de choque integral; (c) Contribuição por simetria para seção de choque.

4.3.8 Orbital $2e_{2g}$ (σ_6)

O parâmetro de assimetria obtido neste trabalho para o orbital $2e_{2g}$ mostra excelente concordância qualitativa com ambos os conjuntos de dados experimentais, incluindo o mínimo na posição correta de energia, como pode ser visto na Figura 4.10-(a). O MS-X α também exibiu um mínimo, embora tenha uma tendência mais atenuada em energias mais altas. A medição de Kibel *et al.* [31] em uma energia de 21,2 eV está em acordo quantitativo com o β obtido neste trabalho. No entanto, essa medida está em desacordo com Carlson *et al.* [40] e Baltzer *et al.* [44]. A análise do β por simetrias (não mostrada) não esclarece qual é a transição principal responsável pelo mínimo, mas parece que a estrutura é mais devido à mistura de todas as contribuições das transições permitidas pelo dipolo ($2e_{2g} \rightarrow ke_{1u}; kb_{1u}; ke_{2u}; kb_{2u}$) do que devido a uma simetria dominante.

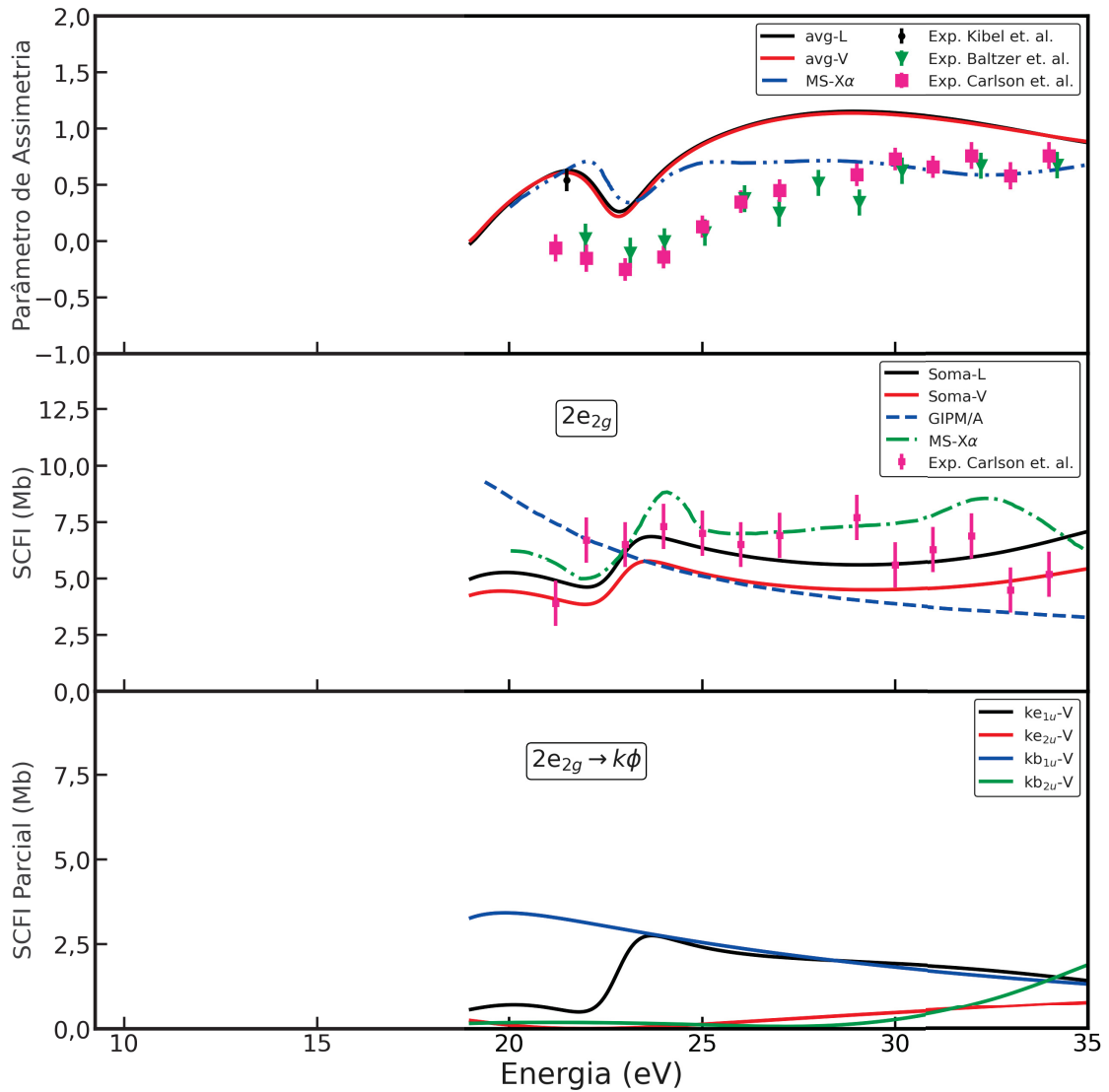


Figura 4.10: Fotoionização do orbital $2e_{2g}$ do benzeno: (a) Parâmetro de assimetria; (b) Seção de choque integral; (c) Contribuição por simetria para seção de choque.

As seções de choque são apresentadas na forma L e V na Figura 4.10-(b). A seção de choque de fotoionização para a aproximação de comprimento (L) mostra melhor concordância quantitativa com os resultados experimentais do que a aproximação de velocidade (V). A estrutura acima do limiar de ionização observada nas ICS medidas, perto de 21 eV, também é reproduzida pelos cálculos realizados neste trabalho e pelo MS-X α . Na Figura 4.10-(c), pode-se observar que essa estrutura é principalmente devida a transição para o ao estado final ke_{1u} .

CAPÍTULO 5

CONFÔRMEROS DA GLICINA

Neste capítulo serão apresentados os resultados das seções de choque de fotoionização e dos parâmetros de assimetria para seis confôrmeros da molécula de glicina e um estudo sobre uma mistura térmica da glicina.

5.1 Introdução

Na fase gasosa, ela existe no estado neutro, onde possui uma estrutura não iônica (não-zwitteriônica) ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$), que consiste em um átomo de carbono ligado a um grupo amino e a um grupo carboxila [15]. Nessa forma, a molécula possui três graus de liberdade de rotação interna, ϕ , ψ e θ , associados com as ligações C-N, C-C e C-O, respectivamente, como pode ser visto na figura 5.1. Esses três graus de liberdade dão origem a 8 confôrmeros rotacionais de simetria C_s [52], nomeados por Császár de Ip, Iip, IIIp, Vp, VIp, VIIp e VIIIp, onde “p” se refere à estrutura planar dos átomos pesados [14]. A força de Van der Waals e a repulsão de pares de elétrons não ligantes dos átomos de nitrogênio e de oxigênio tem o efeito de desestabilizar a geometria, que pode ser estabilizada por pequenas torções [53], que dão origem a confôrmeros, que pertencem ao grupo pontual C_1 , denominados de IIn, IIIIn, IVn, Vn e VIIIn, onde “n” se refere ao arranjo não planar dos átomos pesados [53]. As figuras correspondentes aos confôrmeros estudados nesta tese serão mostrados na Figura 5.2.

Existe uma discussão histórica sobre os confôrmeros da glicina que impulsionou este estudo. Em 1977, Vishveshwara e Pople [54] realizaram um cálculo no nível Hartree-Fock/4-31G, obtendo duas estruturas otimizadas estáveis: a estrutura “alongada” I e a estrutura “cíclica” II, sendo a estrutura I a de menor energia. Contudo, em 1978, dois estudos experimentais sobre o espectro de micro-ondas do vapor de glicina indicaram a presença de um confôrmero, e a estrutura observada estava em conflito com o resultado

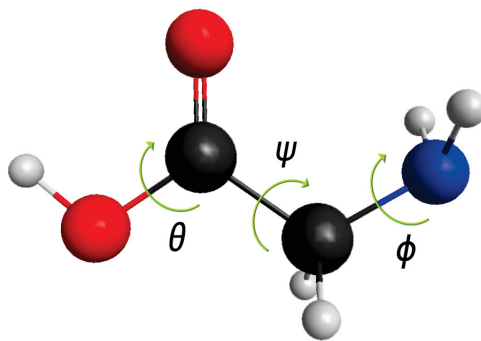


Figura 5.1: Estrutura geométrica da molécula de glicina e ângulos de rotação interna que geram diferentes confôrmeros. Os átomos estão representados por cores diferente: carbono (azul), nitrogênio (vermelho), oxigênio (vermelho) e hidrogênio (cinza claro). Imagem obtida com o programa MacMolPlt [12].

teórico, indicando que a estrutura mais estável deveria ser a estrutura “cíclica” [55, 56]. Posteriormente, Brown *et al.* [56] concluíram, com base em estudos experimentais adicionais, que no vapor de glicina deveria haver mais de um confôrmero. Eles assumiram que a espécie “cíclica” seria a mais estável e abundante. Este equívoco foi corrigido por Sellers e Schäfer [57], que realizaram um estudo de otimização completa das geometrias da molécula de glicina, confirmando que a estrutura “alongada” I era a de menor energia, em concordância com resultados prévios de Vishveshwara e Pople [54]. Eles observaram que a diferença na energia total entre as estruturas I e II era de apenas 2,2 kcal/mol. O momento de dipolo calculado para a estrutura II (6,5 D) estava de acordo com o valor observado experimentalmente, e Sellers e Schäfer concluíram que os cálculos não contradiziam necessariamente os resultados experimentais. E pelo fato do momento de dipolo calculado para a estrutura I ser de 1,1D, muito menor que o da estrutura II, Sellers e Schäfer [57] concluíram, que os cálculos não necessariamente contradizem os resultados experimentais. Segundo estes autores, os confôrmeros I e II devem coexistir no vapor, mas o confôrmero I contribui com um sinal de intensidade menor no espectro de microondas, devido às intensidades proporcionais ao quadrado do dipolo nas transições rotacionais puras. Isto significa que, numa mistura onde ambos confôrmeros estão presentes na proporção do equilíbrio térmico de Boltzmann, o espectro de microondas pode ser dominado pelo confôrmero II, menos populado por ser de maior energia, porém com maior momento de dipolo. A reconciliação entre teoria e experimento ocorreu quando um novo experimento confirmou a existência do confôrmero I, demonstrando que possuía uma energia menor que a do confôrmero II [58–61]. A identificação do confôrmero I foi baseada nos parâmetros espectroscópicos que estavam em razoável concordância com os resultados teóricos, como discutido em detalhes no artigo de Ribas, Tennyson e Fujimoto [62]. Após isso, inúmeros trabalhos foram realizados para identificar os confôrmeros num vapor de glicina. Em fase gasosa, a glicina é encontrada na forma neutra, enquanto a forma zwitteriônica é encontrada em fase condensada, como em solução aquosa ou forma cristalina.

Császár [53] conduziu uma otimização completa da molécula de glicina em nível *ab initio*, incluindo correlação eletrônica, observando a existência de 13 confômeros.

Em 2023, um artigo foi publicado, abordando o espalhamento de elétrons por uma mistura térmica de glicina [62]. O estudo revelou que a seção de choque do espalhamento elástico de elétrons por moléculas de glicina está diretamente relacionada ao dipolo permanente do confômero da glicina. Os dipolos dos confômeros variam de 1,23 D a 6,03 D, sendo que o confômero mais estável, e conseqüentemente mais populado na mistura térmica, possui o menor dipolo, 1,23 D. Assim, a magnitude de sua seção de choque é inferior à de outros confômeros menos populados, porém com momentos de dipolos maiores. O estudo utilizou os seis confômeros mais estáveis da glicina, que são os mais prevalentes na mistura. Em geral, os estudos teóricos costumam calcular apenas a seção de choque do confômero mais estável. Os resultados destacaram que a seção de choque da mistura difere daquela do confômero mais estável. O trabalho concluiu que a seção de choque média da mistura térmica é mais adequada para comparações com a seção de choque medida em amostras de vapor de glicina. Esse enfoque é particularmente relevante para moléculas mais complexas, como a glicina, que apresentam vários confômeros com considerável variação nos momentos de dipolo. Neste trabalho de tese, um dos objetivos é investigar se as conclusões derivadas do estudo sobre o espalhamento de elétrons na referência [62] podem ser estendidas ao estudo da fotoionização de um vapor de moléculas de glicina. Para tal, será realizado o cálculo da seção de choque de fotoionização para cada um dos seis confômeros, seguido pelo cálculo da seção de choque média da mistura térmica, levando em consideração a distribuição populacional de cada confômero na mistura.

5.2 Procedimento Computacionais

Neste trabalho foram utilizadas as nomenclaturas e os parâmetros geométricos dos confômeros para glicina dados por Császár [53], que foram otimizados no nível MP2(full), com o conjunto de base 6311++G**. Em seu trabalho ele descreve 13 estruturas geométricas estáveis, porém neste trabalho foram estudados apenas os seis confômeros mais estáveis que contribuem de forma mais significativa para a população térmica. Esses confômeros são o Ip, IIp, IIn, IIp, IIIp e IVn. As funções de onda para estes confômeros foram descritas no nível RHF/6311G* e foram calculadas utilizando o pacote Gaussian 03 [48]. Na tabela 5.1 são apresentadas as energias totais (E) e os momentos de dipolo (μ) e as suas estruturas moleculares podem ser vistas na figura 5.2.

Tabela 5.1: Energia total e momentos de dipolo para os 6 confôrmeros da glicina.

Confôrmeros	E (hartree)		μ (D)	
	Nosso	Császár [53]	Nosso	Ke <i>et al.</i> [14]
I _p	-282,89762	-282,92172	1,23	1,23
II _n	-282,88341	-282,91633	5,66	5,90
III _n	-282,89440	-282,91854	1,91	1,96
III _p	-282,89450	-282,91849	2,00	1,96
II _p	-282,89125	-282,91612	6,03	5,98
IV _n	-282,89456	-282,91902	2,28	2,20

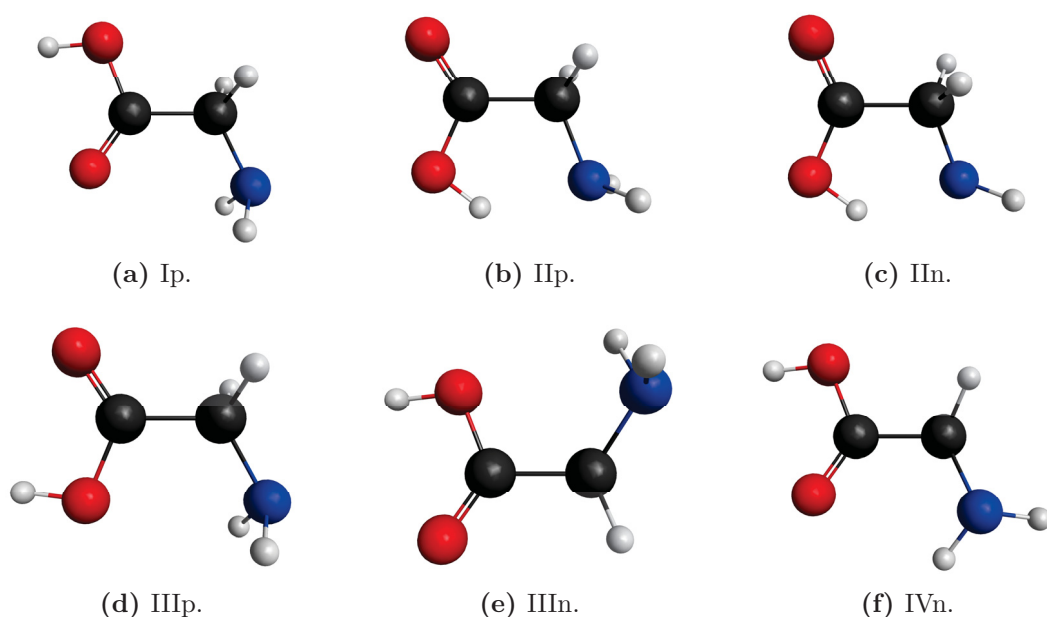


Figura 5.2: Estrutura dos confôrmeros da glicina utilizados neste trabalho. Os átomos estão representados por cores diferentes: carbono (preto), nitrogênio (azul), oxigênio (vermelho) e hidrogênio (cinza claro).

5.2.1 Confôrmeros da Glicina

Para representar a mistura térmica dos confôrmeros da glicina em uma determinada temperatura, três conjuntos de populações foram considerados, dois teóricos e um experimental. Esses dados estão apresentados na tabela 5.2. O primeiro conjunto teórico foi determinado pela razão de equilíbrio de Boltzmann, utilizando a equação:

$$\frac{N}{N_0} = \exp\left(-\frac{\Delta G_0}{k_B T}\right), \quad (5.1)$$

onde as energias livres de Gibbs (ΔG_0) utilizadas foram calculadas em um nível B3LYP/631G+* por Ke *et al.* [14]. O outro conjunto teórico é obtido a partir das energias livres de Gibbs relativas a 438 K calculadas por Neville *et al.* [63], que consideraram que os confôr-

meros Ip, IIp, IIIp, IVn e Vn devem estar presentes em quantidade significativas. Neville *et al.*, com base em experimentos anteriores, que não observaram alguns dos confôrmeros previstos por cálculos, propuseram um conjunto de populações com apenas cinco confôrmeros. No entanto, como mostrado na tabela 5.2, neste trabalho apenas os confôrmeros Ip, IIp, IIIp e IVn foram considerados para representar o conjunto de populações de Neville *et al.* [63], uma vez que o confôrmero Vn deve contribuir apenas cerca de 1,6% a 438 K. Portanto, espera-se que o Vn não contribua significativamente para as seções de choque. Além da diferença na composição dos confôrmeros e na temperatura entre os dados de Ke *et al.* e Neville *et al.*, pode-se atribuir parte da diferença na proporção dos confôrmeros IIp e IIIp nos dois conjuntos aos funcionais de DFT usados para estimar as energias livres de Gibbs. Por exemplo, Ke *et al.* [14] observaram que o funcional PBE1PBE resultou em energias livres de Gibbs relativas diferentes em comparação com a funcional B3LYP e, conseqüentemente, em diferentes populações.

Tabela 5.2: População teórica e experimental, em % , dos confôrmeros da glicina em temperaturas de 298 K e 443 K, respectivamente. Os valores teóricos são baseados nas energias livres de Gibbs relativas de Ke *et al.* [14] e Neville *et al.* [63]. Os dados experimentais são de Stepanian *et al.* [64].

Teórico		Experimental			
T=298 K [14]	T=438 K [63]	T=443 K [64]			
Confôrmero	População (%)	Confôrmero	População (%)	Confôrmero	População (%)
Ip	62,6	Ip	53,7	I	70
IIp	4,5	IIp	9,1	II	15
IIIn	12,6	–	–	–	–
IIIp	8,4	IIIp	30,2	III	15
IIIIn	8,69	–	–	–	–
IVn	3,21	IVn	6,9	–	–

O conjunto de populações experimental, mostrado na tabela 5.2, foi obtido de Stepanian *et al.* [64], que observaram apenas três confôrmeros na matriz de isolamento em gases inertes. Esses confôrmeros foram designados como I, II e III, e pertencem aos grupos pontuais C_s , C_1 e C_1 , respectivamente. Stepanian *et al.* evaporaram a glicina a uma temperatura de 443 K e, em seguida, converteram o vapor em uma matriz de isolamento para investigar a existência desses três confôrmeros. Como eles não identificaram os confôrmeros nas configurações “p” e “n”, para calcular as seções de choque, foi admitido, por exemplo, que as populações do confôrmero II e III está distribuída na mesma proporção de “n” e “p” que estimou-se a população a 443 K usando dados de Ke *et al.*

Para a mistura térmica, as seções de choque diferenciais e integrais serão calculadas

utilizando-se a média dos seis confôrmeros estudados, onde será usado:

$$(\sigma)^{\text{média}} = \sum_i c_i(\sigma)_i, \quad (5.2)$$

no qual o coeficiente c_i é a população relativa, dada pela equação (5.1) e $(\sigma)_i$ é a seção de choque do i -ésimo confôrmero.

5.2.2 Testes de Convergência

Para dar início aos cálculos da seção de choque de fotoionização e parâmetros de assimetria com o pacote computacional *ePolyScat-E3*, é necessário realizar testes de convergência de alguns parâmetros. Estes testes foram realizados para dois confôrmeros, um de simetria C_s e outro de simetria C_1 . Para o caso de simetria C_s , o confôrmero utilizado foi o Ip. Utilizou-se o orbital $16a'$ nas energias do fotoelêtron de 0,05 eV, 10,00 eV e 19,50 eV¹. Os parâmetros analisados foram os mesmos da molécula de benzeno e cada um deles foi explicado na seção 4.2.

Nos primeiros testes realizados variou-se o L_{Max} junto com o L_{MaxA} , mantendo os outros parâmetros fixos. Os valores de L_{Max} variaram entre 15 e 35 e os valores de L_{MaxA} variaram de 10 a 30. Os resultados para a seção de choque de fotoionização nas aproximações do comprimento de dipolo (σ^L) e da velocidade de dipolo (σ^V) para cada parâmetro, assim como o tempo computacional pode ser visto na tabela 5.3. Pode-se observar que a seção de choque de fotoionização se estabiliza mais rapidamente para energias mais altas. Também é possível observar que o tempo computacional para cada teste cresce de forma exponencial. Levando em consideração a estabilidade da seção de choque e o tempo computacional será trabalhado com $L_{\text{Max}} = 30$ e $L_{\text{MaxA}} = 25$.

O segundo parâmetro estudado foi L_{MaxK} , no qual seu valor foi variado de 08 até 15, mantendo os outros parâmetros fixos. Os valores para a seção de choque e os tempos computacionais para esses testes se encontram na tabela 5.4. Pode-se observar que a seção de choque não sofre muitas variações nas faixas de energias analisadas, portanto, devido ao tempo computacional escolheu-se $L_{\text{MaxK}} = 10$.

Por fim, o terceiro parâmetro analisado foi o R_{Max} . Para esse parâmetro foi necessário apenas dois testes, pois os valores para as seções de choque não variaram com o aumento de R_{Max} . Como o tempo computacional não apresentou diferença significativa, o valor escolhido para este parâmetro foi de $R_{\text{Max}} = 16,5 \text{ \AA}$.

Desta forma os parâmetros considerados ótimos para este estudo são: $L_{\text{Max}} = 30$, $L_{\text{MaxA}} = 25$, $L_{\text{MaxK}} = 10$ e $R_{\text{Max}} = 16,5 \text{ \AA}$. Com estes parâmetros os estudos mostram

¹Os testes foram realizados no cluster NEWTON que opera com uma unidade de conexão e 6 unidades de processamento, cada qual com 128 GB de RAM e 8 processadores quadcore AMD Opteron 8356, de 2.3 GHz de frequência, totalizando 192 núcleos de processamento

Tabela 5.3: Cálculo variando L_{Max} e L_{MaxA} , com $L_{MaxK} = 08$ e $R_{Max} = 15 \text{ \AA}$.

	L_{Max}	L_{MaxA}	Energia (eV)	σ^L (Mb)	σ^V (Mb)	Tempo (hh:mm:ss)
Teste 1	15	10	0,05	7,3717	9,9971	0:35:00
			10,00	8,3744	10,5149	
			19,50	3,0284	4,6107	
Teste 2	20	15	0,05	8,2474	10,7255	1:17:40
			10,00	8,0036	10,1231	
			19,50	3,0022	4,6107	
Teste 3	25	20	0,05	8,9116	11,3260	2:58:00
			10,00	7,8173	9,9218	
			19,50	2,9894	4,5878	
Teste 4	30	25	0,05	9,2745	11,6639	6:24:00
			10,00	7,7098	9,8088	
			19,50	2,9848	4,5857	
Teste 5	35	30	0,05	9,5546	11,9329	13:47:00
			10,00	7,6403	9,7366	
			19,50	2,9832	4,5855	

Tabela 5.4: Cálculo variando L_{MaxK} , com $L_{Max} = 30$, $L_{MaxA} = 25$ e $R_{Max} = 15 \text{ \AA}$.

	L_{MaxK}	Energia (eV)	σ^L (Mb)	σ^V (Mb)	Tempo (hh:mm:ss)
Teste 6	08	0,05	9,2745	11,6639	06:24:00
		10,00	7,7098	9,8088	
		19,50	2,9848	4,5857	
Teste 7	10	0,05	9,2475	11,6639	7:08:00
		10,00	7,7099	9,8090	
		19,50	2,9896	4,5920	
Teste 8	15	0,05	9,2475	11,6639	7:38:00
		10,00	7,7099	9,8090	
		19,50	2,9896	4,5921	

que a seção de choque está convergida em menos de 2,3%.

5.3 Resultados e Discussões

Nesta seção serão apresentados os resultados das seções de choque de fotoionização e dos parâmetros de assimetria para os seis confôrmeros de mais baixa energia da glicina e a seção de choque de fotoionização média para a mistura térmica.

Tabela 5.5: Cálculo variando R_{MaxK} , com $L_{Max} = 30$, $L_{MaxA} = 25$ e $L_{MaxK} = 10$.

	R_{Max}	Energia (eV)	σ^L (Mb)	σ^V (Mb)	Tempo (hh:mm:ss)
Teste 9	15	0,05	9,2745	11,6639	07:08:00
		10,00	7,7099	9,8090	
		19,50	2,9896	4,5920	
Teste 10	16,5	0,05	9,2475	11,6639	06:58:00
		10,00	7,7099	9,8090	
		19,50	2,9896	4,5920	

5.3.1 Confômero Ip

O primeiro confômero estudado neste trabalho foi o Ip, confômero mais estável, portanto o que mais contribui para a população térmica (ver tabela 5.2). Sua configuração eletrônica é dada por:

$$\begin{aligned}
 & [(1a')^2(2a')^2(3a')^2(4a')^2(5a')^2(6a')^2(7a')^2(8a')^2(9a')^2(10a')^2] \\
 & (11a')^2(12a')^2(1a'')^2(2a'')^2(13a')^2(14a')^2(3a'')^2(4a'')^2(15a')^2(16a')^2.
 \end{aligned} \tag{5.3}$$

No cálculo das seções de choque de fotoionização e dos parâmetros de assimetria foram considerados as contribuições dos dez orbitais ocupados mais externos, que são representados pela cor azul na equação (5.3). Os potenciais de ionização para esses orbitais foram obtidos experimentalmente por Cannington e Ham [65] e os valores são mostrados na Tabela 5.6. A polarizabilidade para cada orbital iônico usado na equação (2.63), mostrada na Tabela 5.6, foi obtida no nível TDDFT usando o funcional UB3LYP [66] com o conjunto de base aug-cc-pVTZ [47].

Tabela 5.6: Potenciais de ionização para os dez orbitais mais externos do confômero Ip da glicina. Valores de IP obtidos experimentalmente por Cannington e Ham [65]. Valores de polarizabilidades calculadas no nível TDDFT/aug-cc-pVTZ.

Orbital	IP (eV)	α (u.a.)	Orbital	IP (eV)	α (u.a.)
$16a'$	10,0	61,441	$13a'$	15,0	52,275
$15a'$	11,1	56,540	$2a''$	15,6	42,912
$4a''$	12,1	42,507	$12a'$	16,6	74,605
$3a''$	13,6	50,720	$11a'$	16,9	60,506
$14a'$	14,4	48,778	$1a''$	17,6	34,876

5.3.1.1 Seção de Choque de Fotoionização

A probabilidade de ocorrência de fotoionização de um determinado orbital molecular para uma dada energia do fóton está relacionada à seção de choque integral de fotoionização desse orbital. Essa seção de choque integral é obtida pela soma das seções de choque das possíveis transições, permitidas por dipolo, do elétron a partir de cada orbital molecular da molécula-alvo para os possíveis orbitais do contínuo (seções de choque parciais). Para uma molécula que pertence ao grupo pontual C_s essas transições são dadas por:

$$\varphi a' \rightarrow ka', ka'', \quad (5.4)$$

$$\varphi a'' \rightarrow ka', ka'', \quad (5.5)$$

onde φ refere-se aos orbitais moleculares e k aos orbitais do contínuo, resultando em duas seções de choque parciais que serão somadas para obter a seção de choque integral de fotoionização (SCFI) de um dado orbital.

Nos gráficos da figura 5.3 são apresentados os resultados das seções de choque total de fotoionização com o efeito de polarização (SEP) e sem polarização (SE), nas aproximações de comprimento de dipolo (L) e velocidade de dipolo (V) para os 10 orbitais do confôrmero Ip da glicina que foram estudados neste trabalho. De acordo com a teoria, espera-se que essas duas aproximações do operador de dipolo forneçam os mesmos valores para a seção de choque se fossem usadas as funções de onda exatas. Porém, na prática, isso não ocorre, pois utiliza-se funções de onda aproximadas nos cálculos. No entanto, observa-se que, para a maioria dos orbitais, houve uma boa concordância qualitativa entre as duas aproximações. Em geral, as seções de choque obtidas com a aproximação de velocidade (V) são menores que as obtidas com a aproximação de comprimento (L), como pode ser observado nos orbitais ($3a''$, $14a'$, $13a'$, $2a''$ e $1a'$) e essa diferença de magnitude é reduzida na aproximação SEP. Isso ocorre porque as funções de onda do elétron ejetado são descritas de maneira mais completa utilizando o efeito de polarização. Também é possível observar que a forma do operador de dipolo não muda a posição do pico de ressonância nas seções de choque calculadas no mesmo nível de polarização.

Comparando as seções de choque SE e SEP, na mesma aproximação de dipolo, é observado que o pico de ressonância é deslocado para energias mais baixas, cerca de 1,7 eV, quando o efeito de polarização é considerado. Isso ocorre devido à resposta da nuvem eletrônica molecular ao campo elétrico do elétron, de forma a estabilizar o íon remanescente. Entretanto, à medida que se o elétron se afasta do íon molecular, as interações de Coulomb ganham predominância sobre o efeito de polarização. Portanto, esse efeito torna-se mais expressivo nos orbitais mais externos, como evidenciado no orbital $16a'$, onde a discrepância entre os picos SEP e SE atinge 2,8 eV.

Também é possível observar que, para os dois orbitais mais internos ($11a'$ e $1a''$), a

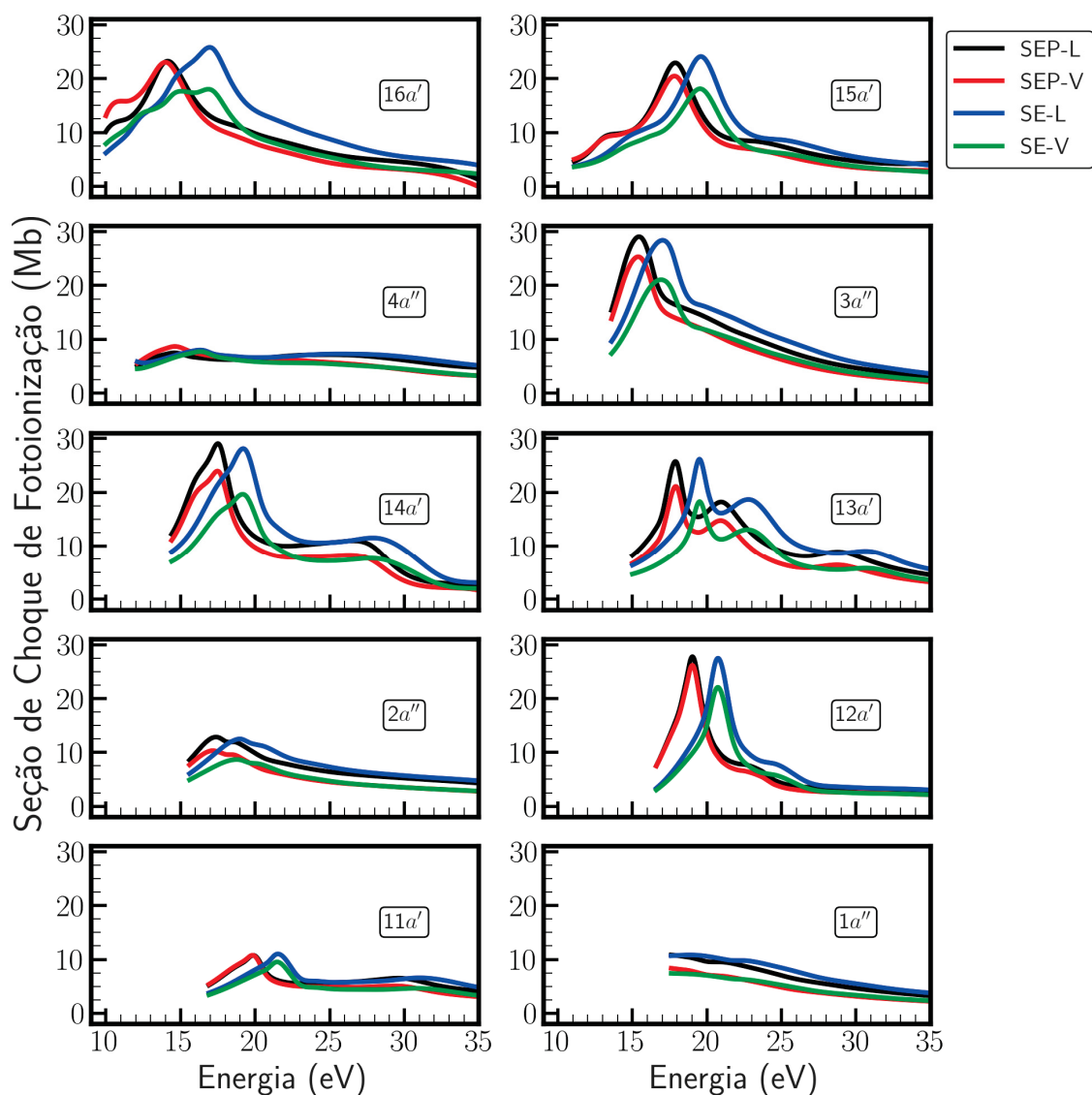


Figura 5.3: Seção de choque de fotoionização associadas a aproximação de comprimento de dipolo (L) com efeito de polarização (SEP) em preto, aproximação de velocidade de dipolo (V) com efeito de polarização (SEP) em vermelho, aproximação de comprimento de dipolo (L) sem efeito de polarização (SE) em azul e aproximação de velocidade de dipolo (V) sem efeito de polarização (SE) em verde.

magnitude da seção de choque é bem menor, ou seja, quanto mais interno é o orbital menor é sua contribuição para a seção de choque de fotoionização. Isso é razoável uma vez que orbitais mais internos possuem uma energia de ionização maior, além de um efeito de blindagem dos elétrons mais externos, o que implica também em menor probabilidade em ser ionizado. Com exceção do orbital $3a''$, os orbitais com simetria a'' também não contribuem de forma tão significativa para a seção de choque somada, como será mostrado nas discussões a seguir.

A ressonância consiste na formação de um estado quase ligado, onde o fotoelétron fica temporariamente aprisionado em uma região da molécula e, conseqüentemente, a

seção de choque de fotoionização aumenta significativamente, indicando o aumento da probabilidade da transição e tornando mais fácil a remoção do mesmo. Assim, a curva da seção de choque em função da energia do fóton incidente apresenta picos para uma faixa de energia, que é chamada de região de ressonância [65,67–69]. Desta maneira, as ressonâncias são identificadas pela presença desses picos na curva, a posição onde este pico está centrada corresponde a energia da ressonância e a sua largura está associada ao tempo de vida, de acordo com o princípio de incerteza de Heisenberg ($\Delta E \Delta t \geq \hbar/2$) [20]. Nos gráficos da figura 5.4 serão apresentadas as seções de choque parciais (resultado separados por simetria do contínuo ka' e ka'') e a seção de choque de fotoionização (SCFI), que é a soma das contribuições parciais, na aproximação de comprimento de dipolo (L) e incluem o efeito de polarização (SEP). Será realizado uma análise sobre a posição das ressonâncias e quais são as transições permitidas por dipolo que mais contribuem para a aparição deste fenômeno. Em geral, nos resultados sem polarização, os picos de ressonância, quando existem, aparecem deslocados para maiores valores de energia, de 1,2 até 2,8 eV.

A seção de choque de fotoionização integral do orbital $16a'$ (representado pela linha azul no gráfico da Figura 5.4) exibe um pico de ressonância próximo a 14,1 eV. A seção de choque parcial associada à transição responsável por esse pico é $\varphi a' \rightarrow ka'$ (indicada pela linha preta no gráfico), enquanto a transição $\varphi a' \rightarrow ka''$ possui uma magnitude relativa significativamente menor e mantém-se praticamente constante com a energia. Esse padrão é observado de forma geral para todos os orbitais com simetria a' .

Por outro lado, para os orbitais moleculares com simetria a'' , nota-se que as transições $\varphi a'' \rightarrow ka'$, ka'' contribuem de maneira equitativa para a seção de choque de fotoionização. No caso específico do orbital $3a''$, a curva da seção de choque integral apresenta um pico em torno de 15,6 eV (linha azul), e ambas as transições exibem picos aproximadamente na mesma energia. Apesar disso, a transição $\varphi a'' \rightarrow ka'$ demonstra uma magnitude relativa maior nessa região de energia. Contudo, para os orbitais a'' mais internos, como $2a''$ e $1a''$, a transição para a simetria a'' é a mais provável na região de energia mais baixa do fóton incidente. Nota-se também que alguns orbitais, como o $14a'$ e o $13a'$, apresentam claramente mais de uma estrutura de ressonância.

Na Figura 5.5, é apresentado a soma das seções de choque de fotoionização de todos os 10 orbitais de valência estudados neste trabalho ($16a' + 15a' + 4a'' + 3a'' + 14a' + 13a' + 2a'' + 12a' + 11a' + 1a''$) na aproximação de comprimento (L) e velocidade (V) de dipolo, com a inclusão do efeito de polarização (SEP). Este gráfico representa a probabilidade de ocorrência da fotoionização do conformero Ip da molécula de Glicina em relação à energia. Nota-se uma boa concordância entre as duas aproximações de dipolo (L e V). A seção de choque é crescente até atingir seu valor máximo de 155,85 Mb em torno de 17,8 eV para a aproximação SEP-L e 134,67 Mb em torno de 17,8 eV para a aproximação SEP-V. Esse pico na seção de choque indica o ponto de maior eficiência na fotoionização do conformero

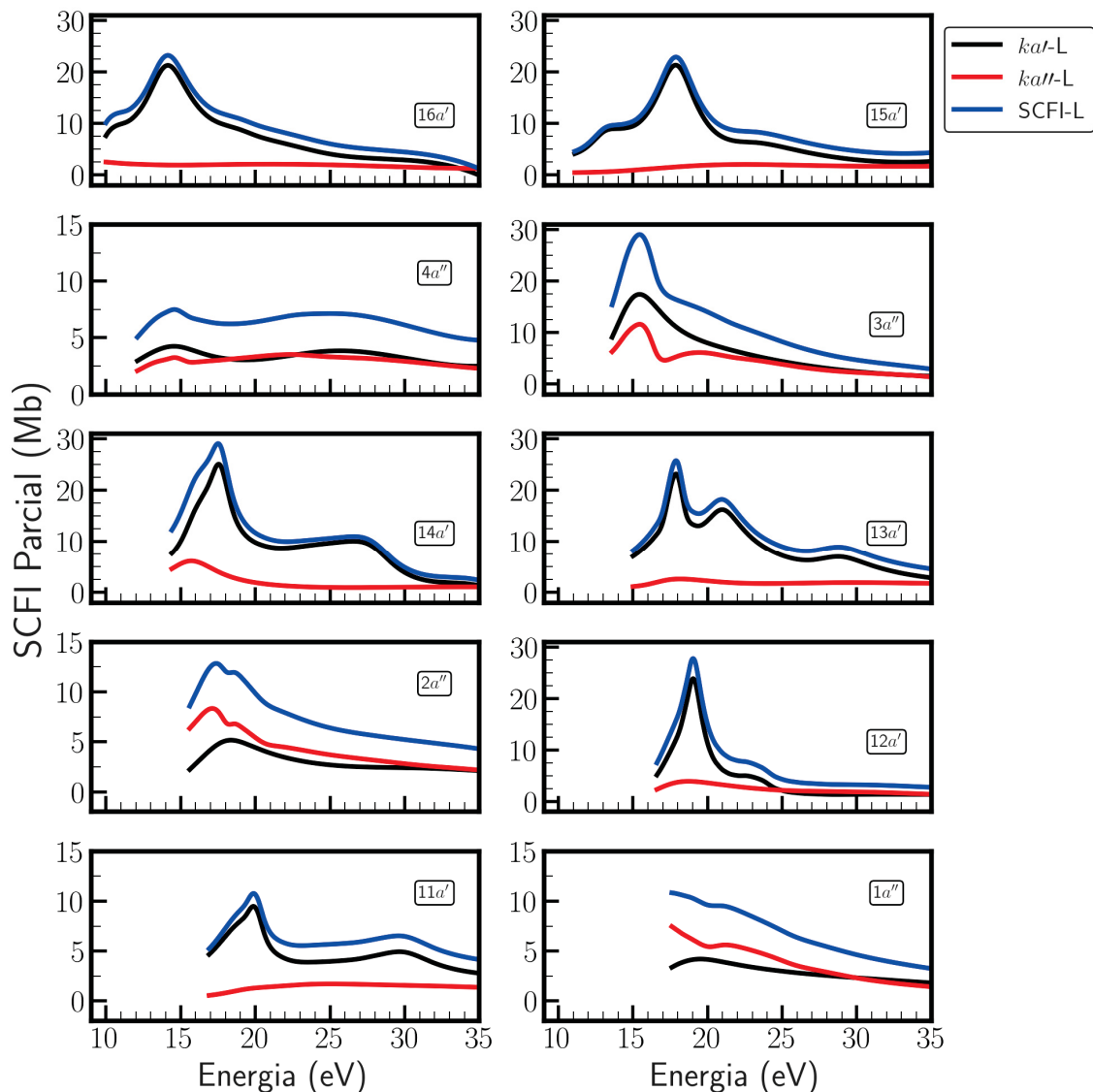


Figura 5.4: Seção de choque de fotoionização parcial e seção de choque total para o conformero I_p , na aproximação de dipolo de comprimento (L), com inclusão do efeito de polarização, para cada orbital.

I_p da Glicina.

Ao olhar para os gráficos da figura 5.3 pode-se notar que os orbitais que mais contribuem para a seção de choque somada do gráfico 5.5 são os orbitais $14a'$, $15a'$ e $13a'$ contribuindo 17,60%, 16,69% e 16,41% respectivamente. As demais contribuições podem ser vistas na tabela 5.7, assim como o valor da seção de choque na energia de ressonância 17,8 eV, ou seja, no máximo da seção de choque somada.

5.3.1.2 Parâmetro de Assimetria

Na figura 5.6 são apresentados os parâmetros de assimetria (β) na aproximação de comprimento (L) e velocidade (V) de dipolo, com a inclusão do efeito de polarização

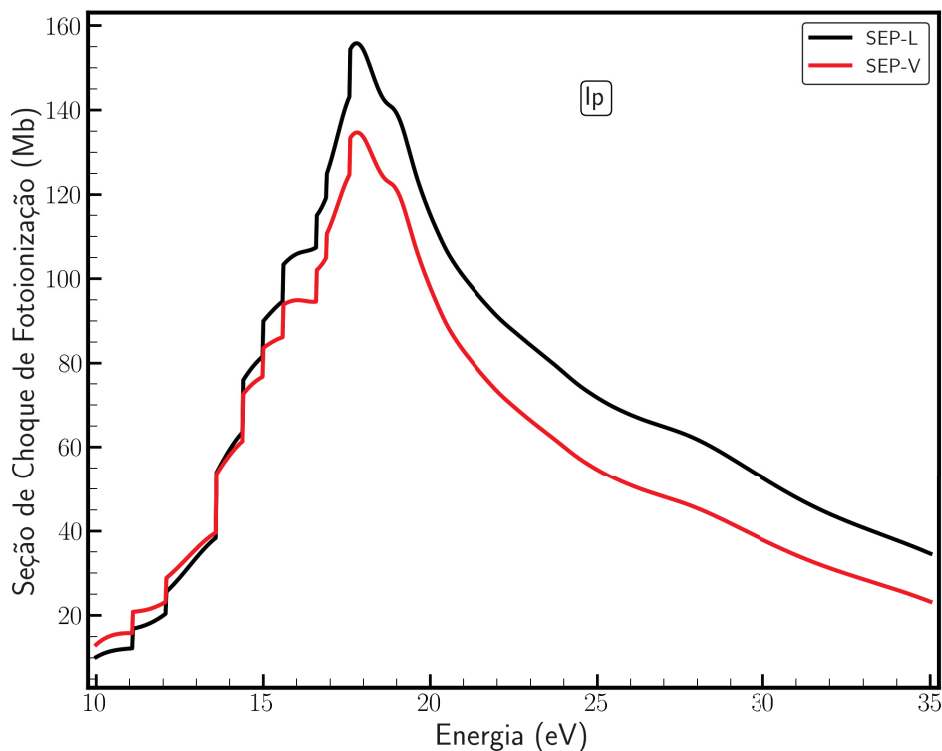


Figura 5.5: Seções de choque de fotoionização para o confôrmero I_p da molécula de glicina, na aproximação de comprimento (L ; curva preta) e na aproximação de velocidade (V ; curva vermelha) do operador de dipolo. Ambas incluindo o efeito de polarização (SEP).

Tabela 5.7: Contribuição de cada orbital molecular do confôrmero I_p da glicina para a seção de choque na aproximação SEP para a energia de 17,8 eV para os 10 orbitais de valência.

Orbital	Seção de Choque (Mb)	Contribuição (%)
$16a'$	11,93	7,65%
$15a'$	22,9	14,69%
$4a''$	6,24	4,01%
$3a''$	16,52	10,60%
$14a'$	27,43	17,60%
$13a'$	25,58	16,41%
$2a''$	12,4	7,96%
$12a'$	15,18	9,74%
$11a'$	6,9	4,42%
$1a''$	10,78	6,92%

(SEP) para os dez orbitais de valência junto com as respectivas representações dos orbitais moleculares.

Observa-se que o parâmetro β nas curvas obtidas nas duas aproximações de dipolo (L e V) exibem uma boa concordância, tanto qualitativa quanto quantitativamente. Isso sugere que este parâmetro é menos sensível à escolha da aproximação do operador de

dipolo do que a seção de choque. O comportamento de β em função da energia, pode indicar o tipo de orbital. Quando β aumenta rapidamente a partir do limiar até atingir um platô, em geral, o orbital molecular possui um caráter π , como é o caso dos orbitais de simetria a'' . No entanto, quando β não tem uma forma bem definida e exhibe oscilações (por exemplo, nos orbitais $14a'$ e $13a'$), o orbital está mais associado ao caráter σ .

Outra característica relevante ao analisar o parâmetro de assimetria é verificar a presença de um mínimo, pois a energia em que β mostra esse comportamento é possível observar um padrão de ressonância na seção de choque de fotoionização. Com o intuito de facilitar a observação desse fenômeno, a Figura 5.7 compara as curvas da seção de choque de fotoionização (curva vermelha) e do parâmetro de assimetria (curva azul) em função da energia, ambas na aproximação SEP-L para o orbital $16a'$. Nota-se que o parâmetro de assimetria exhibe um mínimo em torno de 14,1 eV, enquanto a seção de choque apresenta um pico nessa mesma energia. Esse padrão é observado para outros orbitais.

Dill [70], em seu estudo sobre ressonância na distribuição angular de fotoelétrons, afirmava que a seção de choque e o parâmetro de assimetria eram essencialmente dois aspectos inter-relacionados do mesmo fenômeno, destacando a correlação entre o mínimo no parâmetro de assimetria e o máximo (ressonância) na seção de choque. Embora a literatura não forneça uma explicação física definitiva, alguns trabalhos experimentais também comentam sobre essa correlação [34].

A interpretação física adotada neste estudo para o mínimo no parâmetro de assimetria é baseada na expectativa de um tempo de vida mais longo da espécie ressoante após a absorção do fóton durante a ressonância. Com esse tempo de vida é relativamente prolongado, é razoável supor que a molécula possa sofrer rotação aleatória antes da ejeção do elétron. Como resultado, na ressonância, espera-se uma distribuição angular dos fotoelétrons relativamente mais isotrópica e independente do tipo do orbital ou da energia do fóton. Em contraste, uma distribuição isotrópica dos fotoelétrons corresponde a um parâmetro de assimetria igual a zero, conforme ilustrado na Figura 3.2. Portanto, essa pode ser a razão física subjacente ao mínimo observado no parâmetro de assimetria na posição da ressonância.

5.3.2 Confôrmero IIp

Nesta seção será mostrado os resultados obtidos para a seção de choque de fotoionização e para o parâmetro de assimetria β do confôrmero IIp (5.2b). A discussão é semelhante àquela apresentada para o confôrmero Ip na seção 5.3.1, portando será abordada de forma mais concisa.

Para o confôrmero IIp da molécula de glicina também foram considerados os 10 orbitais mais externos na obtenção das seções de choque de fotoionização e dos parâmetros de

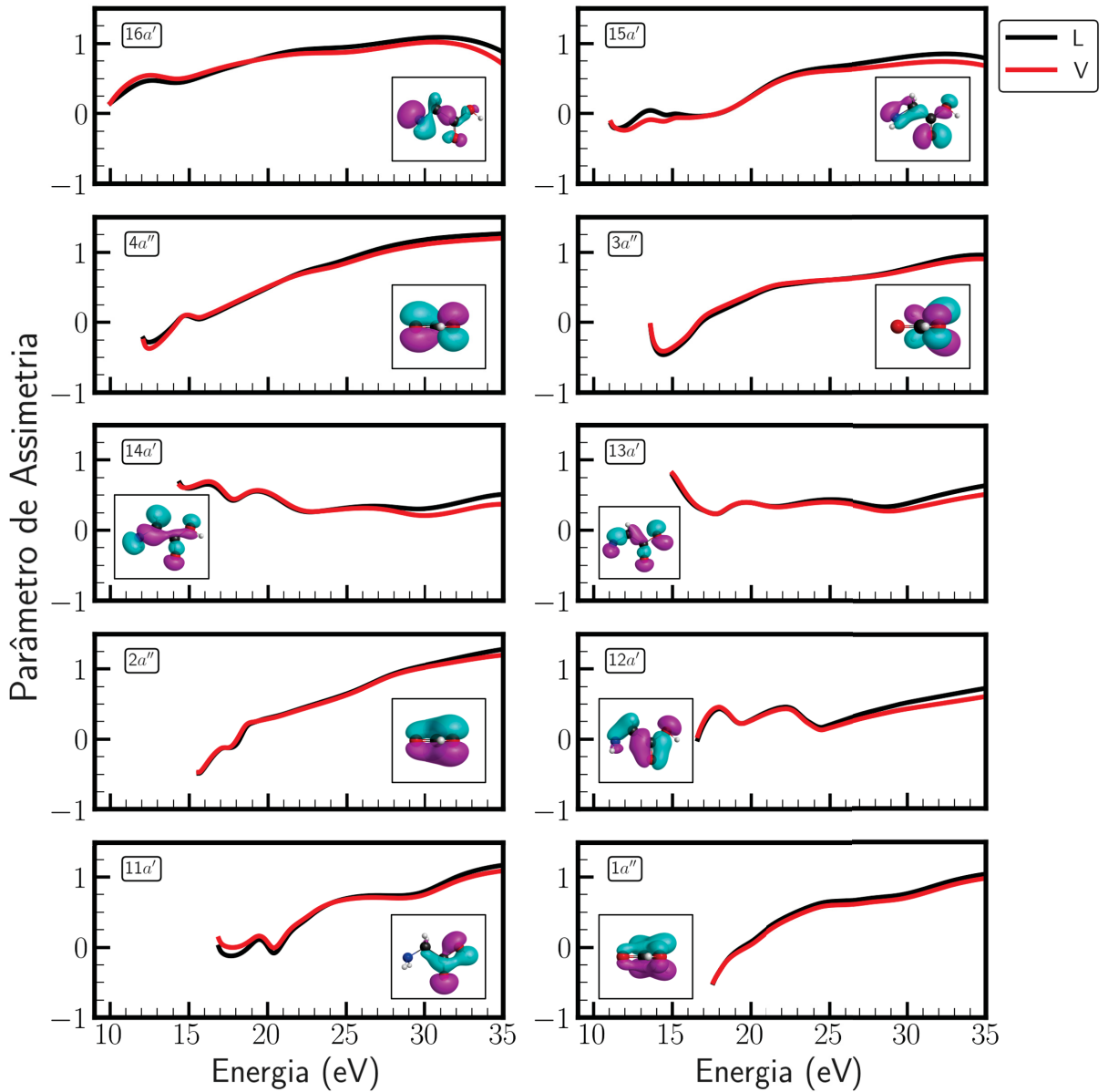


Figura 5.6: Parâmetro de assimetria β para os dez orbitais de valência do confôrmero I_p da glicina. Os resultados são mostrados na aproximação de comprimento de dipolo (L) e de velocidade de dipolo (V), com a inclusão dos efeitos de polarização (SEP). As figuras dos orbitais moleculares são obtidas com o auxílio do software MacMolPlt [12].

assimetria. A configuração eletrônica desse confôrmero é dada por:

$$\begin{aligned}
 & [(1a')^2(2a')^2(3a')^2(4a')^2(5a')^2(6a')^2(7a')^2(8a')^2(9a')^2(10a')^2] \\
 & (1a'')^2(11a')^2(12a')^2(2a'')^2(13a')^2(3a'')^2(14a')^2(15a')^2(4a'')^2(16a')^2, \quad (5.6)
 \end{aligned}$$

Os potenciais de ionização foram obtidos utilizando o método EOMIP-CCSD e os valores da polarizabilidade para cada orbital foram obtidos no nível TDDFT usando o funcional UB3LYP [66], para ambos foi utilizado o conjunto de base aug-cc-pVTZ [47]. O valores de IP foram obtidos com a colaboração do prof. Dr. Gabriel Luiz Cruz de Souza-

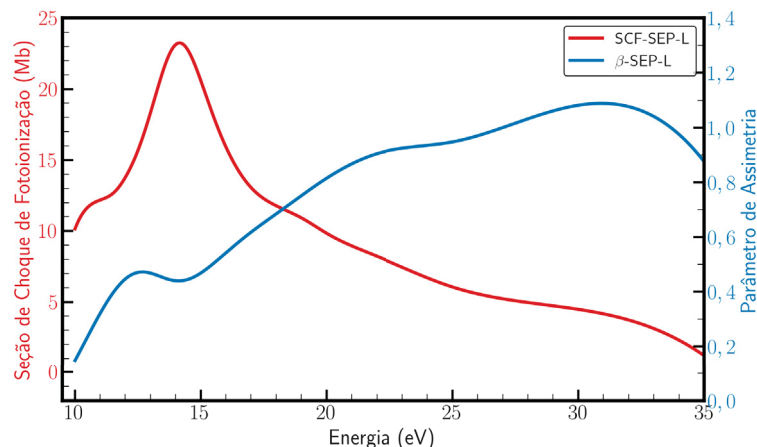


Figura 5.7: Comparação entre as curvas da seção de choque de fotoionização (curva vermelha) e do parâmetro de assimetria (curva azul) em função da energia, ambas para a aproximação SEP-L para o orbital $16a'$.

UFMT. Esses valores são mostrados na tabela 5.8. Para este confômero foram calculados apenas as seções de choque de fotoionização com a contribuição do efeito de polarização, portanto todos os gráficos apresentados serão do tipo SEP.

Tabela 5.8: Potenciais de ionização, em eV, e polarizabilidade, em u.a., para os dez orbitais mais externos do confômero IIP da glicina. Os valores de IP foram obtidos no nível EOMIP-CCSD/aug-cc-VTZ e a polarizabilidade no nível B3LYP/aug-cc-pVTZ.

Orbital	IP (eV)	α (u.a.)	Orbital	IP (eV)	α (u.a.)
$16a'$	10,157	55,571	$13a'$	15,210	53,379
$4a''$	11,575	52,090	$2a''$	15,787	40,287
$15a'$	11,607	42,762	$12a'$	16,874	73,671
$14a'$	13,605	56,696	$11a'$	18,021	34,876
$3a''$	14,004	40,391	$1a''$	18,491	42,881

5.3.2.1 Seção de Choque de Fotoionização

Nos gráficos da figura 5.8 serão apresentadas as seções de choque parciais por simetria e a seção de choque de fotoionização para cada um dos dez orbitais de valência considerados nos cálculos deste trabalho. Todos os resultados estão na aproximação de comprimento de dipolo (L).

Pode-se ver na figura 5.8 que a seção de choque correspondente ao estado fundamental do íon, orbital $16a'$, apresenta dois picos de ressonância em torno de 14,7 e 17,9 eV. Como visto para o confômero anterior, as transições responsáveis pelas estruturas de ressonância nos orbitais com simetria a' são as transições $\varphi a' \rightarrow k a'$. As transições $\varphi a' \rightarrow k a''$ apresenta uma magnitude muito inferior e se mantém praticamente constante na energia.

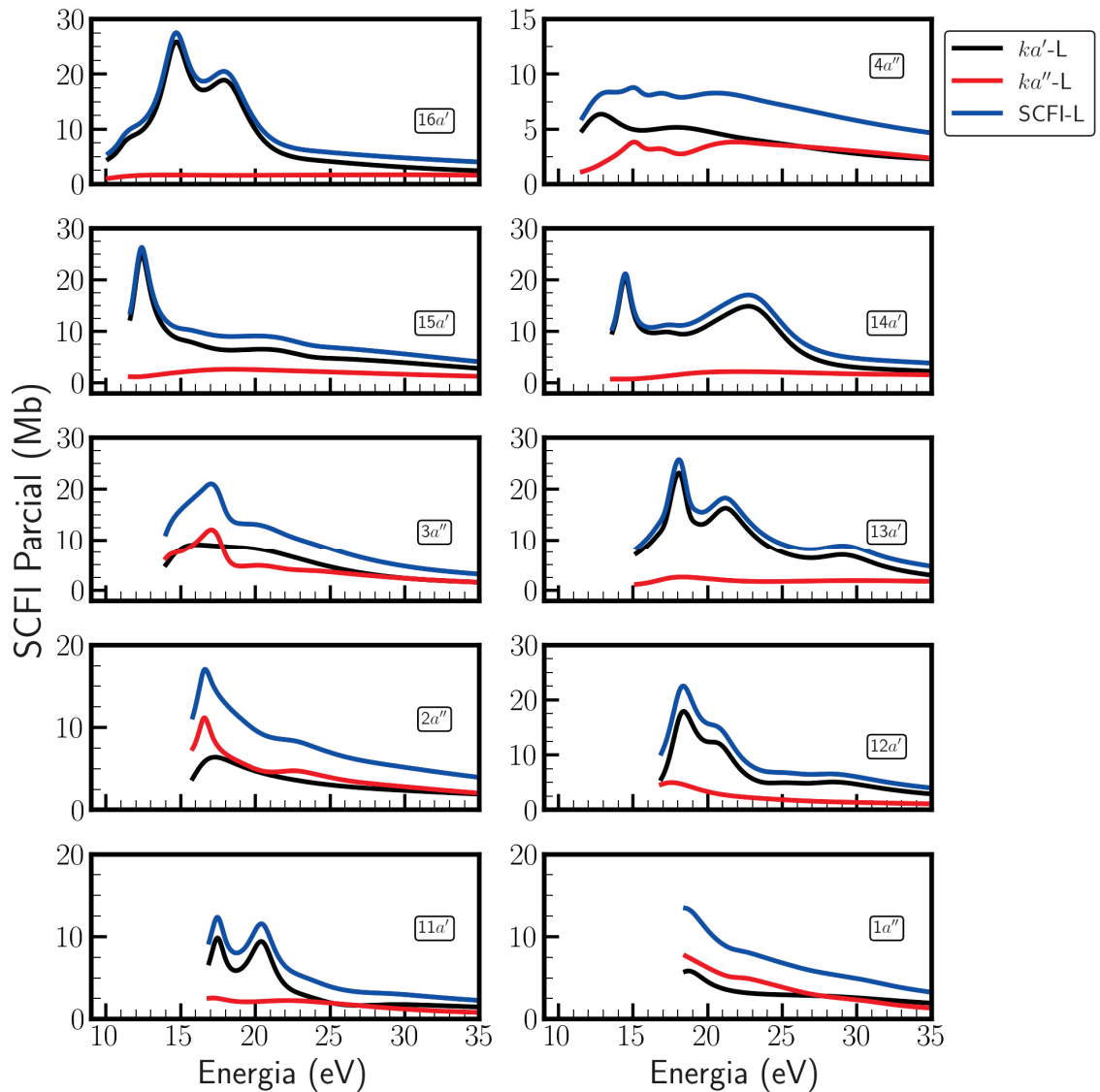


Figura 5.8: Seção de choque parcial e seção de choque de fotoionização, para os 10 orbitais de valência do confôrmero Iip , na aproximação SEP-L.

Na figura 5.9 é apresentado a soma das seções de choque de fotoionização de todos os 10 orbitais de valência considerados neste trabalho na aproximação de comprimento (L) e de comprimento (V) de dipolo, além da curva da seção de choque na aproximação L para o confôrmero I_p (confôrmero de menor energia). No geral, existe uma boa concordância qualitativa entre as SCFI-L e SCFI-V. Do limiar até aproximadamente 14,5 eV, existe uma concordância quantitativa entre essas seções de choque, acima dessa energia os valores da SCFI-V ficam menores que da SCFI-L. Pode-se notar que a seção de choque cresce até atingir o seu valor máximo de 138,26 Mb em torno de 18,5 eV para a aproximação L e 114,76 Mb em torno de 18,5 eV para a aproximação V. As subidas abruptas na seção de choque ($\approx 18,5$ eV) se devem a abertura de um novo canal na região do pico da seção de choque pode ser explicada pela presença de duas estruturas de ressonância nas seções de choque dos orbitais $16a'$, $13a'$ e $12a'$. Na tabela 5.9 podem ser vistas as contribuições

de cada orbital para a seção de choque de fotoionização final, sendo que os orbitais $12a'$, $13a'$ e $16a'$ foram os que mais contribuíram.

A seção de choque do confômero Ip apresentou sua maior magnitude em torno de 17,8 eV, portanto a diferença com o confômero Iip foi apenas de 0,7 eV. Importante notar que, apesar da considerável diferença de dipolo entre os conformeros Ip (1,23 D) e Iip (6,03 D), não há uma variação significativa na seção de choque, indicando que, para a fotoionização, a interação coulombiana predomina sobre os efeitos do dipolo.

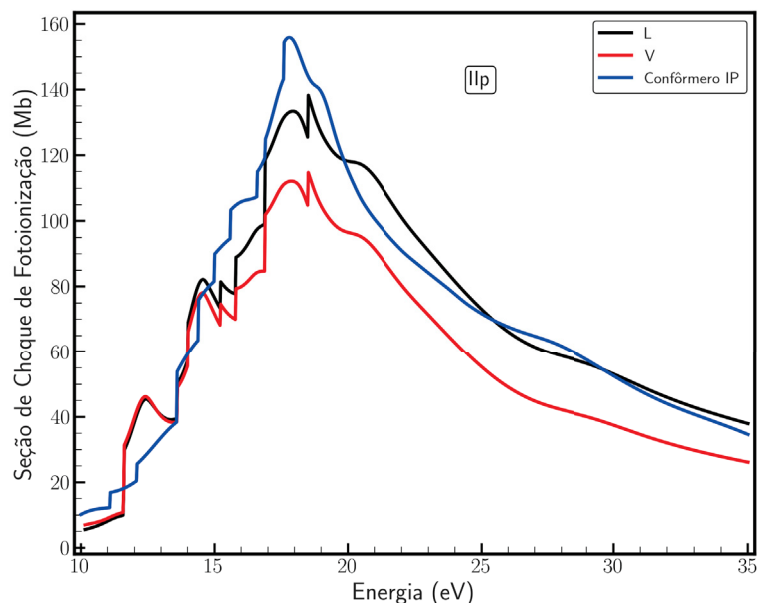


Figura 5.9: Seções de choque de fotoionização: SEP-L (curva preta), SEP-V (curva vermelha) para o confômero Iip da molécula de glicina e a seção de choque de fotoionização SEP-L para o confômero Ip (curva azul).

Tabela 5.9: Contribuição de cada orbital molecular do confômero Iip da glicina para a seção de choque para a energia de 18,5 eV (pico) para os 10 orbitais de valência.

Orbital	Seção de Choque (Mb)	Contribuição
$16a'$	19,13	13,83%
$4a''$	7,91	5,72%
$15a'$	9,02	6,52%
$14a'$	13,73	9,93%
$3a''$	11,26	8,14%
$13a'$	21,42	15,49%
$2a''$	11,93	8,63%
$12a'$	22,27	16,11%
$11a'$	8,13	5,88%
$1a''$	13,45	9,73%

5.3.2.2 Parâmetro de Assimetria

Nos gráficos da figura 5.10 são apresentados os parâmetros de assimetria β na aproximação de comprimento (L) e de velocidade (V) de dipolo para os dez orbitais de valência junto com as representações dos orbitais moleculares.

Novamente foi visualizado o comportamento de um rápido aumento, até atingir o platô, para os orbitais moleculares que apresentam um caráter π como, por exemplo, os orbitais de simetria a'' e que o parâmetro de assimetria não tem uma forma bem definida e apresenta oscilações para os orbitais moleculares que apresentam um caráter σ , ver orbitais de simetria a' . Também foi analisado a presença de um mínimo no β na energia onde aparece uma estrutura de ressonância na seção de choque de um dado orbital. Para observar isso mais claramente, pode-se comparar a curva em vermelho (seção de choque) com a curva em azul (parâmetro de assimetria) do orbital $15a'$, no gráfico da 5.11. Pode-se ver que o β apresenta 2 mínimos em torno de 12,1 e 21,2, enquanto a seção de choque apresenta padrões de ressonância em torno dos mesmos valores de energia.

5.3.3 Confômero IIIp

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos para a seção de choque de fotoionização e para o parâmetro de assimetria do confômero IIIp. Todos os resultados apresentados incluem o efeito de polarização. A configuração eletrônica do confômero é dada por:

$$[(1a')^2(2a')^2(3a')^2(4a')^2(5a')^2(6a')^2(7a')^2(8a')^2(9a')^2(10a')^2] \\ (11a')^2(12a')^2(1a'')^2(2a'')^2(13a')^2(14a')^2(3a'')^2(4a'')^2(15a')^2(16a')^2, \quad (5.7)$$

onde os 10 orbitais considerados neste trabalho são os de valência, representados pela cor azul na equação 5.7. Os potenciais de ionização foram calculados no nível EOMIP-CCSD/aug-cc-pVTZ e as polarizabilidade no nível TDDFT(UB3LYP)/aug-cc-pVTZ e os valores de ambos são apresentados na tabela 5.10.

Tabela 5.10: Potenciais de ionização, em eV, e polarizabilidade, em u.a., para os dez orbitais mais externos do confômero IIIp da glicina. Os valores de IP foram obtidos no nível EOMIP-CCSD/aug-cc-VTZ e a polarizabilidade no nível B3LYP/aug-cc-pVTZ.

Orbital	IP (eV)	α (u.a.)	Orbital	IP (eV)	α (u.a.)
$16a'$	9,791	57,439	$13a'$	15,024	46,563
$15a'$	11,912	48,570	$2a''$	15,447	40,426
$4a''$	12,560	46,640	$1a''$	15,910	59,568
$3a''$	13,973	46,855	$12a'$	15,920	57,076
$14a'$	14,726	50,682	$11a'$	17,290	36,328

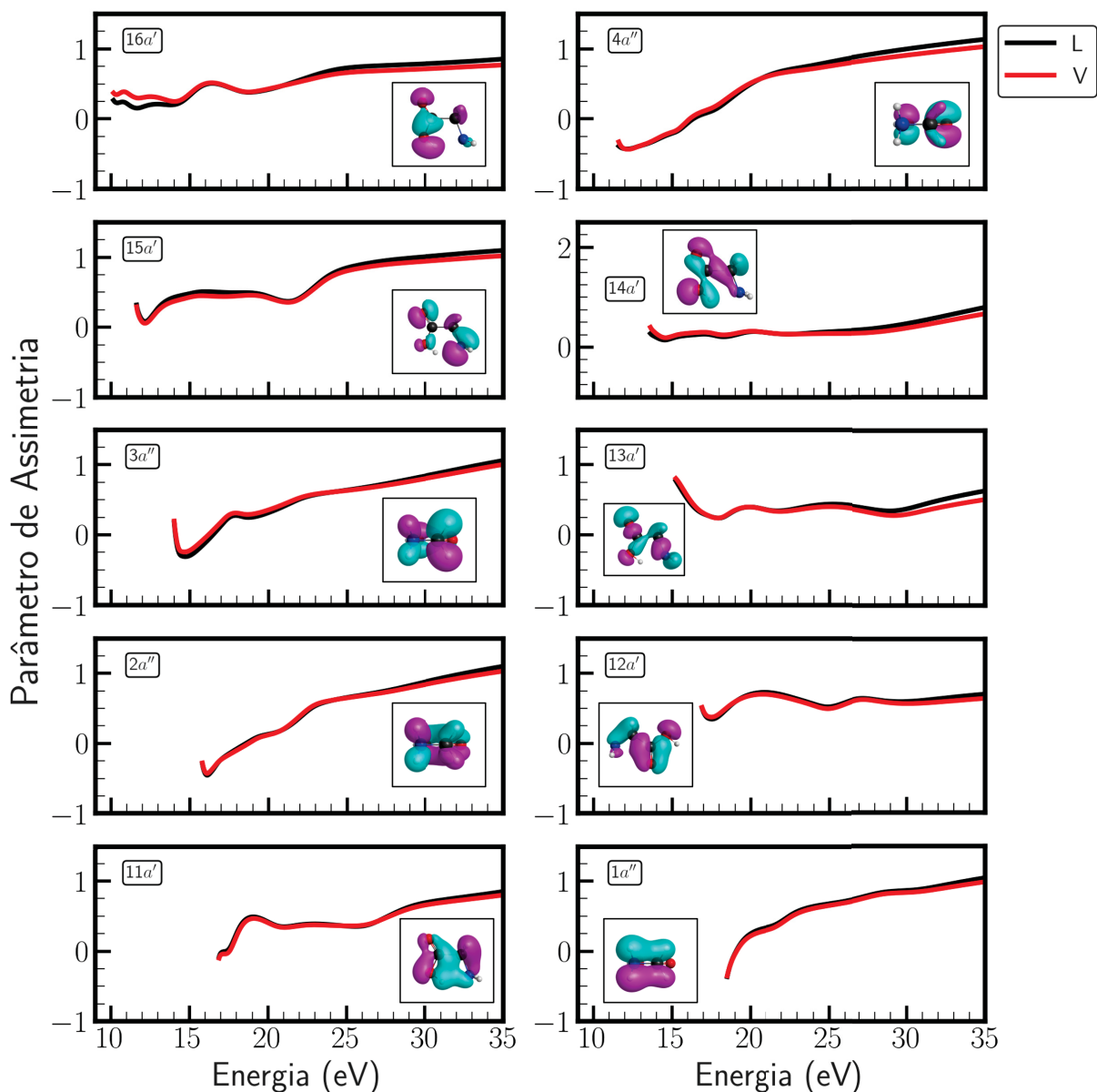


Figura 5.10: Parâmetro de assimetria β associado com a aproximação SEP-L e SEP-V para o conformero IIp da glicina. As figuras dos orbitais moleculares são obtidas com o auxílio do software MacMolPlt [12].

5.3.3.1 Seção de Choque de Fotoionização

Nos gráficos da figura 5.12 são apresentados as seções de choque parciais e a seção de choque de fotoionização para os dez orbitais de valência do conformero IIIp (ver figura 5.2d) na aproximação SEP-L. Para o estado fundamental do íon (orbital $16a'$), o gráfico da SCFI apresenta três estruturas de ressonância em torno de 10,8, 13,7 e 18,2 eV. Pode-se ver que as transições responsáveis por esse padrão são as transições $\varphi a' \rightarrow ka'$, enquanto as transições $\varphi a' \rightarrow ka''$ tem uma magnitude muito baixa e se mantém praticamente constante na energia. Esse comportamento é verificado para todos os orbitais moleculares de simetria a' . Já para os orbitais com simetria a'' , as duas transições permitidas por

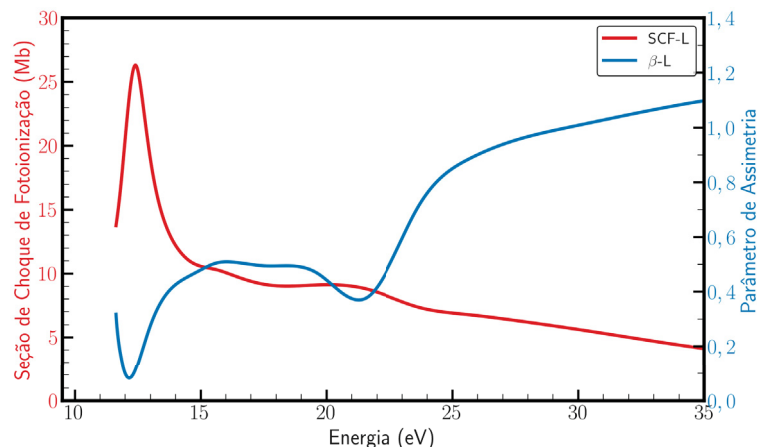


Figura 5.11: Comparação entre as curvas da seção de choque de fotoionização (curva vermelha) e do parâmetro de assimetria (curva azul) em função da energia, ambas para a aproximação SEP-L para o orbital $15a'$ do confôrmero IIp da glicina.

dipolo contribuem de forma equitativa.

A soma das seções de choque de fotoionização de todos os 10 orbitais de valência é mostrado na figura 5.13 na aproximação de comprimento (L) e velocidade (V) de dipolo e a SCFI para o confôrmero Ip. Pode-se ver que há uma boa concordância qualitativa e quantitativa para as duas aproximações nas energias mais baixas e uma boa concordância qualitativa para energias mais altas, mas a seção de choque para SEP-V são menores que a SEP-L por cerca de 13,8%.

Também é possível observar que na região entre 16 e 20 eV existem dois picos, o primeiro com magnitude de 130,66 Mb, em 16,07 eV e o segundo com magnitude de 144,21 Mb em 18,2 eV para a aproximação SEP-L. Na tabela 5.11 são apresentados as contribuições de cada orbital para a seção de choque de fotoionização final para o confôrmero IIIp, na aproximação de dipolo de comprimento, onde é possível ver que os orbitais que mais contribuíram para o pico na energia de 18,2 eV foram o $13a'$, $12a'$, $16a'$ e $14a'$. Comparando a seção de choque deste confôrmero com o confôrmero Ip pode-se notar que a principal diferença é a presença de um segundo pico em torno de 16,07 eV.

5.3.3.2 Parâmetro de Assimetria

Na Figura 5.14, são apresentados os gráficos para o parâmetro de assimetria β na aproximação SEP-L e SEP-V de dipolo para os 10 orbitais de valência do conformero IIIp considerados neste trabalho. Para os orbitais $4a''$, $3a''$, $2a''$ e $1a''$, observa-se o padrão nas curvas de β , caracterizado por um aumento rápido até atingir o platô, típico de orbitais do tipo π . Além disso, as curvas do parâmetro de assimetria exibem mínimos nas regiões de energia onde a seção de choque apresenta um padrão de ressonância.

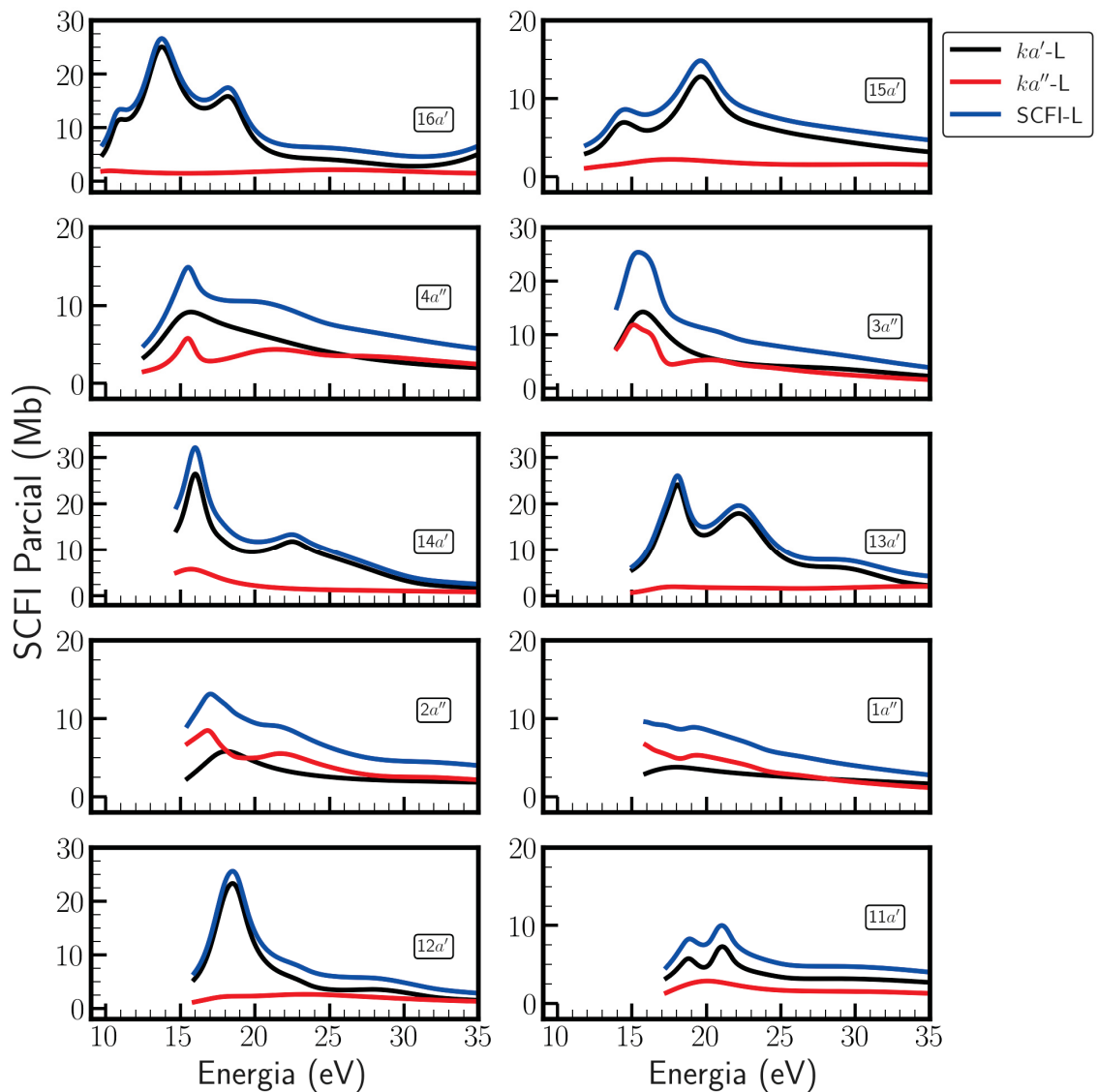


Figura 5.12: Seção de choque parcial e seção de choque total, para os 10 orbitais de valência do confôrmero IIIp, na aproximação SEP-L.

5.3.4 Confôrmero II_n

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos para a seção de choque de fotoionização e para o parâmetro de assimetria do confôrmero II_n. Todos os resultados apresentados incluem o efeito de polarização. A configuração eletrônica do confôrmero é dada por:

$$\begin{aligned}
 & [(1a)^2(2a)^2(3a)^2(4a)^2(5a)^2(6a)^2(7a)^2(8a)^2(9a)^2(10a)^2] \\
 & (11a)^2(12a)^2(13a)^2(14a)^2(15a)^2(16a)^2(17a)^2(18a)^2(19a)^2(20a)^2, \quad (5.8)
 \end{aligned}$$

onde os 10 orbitais considerados neste trabalho são os de valência, representados pela cor azul na equação 5.8. Os valores dos potenciais de ionização, calculados no nível EOMIP-

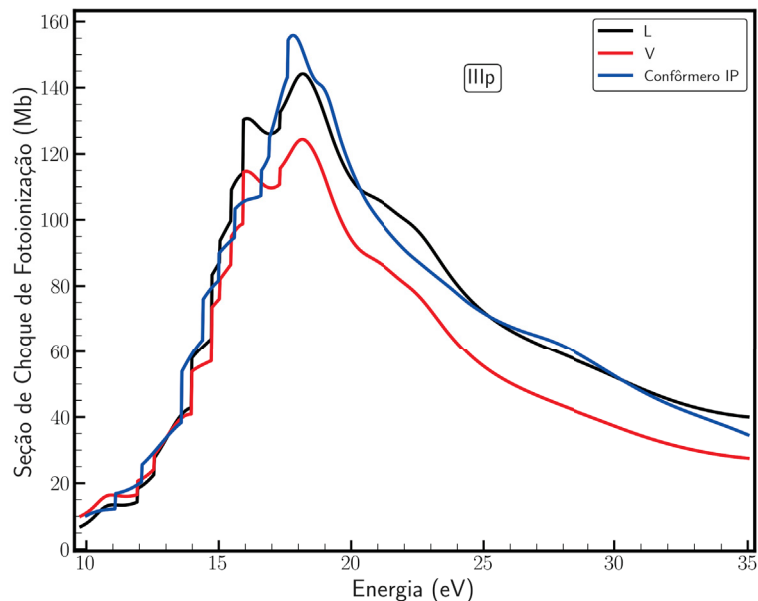


Figura 5.13: Seções de choque de fotoionização na aproximação de comprimento de dipolo (L , curva preta), na aproximação de velocidade de dipolo (V , curva vermelha) para o confômero IIIp da molécula de glicina e a seção de choque de fotoionização na aproximação de comprimento de dipolo (L) para o confômero Ip (curva azul).

Tabela 5.11: Contribuição de cada orbital molecular do confômero IIIp da glicina para a seção de choque na aproximação SEP-L para a energia de 18,2 eV para os 10 orbitais de valência.

Orbital	Seção de Choque (Mb)	Contribuição
16a'	17,48	12,12%
15a'	10,61	7,36%
4a''	11,21	7,77%
3a''	12,77	8,86%
14a'	14,68	10,18%
13a'	25,82	17,90%
2a''	11,54	8,00%
1a''	8,64	5,99%
11a'	24,67	17,11%
12a'	6,79	4,71%

CCSD/aug-cc-pVTZ, e de polarizabilidade, calculados no nível TDDFT(UB3LYP)/aug-cc-pVTZ, são apresentados na tabela 5.12.

Como este confômero possui uma simetria C_1 , uma simetria distinta dos confômeros “p” apresentados anteriormente, foi realizado um novo teste de convergência. Os dados se encontram no apêndice B, e os parâmetros escolhidos para realizar os cálculos foram $L_{\text{Max}} = 20$, $L_{\text{MaxA}} = 15$, $L_{\text{MaxK}} = 08$ e $R_{\text{Max}} = 15$. Todos os resultados apresentados incluem o efeito de polarização.

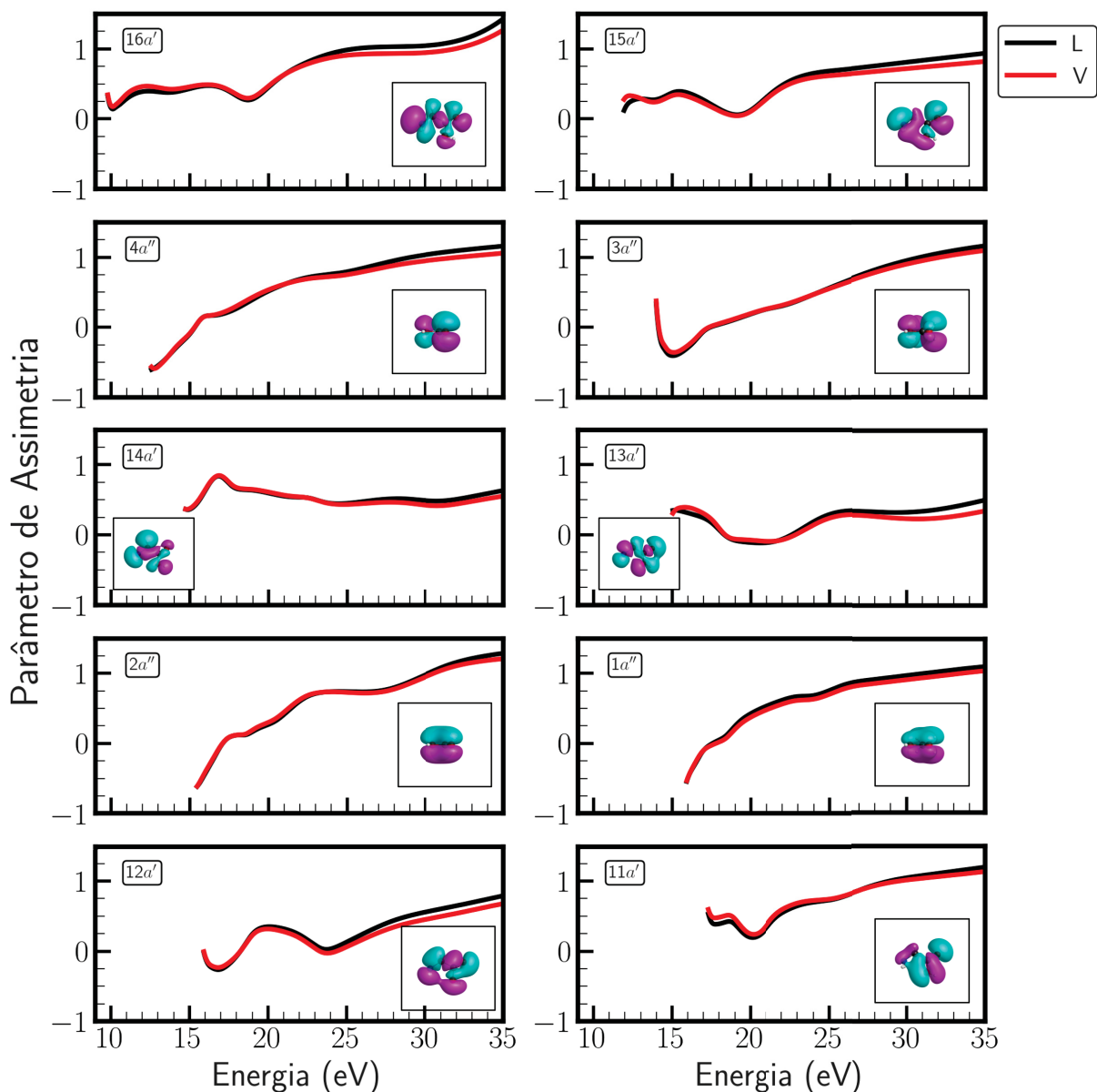


Figura 5.14: Parâmetro de assimetria β associado com a aproximação de comprimento de dipolo (L) e de velocidade de dipolo (V) para o conformero IIIp da glicina. As figuras dos orbitais moleculares são obtidas com o auxílio do software MacMolPlt [12].

Tabela 5.12: Potenciais de ionização, em eV, e polarizabilidade, em u.a., para os dez orbitais mais externos do conformero IIa da glicina. Os valores de IP foram obtidos no nível EOMIP-CCSD/aug-cc-VTZ e a polarizabilidade no nível B3LYP/aug-cc-pVTZ.

Orbital	IP (eV)	α (u.a.)	Orbital	IP (eV)	α (u.a.)
20a	10,119	55,810	15a	15,367	54,843
19a	11,366	42,271	14a	15,830	39,346
18a	11,824	53,325	13a	16,761	41,664
17a	13,721	77,719	12a	17,798	42,104
16a	13,984	18,863	11a	18,469	39,470

5.3.4.1 Seção de Choque de Fotoionização

Nos gráficos da figura 5.15 são apresentados os resultados para as seções de choque de fotoionização na aproximação SEP-L e SEP-V para os 10 orbitais de valência do confôrmero II n da molécula de glicina. É possível observar que essas duas aproximações do operador de dipolo concordam, em geral, de forma qualitativa e quantitativa, e que a aproximação SEP-V apresenta magnitudes menores para a seção de choque. Também é possível observar que a forma do operador de dipolo não altera a posição do pico de ressonância.

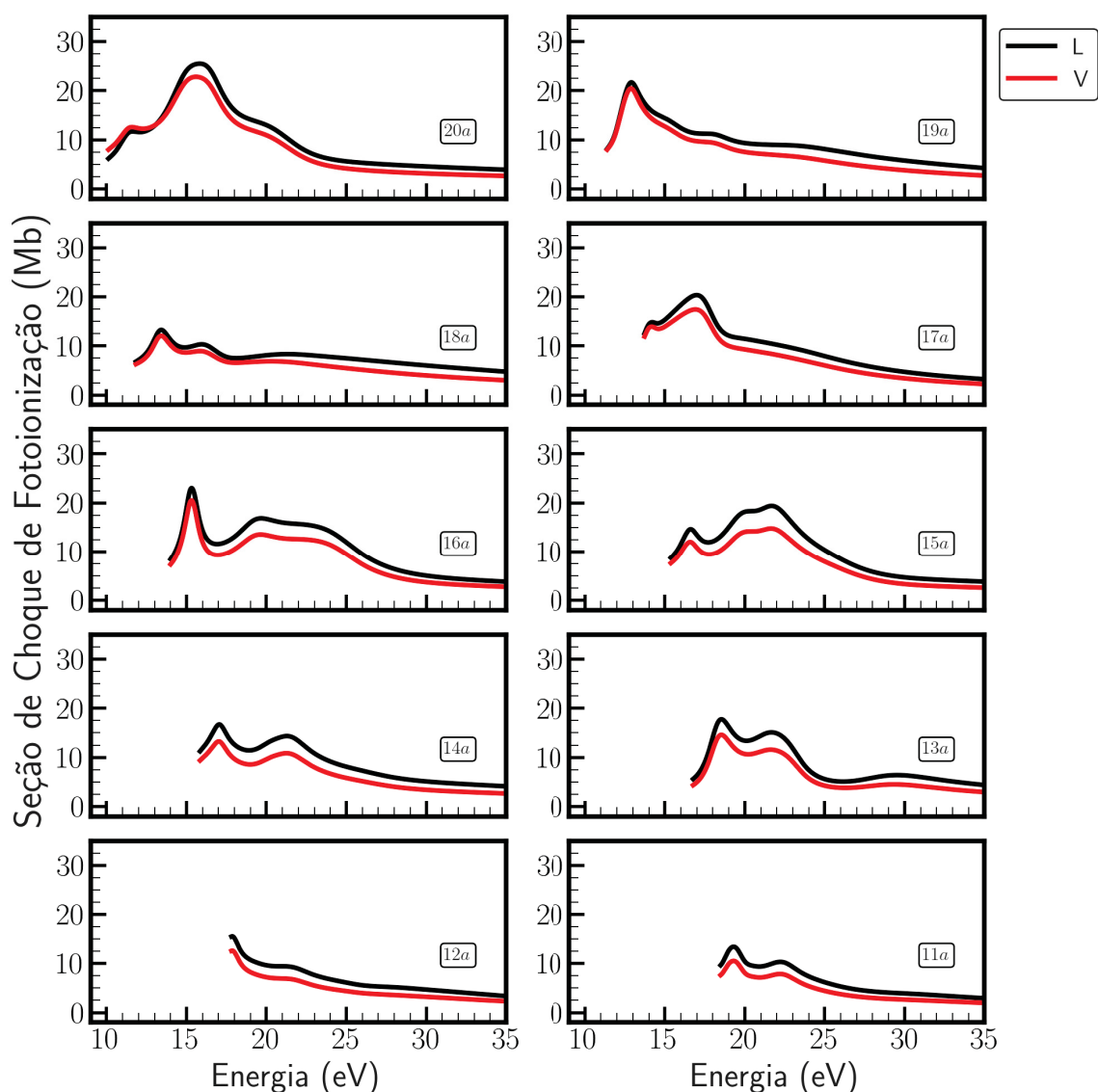


Figura 5.15: Seção de choque de fotoionização associadas a aproximação SEP-L em preto, SEP-V (V) em vermelho para o confôrmero II n .

Na figura 5.16 é apresentado a soma das seções de choque dos 10 orbitais de valência para o confôrmero II n , na aproximação de comprimento de dipolo (L) e de velocidade de dipolo (V), representadas pelas curvas preta e vermelha, respectivamente. Também

é mostrada a curva da seção de choque de fotoionização (SCFI) do conformero Ip, na aproximação SEP-L. Observa-se que a seção de choque cresce até atingir o seu máximo de 126,47 Mb em 19,2 eV para a aproximação L e de 101,99 Mb em 18,5 eV para a aproximação V.

Ainda na figura 5.16, comparando com a SCFI do conformero Ip, nota-se que a região do máximo possui uma banda de energia mais larga, abrangendo de 15,4 a 21,9 eV. É relevante ressaltar que as diferenças observadas na forma e amplitude das seções de choque entre os conformeros Ip e IIn podem ser atribuídas à diferença na simetria molecular (Ip possui simetria C_s , enquanto IIn possui simetria C_1) e aos distintos valores de dipolo elétrico ($\mu_{Ip} = 1,26$ D e $\mu_{IIn} = 5,66$ D) entre esses conformeros.

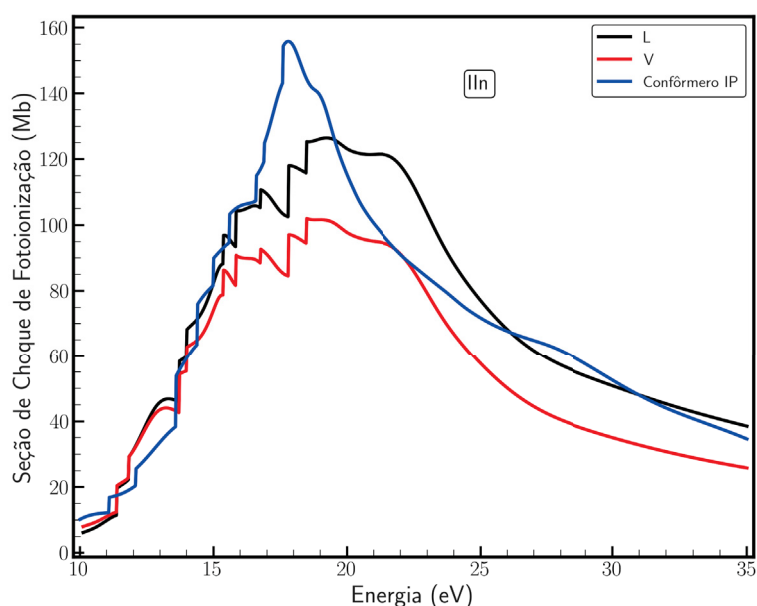


Figura 5.16: Seções de choque de fotoionização na aproximação SEP-L (curva preta), na aproximação SEP-V (curva vermelha) para o conformero IIn da molécula de glicina e a seção de choque de fotoionização na aproximação SEP-L para o conformero Ip (curva azul).

Na tabela 5.13 é possível verificar a contribuição de cada orbital para a seção de choque de fotoionização final na energia de 18,5 eV para a aproximação de comprimento de dipolo (L). Constata-se que os orbitais que mais contribuíram foram: 16a, 15a, 13a, 20a e 11a. Também é possível ver que a contribuição dos orbitais para a seção de choque de ionização final é mais uniforme do que a dos conformeros “p”. Isso provavelmente se deve ao fato de que tanto a simetria dos orbitais de saída quanto a do contínuo são todas representadas por a, o que implica em uma probabilidade mais uniforme nas transições.

Tabela 5.13: Contribuição de cada orbital molecular do confôrmero II_n da glicina para a seção de choque na aproximação de dipolo de comprimento (L) para a energia de 18,5 eV para os 10 orbitais de valência.

Orbital	Seção de Choque (Mb)	Contribuição
20a	13,89	10,98%
19a	9,88	7,81%
18a	7,81	6,18%
17a	11,86	9,38%
16a	16,52	13,06%
15a	16,03	12,68%
14a	11,57	9,14%
13a	15,14	11,97%
12a	10,40	8,22%
11a	13,39	10,58%

5.3.4.2 Parâmetro de Assimetria

Na figura 5.17 são apresentados os parâmetros de assimetria (β) na aproximação SEP-L e SEP-V para os dez orbitais de valência do confôrmero II_n junto com as respectivas representações gráficas dos orbitais moleculares. Para este confôrmero o único orbital molecular que apresenta um caráter do tipo π é o orbital 12a e pode-se ver que o β apresenta aquela característica de um rápido aumento até atingir o platô. Para os outros orbitais, de caráter σ , as curvas do parâmetro de assimetria não tem uma forma bem definida. Em função dos átomos pesados não estarem no mesmo plano, existe uma dificuldade maior de se observar o caráter π mais claramente. Por isso, apesar de alguns orbitais apresentarem esse caráter, o comportamento do beta fica mascarado, provavelmente devido a alguns orbitais atômicos não estarem no mesmo plano.

5.3.5 Confôrmero III_n e IV_n

Nesta seção serão apresentados os resultados para a seção de choque de fotoionização para o confôrmero III_n e IV_n da molécula de glicina. Foram utilizados para os cálculos os 10 orbitais de valência de cada confôrmero, onde os potenciais de ionização e polarizabilidades para o confôrmero III_n são encontrados na tabela 5.14 e para o IV_n na tabela 5.15. Os potenciais de ionização foram obtidos no nível EOMIP-CCSD/aug-cc-pVTZ e as polarizabilidade foram obtidas no nível TDDFT(UB3LYP)/aug-cc-pVTZ. Todos os resultados apresentados incluem efeito de polarização (SEP).

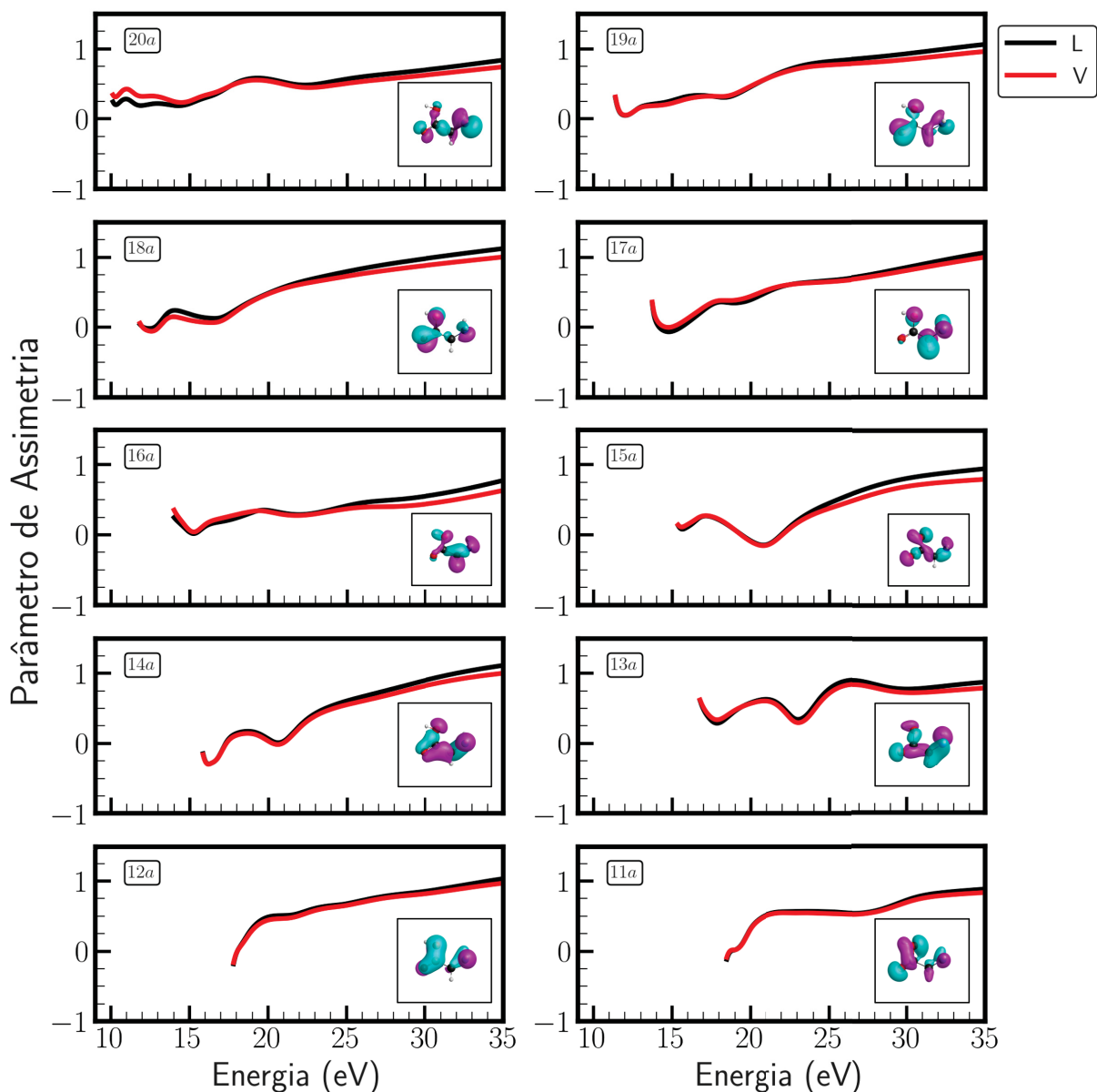


Figura 5.17: Parâmetro de assimetria β associado com a aproximação de comprimento de dipolo (L) e de velocidade de dipolo (V) para o conformero III da glicina. As figuras dos orbitais moleculares são obtidas com o auxílio do software MacMolPlt [12].

Tabela 5.14: Potenciais de ionização, em eV, e polarizabilidade, em u.a., para os dez orbitais mais externos do conformero III da glicina. Os valores de IP foram obtidos no nível EOMIP-CCSD/aug-cc-VTZ e a polarizabilidade no nível B3LYP/aug-cc-pVTZ.

Orbital	IP (eV)	α (u.a.)	Orbital	IP (eV)	α (u.a.)
20a	9,853	57,214	15a	14,862	44,293
19a	11,639	51,739	14a	15,971	45,886
18a	12,228	41,829	13a	17,085	56,914
17a	13,857	49,532	12a	17,143	54,692
16a	14,553	50,884	11a	17,873	60,617

Tabela 5.15: Potenciais de ionização, em eV, e polarizabilidade, em u.a., para os dez orbitais mais externos do confôrmere IVn da glicina. Os valores de IP foram obtidos no nível EOMIP-CCSD/aug-cc-VTZ e a polarizabilidade no nível B3LYP/aug-cc-pVTZ.

Orbital	IP (eV)	α (u.a.)	Orbital	IP (eV)	α (u.a.)
20a	9,986	62,653	15a	15,114	46,431
19a	11,018	59,017	14a	15,722	49,290
18a	12,248	35,694	13a	16,950	83,837
17a	14,076	43,943	12a	17,185	43,930
16a	14,511	41,730	11a	18,074	45,260

5.3.5.1 Seção de Choque de Fotoionização

Na figura 5.18 é apresentado a soma das seções de choque dos 10 orbitais de valência para o confôrmere IIIIn na aproximação SEP-L e SEP-V, curva preta e vermelha, respectivamente. Também é mostrado a curva da SCFI do confôrmere Ip, na aproximação SEP-L. Pode-se ver que a seção de choque apresentada cresce até atingir o seu máximo de 135,54 Mb em 18,8 eV para a aproximação SEP-L e de 110,59 Mb em 18,7 eV para a aproximação SEP-V. Assim como o confôrmere IIn, este também apresenta uma banda de energia mais alargada na região do máximo da seção de choque, diferente do confôrmere Ip, que apresenta um pico mais estreito em torno de 17,8 eV.

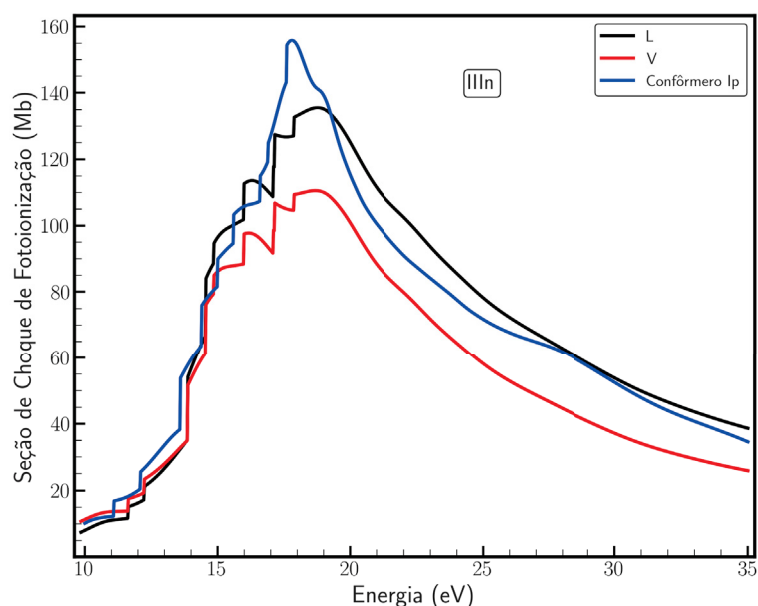


Figura 5.18: Seções de choque de fotoionização na aproximação SEP-L (curva preta), na aproximação SEP-V (curva vermelha) para o confôrmere IIIIn da molécula de glicina e a seção de choque de fotoionização na aproximação SEP-L para o confôrmere Ip (curva azul).

Na figura 5.19 é apresentado a soma das seções de choque dos 10 orbitais de valência para o confôrmere IVn nas aproximações SEP-L (curva preta), SEP-V (curva vermelha) e a

SCFI do confôrmero Ip na aproximação SEP-L (curva azul.) Novamente o comportamento da seção de choque é crescente até atingir o máximo de 155,71 Mb em 17,9 eV, para a aproximação SEP-L e de 133,79 Mb em 17,7 eV para a aproximação SEP-V. Pode se ver que para esse confôrmero há uma discrepância qualitativa e quantitativa para energias acima de 18 eV em relação ao conformero Ip.

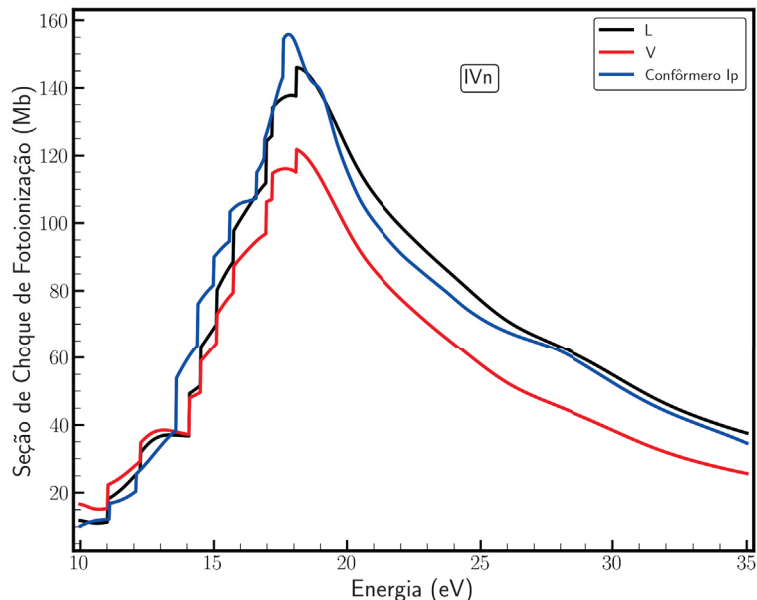


Figura 5.19: Seções de choque de fotoionização na aproximação SEP-L (curva preta), na aproximação SEP-V (curva vermelha) para o confôrmero IVn da molécula de glicina e a seção de choque de fotoionização na aproximação SEP-L para o confôrmero Ip (curva azul).

5.3.6 Mistura Térmica da Glicina

Nesta etapa do trabalho, o objetivo é mostrar se para a fotoionização é necessário calcular a seção de choque média na mistura térmica, como foi feito para elétrons. No caso de espalhamento de elétrons por moléculas, as seções de cada confôrmero são bastante afetadas pelo dipolo de cada confôrmero e a seção de choque média é bem diferente do confôrmero mais estável Ip, ver figura 5.21.

Nesta seção serão apresentados os resultados para a mistura térmica da Glicina. Para isso foi calculado a média da seção de choque dos 6 confôrmeros estudados neste trabalho usando três conjuntos de populações, duas teóricas e uma experimental. O primeiro conjunto teórico (Mistura Térmica 1) foi obtido utilizando as energias livres de Gibbs (ΔG_0) obtidos por Ke *et. al.* [14] na temperatura de T=298 K. O segundo conjunto teórico (Mistura Térmica 2) foi obtido a partir dos ΔG_0 calculadas por Neville *et. al.* [63] na temperatura de T=438K e o conjunto experimental (Mistura Térmica 3) foi obtido por Stepanian *et. al.* [64] na temperatura de T=443K. Os dados desses conjuntos estão na

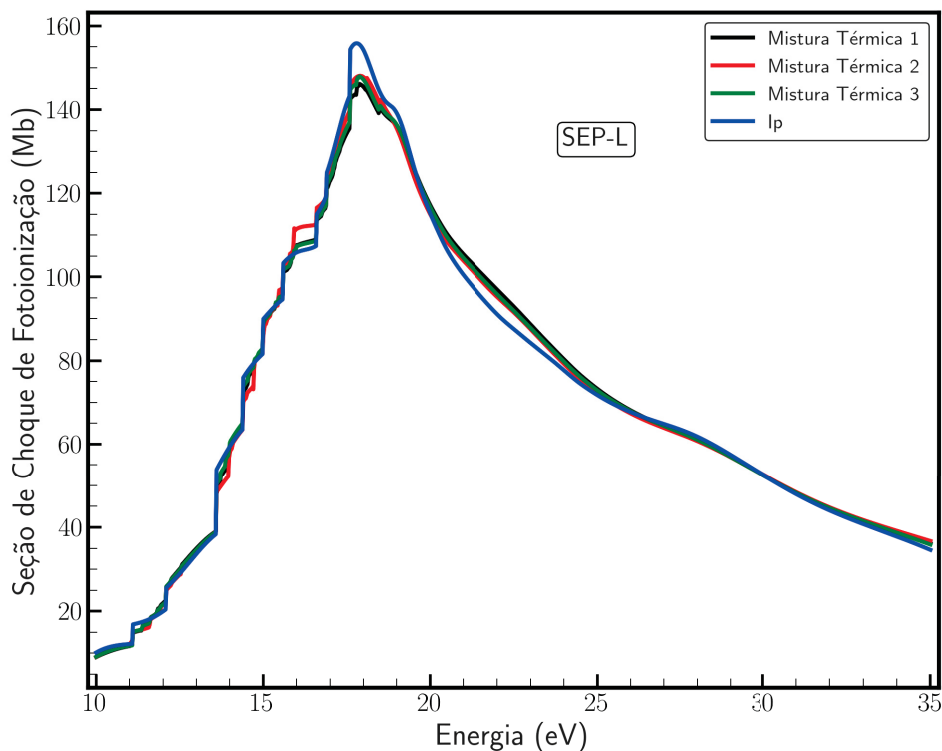


Figura 5.20: Seção de choque de fotoionização para a mistura térmica calculada com os três conjuntos de populações (curvas preta, vermelha e verde) e a seção de choque de fotoionização para o conformero I_p da glicina (curva azul), todos na aproximação SEP-L.

tabela 5.2 e a maneira que as seções de choque de fotoionização foram obtidas para estas três populações estão na seção 5.2.1. Estes valores de população são os mesmos utilizados no estudo do espalhamento de elétrons por uma mistura térmica [62].

No gráfico da Figura 5.20, são apresentadas as seções de choque para a mistura térmica 1 (curva preta), mistura térmica 2 (curva vermelha), mistura térmica 3 (curva verde) e para o conformero I_p (curva azul), todos na aproximação SEP-L. Apesar de o conformero I_{Vn} apresentar um comportamento discrepante em relação ao conformero I_p , sua população é, no máximo, de 7%. Assim, sua contribuição para a média não é significativa, e nota-se que as curvas concordam de forma qualitativa e quantitativa.

As curvas para as médias apresentam um máximo em torno de 147,99 Mb na energia de 17,9 eV. O máximo da seção de choque da mistura térmica 1 teve uma alteração de 5,86% em relação ao conformero I_p , enquanto a posição da energia desse máximo teve uma alteração de 0,42%. Na Tabela 5.16, encontram-se os valores dessas variações para as outras misturas. Portanto, nota-se que a seção de choque das misturas e do conformero I_p concordam muito bem, em geral.

Diferentemente do caso do espalhamento de elétrons por moléculas neutras, onde a seção de choque de cada conformero se diferenciava pelo valor do dipolo, como pode ser visto na figura 5.21, no caso da fotoionização, a interação coulombiana é dominante,

Tabela 5.16: Variação na magnitude máxima da seção de choque e da posição em energia do máximo das misturas em relação ao conformero I_p .

	Variação na SCFI (%)	Variação na energia (%)
Mistura térmica 1	5,86%	0,42%
Mistura térmica 2	4,20%	0,56%
Mistura térmica 3	5,07%	0,42%

e a interação devido ao dipolo não mostra uma diferença muito significativa na seção de choque. Assim, para a fotoionização, calcular a seção de choque do conformero I_p é suficiente para descrever a interação do fóton com um vapor de glicina.

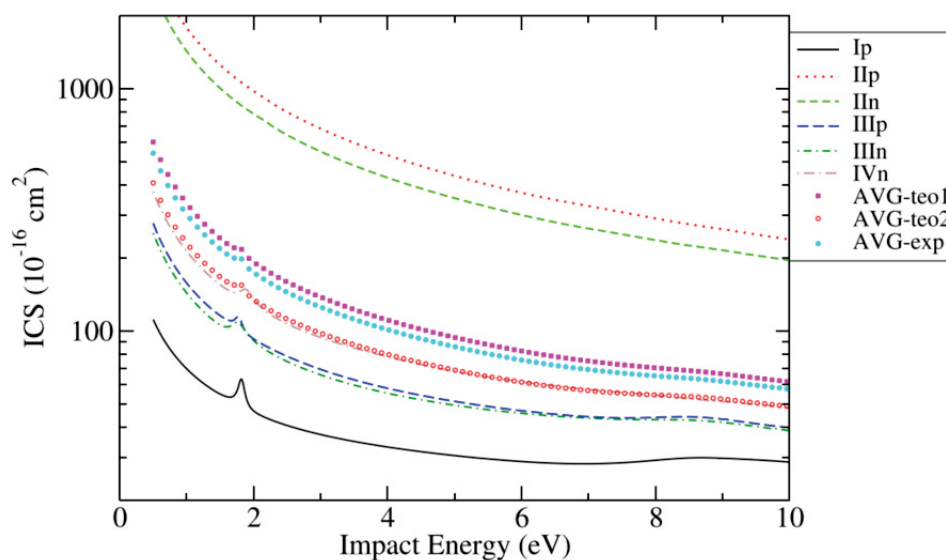


Figura 5.21: Seção de Choque Integral para o espalhamento de elétrons para os conformeros da glicina, juntamente com a comparação para as misturas térmicas. Onde AVG-teo1: Mistura 1, AVG-teo2: Mistura 2 e AVG-teo3: Mistura 3. Gráfico retirado de [62].

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

Neste trabalho foram apresentados os estudos da fotoionização das moléculas de benzeno (C_6H_6) e com os confôrmeros de glicina ($C_2H_5NO_2$), onde também foi realizado um estudo da mistura térmica desses confôrmeros. Para isto foram obtidas as seções de choque de fotoionização integrais e parciais e o parâmetro de assimetria na faixa de energia de 10 a 35 eV, utilizando o Método Variacional de Schwinger com os aproximantes de Padé para calcular os estados do contínuo e as propriedades de interesse.

Para a molécula de benzeno foram considerados os oito orbitais mais externos ($1e_{1g}$, $3e_{2g}$, $1a_{2u}$, $3e_{1u}$, $1b_{2u}$, $2b_{1u}$, $3a_{1g}$ e $2e_{2g}$) para realizar os cálculos. A função de onda molecular foi calculada na aproximação Hartree-Fock com o conjunto de base cc-pVTZ.

Os resultados obtidos revelaram que, apesar de o benzeno ser uma das moléculas aromáticas mais estudadas e frequentemente considerada como um padrão de referência, para a fotoionização, ainda existem desafios a serem superados. No aspecto experimental, foram observadas algumas inconsistências significativas nas medições do parâmetro de assimetria em comparação com os resultados teóricos, embora haja uma concordância qualitativa satisfatória entre as diferentes medidas experimentais entre si. Em relação aos cálculos teóricos, os resultados obtidos apresentaram uma boa concordância qualitativa e quantitativa com o método MS-X α para o parâmetro de assimetria. Para as seções de choque integrais, os resultados obtidos mostraram uma concordância qualitativa melhor com o método MS-X α e LDKL, enquanto o método ST também forneceu contribuições razoáveis com os resultados obtidos neste estudo.

A análise dos resultados permitiu identificar a origem dos mínimos observados no parâmetro de assimetria, associando-os a estados finais específicos do contínuo. Enquanto as seções de choque na forma V apresentaram uma melhor concordância quantitativa com os dados experimentais para energias acima de 24 eV, as seções de choque na forma L mostraram uma concordância qualitativa satisfatória em todo o intervalo de energia.

Em suma, este estudo evidenciou a importância de considerar os efeitos de muitos corpos, como os efeitos da correlação eletrônica, os efeitos de vibração e a descrição de multicanais, a fim de obter resultados mais precisos e coerentes com os dados experimentais. No entanto, a inclusão destes efeitos, desconsiderando a polarização, não foi objetivo deste trabalho. O Método Variacional de Schwinger combinado com aproximantes de Padé demonstrou ser uma abordagem promissora para investigar as propriedades de fotoionização do benzeno, mas desafios adicionais precisam ser abordados para aprimorar a compreensão física e a concordância quantitativa com os resultados experimentais.

Para a molécula de glicina, foram estudados os seis confôrmeros de mais baixa energia (Ip, IIp, IIIp, IIIIn e IVn) e foram considerados os 10 orbitais mais externos de cada confôrmero na obtenção da seção de choque de fotoionização e parâmetros de assimetria. A função de onda molecular de todos os confôrmeros foram obtidas no nível HF/6311G*. O estudo foi realizado separadamente para cada confôrmero e então a mistura térmica dos confôrmeros foi determinada utilizando três conjuntos de populações de Boltzmann calculadas com a energia livre de Gibbs.

Em geral, observou-se que as aproximações de comprimento de dipolo (L) e de velocidade de dipolo (V) concordam muito bem de forma qualitativa e quantitativa, sendo que as seções de choque com a aproximação V são menores que as obtidas com a aproximação L. Também foi observado que a forma do operador de dipolo não muda a posição do pico de ressonância nas seções de choque calculadas com o mesmo nível de polarização.

Para o confôrmero Ip, os estudos também foram realizados sem a inclusão do efeito de polarização. Comparando as seções de choque SE e SEP foi possível observar que os picos de ressonância foram deslocados para energias mais baixas, em cerca de 1,7 eV, quando o efeito de polarização é considerado. Isso ocorre porque a nuvem eletrônica molecular responde ao campo elétrico do elétron, estabilizando o íon remanescente. Porém, quando o elétron se move para longe, as interações de Coulomb são mais importantes que o efeito de polarização, de forma que se espera que a inclusão desse efeito afeta mais as seções de choque dos orbitais mais externos comparativamente aos orbitais mais internos. Porém, há a necessidade de dados experimentais para a verificação desse fato.

Para os confôrmeros da glicina que pertencem ao grupo pontual C_s (Ip, IIp e IIIp) observou-se que a transição permitida por dipolo que mais contribui para o pico da seção de choque de fotoionização somada é a transição $\varphi a' \rightarrow ka'$, enquanto a transição $\varphi a' \rightarrow ka''$ tem magnitude relativa muito menor, e se mantém praticamente constante com a energia. Já os orbitais com simetria a'' , as transições $\varphi a'' \rightarrow ka'$, ka'' contribuem de forma equitativa para a seção de choque de fotoionização. Para os confôrmeros pertencentes ao grupo pontual C_1 (IIIn, IIIIn e IVn), observou-se que a contribuição dos orbitais deu-se de forma mais uniforme, uma vez que todos os orbitais (de saída e do contínuo) tem a mesma representação “a” levando a uma probabilidade uniforme nas transições.

Nos estudos do parâmetro de assimetria (β) observou-se que este parâmetro é menos sensível à aproximação do operador de dipolo (L ou V) do que a seção de choque de fotoionização. Também observou-se que, quando o β tem um comportamento de um aumento rápido a partir do limiar até atingir um platô, em geral, o orbital molecular apresenta um caráter π e em geral isso é observado para os orbitais de simetria a'' . Porém, quando o β não possui uma forma bem definida e apresenta oscilações, o orbital molecular apresenta um caráter σ . Outra observação importante constatada em relação ao parâmetro de assimetria, foi a correlação entre o mínimo no β e o máximo (ressonância) na seção de choque. Interpreta-se que, fisicamente, a ressonância leva a uma distribuição angular mais isotrópica e isso explica o mínimo no beta.

Para o estudo da mistura térmica da glicina observou-se que no caso da fotoionização calcular a seção de choque do confômero Ip (mais estável) já é suficiente para descrever a interação do fóton com o vapor de glicina. Isso ocorre porque, na fotoionização, a interação coulombiana é dominante e a interação devido ao dipolo não afeta significativamente a seção de choque, diferente do caso de espalhamento de elétrons por uma molécula neutra, onde o valor do dipolo de cada confômero alterava significativamente a seção de choque, resultando numa seção de choque para a mistura térmica diferente da encontrada para o confômero mais estável na fotoionização. Apesar dos confômeros II_n e IV_n apresentarem relativamente uma diferença maior na seção de choque em relação ao confômero Ip, suas populações são relativamente baixas, 12,6% e 3,21%, respectivamente.

CAPÍTULO 7

PERSPECTIVAS FUTURAS

Este trabalho mostrou que existem vários desafios no estudo da fotoionização de moléculas de interesse biológico. No caso do benzeno fica evidente que ainda existe a necessidade de uma melhor compreensão tanto do ponto de vista experimental quanto teórico. Do ponto de vista teórico existe a necessidade de aprimorar a descrição da função de onda, por meio da inclusão do efeito de correlação, quanto a descrição do processo em si, incluindo efeitos de muitos corpos, tais como, movimento vibracional, efeito multicanal etc. Embora neste caso, não temos uma perspectiva de implementar estes estudos no curto prazo.

Em relação ao estudo da Glicina, embora os confôrmeros II_n e IV_n apresentaram uma seção de choque razoavelmente diferente do confôrmero mais estável Ip, a seção de choque do vapor da glicina é bem descrita somente pelo confôrmero Ip. O estudo mostrou que para a fotoionização não é importante calcular a seção de choque da mistura, se comparada ao estudo do espalhamento de elétrons por moléculas neutras. Isto se deve a dois fatores, na fotoionização a interação de coulomb é dominante em relação à interação de dipolo. Outro fator que pode afetar a mistura é nos casos onde a seção de choque do confôrmero for razoavelmente diferente do confôrmero mais estável, a sua população tem que ser relativamente relevante. Provavelmente, para confirmar este resultado, deve ser feito um estudo da fotoionização para outro aminoácido com características semelhantes à glicina.

REFERÊNCIAS

- [1] *Life's Origin: The Beginnings of Biological Evolution*. University of California Press, 1 ed., 2002. (Citado na página 1.)
- [2] C. Chyba e C. Sagan, “Endogenous production, exogenous delivery and impact-shock synthesis of organic molecules: an inventory for the origins of life”, *Nature*, vol. 355, no. 6356, p. 125, 1992. (Citado na página 1.)
- [3] J. E. Elsila, D. P. Glavin e J. P. Dworkin, “Cometary glycine detected in samples returned by stardust”, *Meteoritics & Planetary Science*, vol. 44, p. 1323, 2009. (Citado nas páginas 1 e 4.)
- [4] J. K. Jorgensen, C. Favre, S. E. Bisschop, T. L. Bourke, E. F. van Dishoeck e M. Schmalzl, “Detection of the simplest sugar, glycolaldehyde, in a solar-type protostar with alma”, *The Astrophysical Journal*, vol. 757, p. L4, Aug. 2012. (Citado na página 1.)
- [5] M. Garozzo, L. L. Rosa, Z. Kanuchova, S. Ioppolo, G. A. Baratta, M. E. Palumbo e G. Strazzulla, “The influence of temperature on the synthesis of molecules on icy grain mantles in dense molecular clouds”, *Astronomy & Astrophysics*, vol. 528, p. A118, Mar. 2011. (Citado na página 2.)
- [6] R. F. Ferrante, M. H. Moore, M. M. Spiliotis e R. L. Hudson, “Formation of interstellar OCS: Radiation chemistry and IR spectra of precursor ices”, *The Astrophysical Journal*, vol. 684, p. 1210, Sept. 2008. (Citado na página 2.)
- [7] A. Occhiogrosso, A. Vasyunin, E. Herbst, S. Viti, M. D. Ward, S. D. Price e W. A. Brown, “Ethylene oxide and acetaldehyde in hot cores”, *Astronomy & Astrophysics*, vol. 564, p. A123, Apr. 2014. (Citado na página 2.)
- [8] M. Ikeda, M. Ohishi, A. Nummelin, J. E. Dickens, P. Bergman, A. Hjalmarsen e W. M. Irvine, “Survey observations of c-c₂h₄o and ch₃cho toward massive star-forming

- regions”, *The Astrophysical Journal*, vol. 560, p. 792, Oct. 2001. (Citado na página 2.)
- [9] B. Boudaïffa, P. Cloutier, D. Hunting, M. A. Huels e L. Sanche, “Resonant formation of dna strand breaks by low-energy (3 to 20 ev) electrons”, *Science*, vol. 287, p. 1658–1660, Mar. 2000. (Citado na página 2.)
- [10] J. Pedersen e K. V. Mikkelsen, “A benchmark study of aromaticity indexes for benzene, pyridine and the diazines – i. ground state aromaticity”, *RSC Adv.*, vol. 12, p. 2830, 2022. (Citado na página 3.)
- [11] B. Hajgató, M. S. Deleuze, D. J. Tozer e F. De Proft, “A benchmark theoretical study of the electron affinities of benzene and linear acenes”, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 129, no. 8, p. 084308, 2008. (Citado na página 3.)
- [12] B. M. Bode e M. S. Gordon, “Macmolplt: a graphical user interface for GAMESS”, *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, vol. 16, p. 133, June 1998. (Citado nas páginas , 3, 4, 37, 55, 68, 73, 77 e 81.)
- [13] M. Gregory, P. Hockett, A. Stolow e V. Makhija, “Towards molecular frame photoelectron angular distributions in polyatomic molecules from lab frame coherent rotational wavepacket evolution”, *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 54, p. 145601, July 2021. (Citado na página 4.)
- [14] H.-W. Ke, L. Rao, X. Xu e Y.-J. Yan, “Theoretical study of glycine conformers”, *Journal of Theoretical and Computational Chemistry*, vol. 07, p. 889, 2008. (Citado nas páginas , 4, 54, 57, 58 e 83.)
- [15] D. Chakraborty e S. Manogaran, “Vibrational analysis of glycine zwitterion – an ab initio study”, *Chemical Physics Letters*, vol. 294, p. 56, 1998. (Citado nas páginas 4 e 54.)
- [16] I. Amelio, F. Cutruzzolá, A. Antonov, M. Agostini e G. Melino, “Serine and glycine metabolism in cancer”, *Trends in Biochemical Sciences*, vol. 39, p. 191, 2014. (Citado na página 4.)
- [17] B. Bransden e C. Joachain, *Physics of atoms and molecules*. Longman, 1983. (Citado nas páginas 8 e 9.)
- [18] R. Loudon, *The Quantum Theory of Light*. Oxford University Press, 2000. (Citado nas páginas 9 e 11.)
- [19] J. Sakurai, *Mecânica quântica moderna*. Bookman, 2013. (Citado nas páginas 11 e 12.)

- [20] C. Joachain, *Quantum collision theory*. North-Holland, 1975. (Citado nas páginas , 15, 17 e 64.)
- [21] I. Levine, *Quantum Chemistry*. Pearson Prentice Hall, 2009. (Citado na página 19.)
- [22] A. Szabo e N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications, 1996. (Citado nas páginas 19, 20, 21 e 22.)
- [23] S. F. Boys, “Electronic Wave Functions. I. A General Method of Calculation for the Stationary States of Any Molecular System”, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 200, p. 542, 1950. (Citado na página 22.)
- [24] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*. USA: John Wiley & Sons, 2006. (Citado na página 22.)
- [25] R. R. Lucchese, G. Raseev e V. McKoy, “Studies of differential and total photoionization cross sections of molecular nitrogen”, *Physical Review A*, vol. 25, p. 2572, 1982. (Citado nas páginas 23, 28, 31, 32 e 42.)
- [26] N. H. Morgon e K. R. Coutinho, “Métodos de química teórica e modelagem molecular”, 2007. (Citado na página 26.)
- [27] J. P. Perdew e A. Zunger, “Self-interaction correction to density functional approximations for many-electron systems”, *Phys. Rev. B*, vol. 23, p. 5048, May 1981. (Citado na página 26.)
- [28] R. R. Lucchese e V. McKoy, “Padé-approximant corrections to general variational expressions of scattering theory: Application to 5σ photoionization of carbon monoxide”, *Phys. Rev. A*, vol. 28, p. 1382, Sep 1983. (Citado na página 31.)
- [29] R. R. Lucchese, K. Takatsuka e V. McKoy, “Applications of the schwinger variational principle to electron-molecule collisions and molecular photoionization”, *Physics Reports*, vol. 131, p. 147, 1986. (Citado na página 31.)
- [30] M. Patanen, O. Travnikova, M. G. Zahl, J. Söderström, P. Decleva, T. D. Thomas, S. Svensson, N. Mårtensson, K. J. Børve, L. J. Sæthre e C. Miron, “Laboratory-frame electron angular distributions: Probing the chemical environment through intramolecular electron scattering”, *Phys. Rev. A*, vol. 87, p. 063420, Jun 2013. (Citado na página 32.)
- [31] M. Kibel, F. Leng e G. Nyberg, “Angular-distribution he(i)/ne(l) photoelectron spectra of h₂, n₂ and other small molecules”, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 15, p. 281, Jan. 1979. (Citado nas páginas 32, 40, 41, 50 e 52.)

- [32] J. C. Tully, R. S. Berry e B. J. Dalton, “Angular distribution of molecular photoelectrons”, *Physical Review*, vol. 176, p. 95, Dec. 1968. (Citado na página 32.)
- [33] H. Rosenstock, K. McCulloh e F. Lossing, “On the mechanisms of c6h6 ionization and fragmentation”, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, vol. 25, p. 327, Nov. 1977. (Citado na página 34.)
- [34] L. Mattsson, L. Karlsson, R. Jadrny e K. Siegbahn, “Valence electron spectrum of c6h6 excited by linearly polarized HeI radiation”, *Physica Scripta*, vol. 16, p. 221, Nov. 1977. (Citado nas páginas 34 e 67.)
- [35] J. A. Sell e A. Kuppermann, “Angular distributions in the photoelectron spectra of benzene and its monohalogenated derivatives”, *Chemical Physics*, vol. 33, p. 367, Oct. 1978. (Citado na página 34.)
- [36] F. Carnovale, M. Kibel, G. Nyberg e J. Peel, “Photoelectron spectroscopic assignment of the p-states of benzenethiol”, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 25, p. 171, Jan. 1982. (Citado nas páginas 35 e 40.)
- [37] R. Locht, D. Dehareng e B. Leyh, “The photoelectron spectroscopy of the dichloroethylenes: the geminal isomer 1, 1-cl₂c₂h₂. an experimental and quantum chemical study”, *Journal of Physics Communications*, vol. 1, p. 055030, Dec. 2017. (Citado na página 35.)
- [38] D. Mehaffy, P. R. Keller, J. W. Taylor, T. A. Carlson e F. A. Grimm, “Angle-resolved photoelectron spectroscopy of benzene and hexafluorobenzene as a function of photon energy”, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 28, p. 239, Jan. 1983. (Citado nas páginas , 35, 40, 41 e 43.)
- [39] D. A. Kilcoyne, S. Nordholm e N. S. Hush, “Photoionisation of ethylene and benzene: a theoretical analysis of multicentre diffraction effects”, *Chemical Physics*, vol. 107, p. 255, Sept. 1986. (Citado nas páginas , 35, 40, 41, 42 e 43.)
- [40] T. A. Carlson, P. Gerard, M. O. Krause, F. A. Grimm e B. P. Pullen, “Photoelectron dynamics of the valence shells of benzene as a function of photon energy”, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 86, p. 6918, June 1987. (Citado nas páginas , 35, 40, 42, 43, 45, 47, 49, 50 e 52.)
- [41] I. Wilhelmy, L. Ackermann, A. Görling e N. Rösch, “Molecular photoionization cross sections by the lobatto technique. i. valence photoionization”, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 100, p. 2808, Feb. 1994. (Citado nas páginas 35, 42 e 43.)

- [42] P. W. Langhoff, “Stieltjes-tchebycheff moment-theory approach to molecular photoionization studies”, in *Electron-Molecule and Photon-Molecule Collisions*, p. 183, Springer US, 1979. (Citado na página 35.)
- [43] D. Dill, J. Siegel e J. L. Dehmer, “Spectral variation of fixed-molecule photoelectron angular distributions”, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 65, p. 3158, Oct. 1976. (Citado na página 35.)
- [44] P. Baltzer, L. Karlsson, B. Wannberg, G. Öhrwall, D. Holland, M. MacDonald, M. Hayes e W. von Niessen, “An experimental and theoretical study of the valence shell photoelectron spectrum of the benzene molecule”, *Chemical Physics*, vol. 224, p. 95, Nov. 1997. (Citado nas páginas 36, 40, 43, 50 e 52.)
- [45] Y. ichi Suzuki e T. Suzuki, “Photoelectron angular distribution in valence shell ionization of heteroaromatic molecules studied by the continuum multiple scattering xa method”, *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 112, p. 402, Jan. 2008. (Citado nas páginas 36 e 42.)
- [46] S.-Y. Liu, K. Alnama, J. Matsumoto, K. Nishizawa, H. Kohguchi, Y.-P. Lee e T. Suzuki, “He i ultraviolet photoelectron spectroscopy of benzene and pyridine in supersonic molecular beams using photoelectron imaging”, *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 115, p. 2953, Mar. 2011. (Citado na página 36.)
- [47] B. P. Pritchard, D. Altarawy, B. Didier, T. D. Gibson e T. L. Windus, “New basis set exchange: An open, up-to-date resource for the molecular sciences community”, *Journal of Chemical Information and Modeling*, vol. 59, p. 4814, Oct. 2019. (Citado nas páginas 36, 61 e 68.)
- [48] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez

- e J. A. Pople, "Gaussian 03, Revision D.01". Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004. (Citado nas páginas 36 e 56.)
- [49] Y. Huang, G. Cai e J. Yu, "High-resolution electron-momentum spectroscopy of the valence orbitals of the benzene molecule", *Phys. Rev. A*, vol. 98, p. 042705, Oct 2018. (Citado nas páginas e 37.)
- [50] R. Feng, G. Cooper e C. Brion, "Dipole (e,e+ion) spectroscopic studies of benzene: absolute oscillator strengths for molecular and dissociative photoionization in the VUV and soft x-ray regions", *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 123, p. 211, May 2002. (Citado na página 41.)
- [51] A. Gorling e N. Rosch, "Molecular photo cross sections with the cgt0-xa method using stieljes imaging", *The Journal of Chemical Physics*, vol. 93, p. 5563, Oct. 1990. (Citado nas páginas 42 e 43.)
- [52] L. F. Pacios, O. Gálvez e P. C. Gómez, "Intramolecular effects and relative stabilities of conformers of gaseous glycine", *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 105, p. 5232, may 2001. (Citado na página 54.)
- [53] A. G. Császár, "Conformers of Gaseous Glycine", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 114, p. 9568, 1992. (Citado nas páginas 54, 56 e 57.)
- [54] S. Vishveshwara e J. A. Pople, "Molecular orbital theory of the electronic structures of organic compounds. 32. conformations of glycine and related systems", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 99, p. 2422, Apr. 1977. (Citado nas páginas 54 e 55.)
- [55] R. D. Suenram e F. Lovas, "Millimeter wave spectrum of glycine", *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 72, p. 372, Sept. 1978. (Citado na página 55.)
- [56] R. D. Brown, P. D. Godfrey, J. W. V. Storey e M.-P. Bassez, "Microwave spectrum and conformation of glycine", *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, no. 13, p. 547, 1978. (Citado na página 55.)
- [57] H. L. Sellers e L. Schafer, "Investigations concerning the apparent contradiction between the microwave structure and the ab initio calculations of glycine", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 100, p. 7728, Nov. 1978. (Citado na página 55.)
- [58] K. Iijima, K. Tanaka e S. Onuma, "Main conformer of gaseous glycine: molecular structure and rotational barrier from electron diffraction data and rotational constants", *Journal of Molecular Structure*, vol. 246, p. 257, June 1991. (Citado na página 55.)

- [59] R. D. Suenram e F. J. Lovas, “Millimeter wave spectrum of glycine. a new conformer”, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 102, p. 7180, Nov. 1980. (Citado na página 55.)
- [60] L. Schaefer, H. L. Sellers, F. J. Lovas e R. D. Suenram, “Theory versus experiment: the case of glycine”, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 102, p. 6566, Oct. 1980. (Citado na página 55.)
- [61] F. J. Lovas, Y. Kawashima, J.-U. Grabow, R. D. Suenram, G. T. Fraser e E. Hirota, “Microwave spectra, hyperfine structure, and electric dipole moments for conformers i and II of glycine”, *The Astrophysical Journal*, vol. 455, Dec. 1995. (Citado na página 55.)
- [62] M. H. Ribas, J. Tennyson e M. M. Fujimoto, “Elastic electron scattering by thermal mixture of glycine conformers in gas phase”, *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 56, p. 045201, Feb. 2023. (Citado nas páginas , 55, 56, 84 e 85.)
- [63] J. J. Neville, Y. Zheng e C. E. Brion, “Glycine valence orbital electron densities: comparison of electron momentum spectroscopy experiments with hartree-fock and density functional theories”, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 118, p. 10533, Jan. 1996. (Citado nas páginas , 57, 58 e 83.)
- [64] S. G. Stepanian, I. D. Reva, E. D. Radchenko, M. T. S. Rosado, M. L. T. S. Duarte, R. Fausto e L. Adamowicz, “Matrix-isolation infrared and theoretical studies of the glycine conformers”, *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 102, p. 1041, Jan. 1998. (Citado nas páginas , 58 e 83.)
- [65] P. Cannington e N. S. Ham, “He(i) and he(II) photoelectron spectra of glycine and related molecules”, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 32, p. 139, Jan. 1983. (Citado nas páginas , 61 e 64.)
- [66] A. D. Becke, “Density-functional thermochemistry. III. the role of exact exchange”, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 98, p. 5648, Apr. 1993. (Citado nas páginas 61 e 68.)
- [67] M. Braunstein e V. McKoy, “Shape resonances in the photoionization of n₂o”, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 87, p. 224, July 1987. (Citado na página 64.)
- [68] L. Brescansin, M.-T. Lee, L. Machado, M. Lima e V. McKoy, “Photoionization cross sections and asymmetry parameters for ethylene”, *Brazilian Journal of Physics*, vol. 27, Dec. 1997. (Citado na página 64.)

- [69] S. P. McGlynn, G. L. Findley e R. H. Huebner, eds., *Photophysics and Photochemistry in the Vacuum Ultraviolet*. Springer Netherlands, 1985. (Citado na página 64.)
- [70] D. Dill, “Resonances in photoelectron angular distributions”, *Physical Review A*, vol. 7, p. 1976, June 1973. (Citado na página 67.)

APÊNDICE A

UNIDADES ATÔMICAS

Unidades atômicas serão utilizadas durante todo este trabalho, Elas são deünidas de forma que $\hbar = m_e = e = 1$, onde \hbar é a constante de Planck dividida por 2π , m é a massa do elétron e e é o módulo da sua carga. Portanto a unidade atômica de comprimento é dada por $a_0 \simeq 5,292 \text{ \AA}$, que é o raio de Bohr e a unidade de energia é dada por *hartree* $\simeq 27,211 \text{ eV}$.

APÊNDICE B

TESTES DE CONVERGÊNCIA

Neste apêndice serão apresentados os resultados dos testes de convergência realizados para os confôrmeros de simetria C_1 da molécula de glicina. Para isso foi utilizado o orbital $20a$ do confôrmero IIIn. Os testes foram realizados para as energias do fotoelêtron de 0,05 eV, 10,00 eV e 20,00 eV. Os parâmetros analisados foram os mesmos da molécula de benzeno e cada um deles foi explicado na seção 4.2.

Nos testes de 1 a 3, variou-se o L_{Max} junto com o L_{MaxA} , mantendo os outros parâmetros fixos. Os valores de L_{Max} variaram entre 15 e 25 e os valores de L_{MaxA} variam de 10 a 20. Os resultados para a seção de choque de fotoionização nas aproximações do comprimento de dipolo (σ^L) e da velocidade de dipolo (σ^V) para cada parâmetro, assim como o tempo computacional pode ser visto na tabela B.1. Pode-se observar que a seção de choque de fotoionização se estabiliza mais rapidamente para energias mais altas. Também é possível observar que o tempo computacional para cada teste cresce de forma exponencial. Levando em consideração a estabilidade da seção de choque e o tempo computacional será trabalhado com $L_{\text{Max}} = 30$ e $L_{\text{MaxA}} = 25$.

Tabela B.1: Cálculo variando L_{Max} e L_{MaxA} , com $L_{\text{MaxK}} = 08$ e $R_{\text{Max}} = 15 \text{ \AA}$.

	L_{Max}	L_{MaxA}	Energia (eV)	σ^L (Mb)	σ^V (Mb)	Tempo
Teste 1	15	10	0,05	6,0612	8,0707	06:34:57
			10,00	14,9560	11,4410	
			20,00	4,0206	2,5987	
Teste 2	20	25	0,05	6,2522	8,1231	9:51:30
			10,00	13,1395	10,7120	
			20,00	4,0258	5,4446	
Teste 3	25	20	0,05	6,3300	8,1443	46:40:31
			10,00	12,3252	10,3253	
			20,00	3,7588	2,5689	

O segundo parâmetro estudado foi L_{MaxK} , no qual seu valor foi variado de 08 até 10, mantendo os outros parâmetros fixos. Os valores para a seção de choque e os tempos computacionais para esses testes se encontram na tabela 5.4. Pode-se observar que a seção de choque não sofre muitas variações nas faixas de energias analisadas, portanto, devido ao tempo computacional escolheu-se $L_{\text{MaxK}} = 08$.

Tabela B.2: Cálculo variando L_{MaxK} , com $L_{\text{Max}} = 30$, $L_{\text{MaxA}} = 25$ e $R_{\text{Max}} = 15 \text{ \AA}$.

	L_{MaxK}	Energia (eV)	σ^L (Mb)	σ^V (Mb)	Tempo
Teste 4	08	0,05	6,2522	8,1231	09:51:30
		10,00	13,1395	10,7120	
		20,00	4,0258	5,4446	
Teste 5	10	0,05	6,2522	8,1232	70:10:00
		10,00	13,6831	11,1840	
		20,00	4,6312	3,1323	

Desta forma os parâmetros considerados ótimos para este estudo são: $L_{\text{Max}} = 30$, $L_{\text{MaxA}} = 25$, $L_{\text{MaxK}} = 10$ e $R_{\text{Max}} = 16,5 \text{ \AA}$.