

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**ESPALHAMENTO ELÁSTICO DE ELÉTRONS E  
IONIZAÇÃO DISSOCIATIVA DA MOLÉCULA DE  
TRIMETIL FOSFATO**

**Fernanda Pilla Bardela \***

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, área de concentração: FÍSICO-QUÍMICA.

**Orientador: Prof. Dr. Manoel Gustavo Petrucelli Homem**

**\* Bolsista: CAPES**

SÃO CARLOS

2021

Pilla Bardela, Fernanda

Espalhamento Elástico de Elétrons e Ionização  
Dissociativa da Molécula de Trimetil Fosfato / Fernanda  
Pilla Bardela -- 2021.  
67f.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São  
Carlos, campus São Carlos, São Carlos  
Orientador (a): Manoel Gustavo Petrucelli Homem  
Banca Examinadora: Dr. Manoel Gustavo Petrucelli  
Homem (UFSCar), Dra. Giseli Maria Moreira (UFPR),  
Dra. Wania Wolff (UFRJ)  
Bibliografia

1. Espalhamento Elástico de Elétrons. 2. Ionização. 3.  
Trimetil Fosfato. I. Pilla Bardela, Fernanda. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática  
(SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Ronildo Santos Prado - CRB/8 7325



# UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Química

---

## Folha de Aprovação

---

Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Fernanda Pilla Bardela, realizada em 28/09/2021.

### Comissão Julgadora:

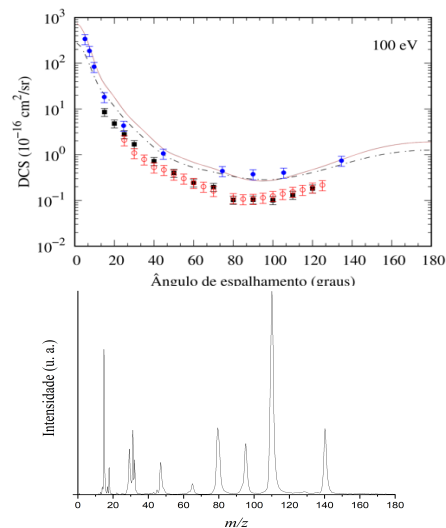
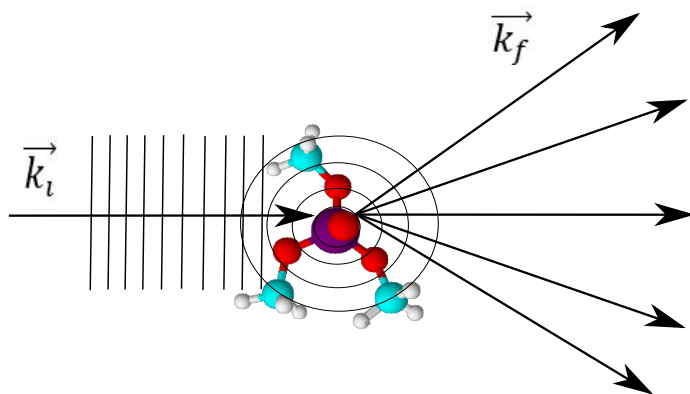
Prof. Dr. Manoel Gustavo Petrucelli Homem (UFSCar)

Profa. Dra. Giseli Maria Moreira (UFPR)

Profa. Dra. Wania Wolff (UFRJ)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Química.



*Este trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) – código de financiamento 001 –, e da Fundação de Amparo à Pesquisa no Estado de São Paulo (FAPESP), por meio do projeto 2015/08258-2.*

# Agradecimentos

- Agradeço primeiramente a Deus!
- Agradeço ao meu orientador Dr. Manoel Gustavo por sempre acreditar em mim e no meu trabalho e por ter me recebido no Lab. Agradeço pela paciência infinita e por todos os ensinamentos!
- Agradeço à professora Dra. Ione Iga pelos equipamentos, dedicação e empenho na excelente estrutura do LCEF que proporcionou a realização deste trabalho.
- Agradeço ao professor Dr. Milton Fujimoto (UFPR) pelo código-fonte do IAM modificado.
- Agradeço ao professor Dr. Frederico Prudente (UFBA) pela disponibilização do pacote Gaussian para realização de parte dos cálculos apresentados neste trabalho.
- Agradeço à UFSCar, minha casa!
- Agradeço ao Departamento de Química.
- Agradeço ao Programa de Pós-graduação em Química pela infraestrutura.
- Agradeço ao técnico Edilson pela atenção e manutenção das peças dos espectrômetros.
- Agradeço à CAPES pela concessão da bolsa de estudos em um momento em que a ciência do nosso país sofre.
- Agradeço à minha mãe Norail, ao meu pai Adalberto, ao meu irmão Eduardo, à minha cunhada Carolina pelo suporte e apoio nos momentos difíceis e à minha sobrinha Bianca pelos sorrisos e abraços.
- Agradeço ao Borna pela parceria em todos os momentos.

- Agradeço aos meus colegas de trabalho e amigos do laboratório que tornaram o ambiente maravilhoso e divertido: Bella, Victor (pela ajuda com programação e computadores), Ana Luiza e Nicolý.
- Agradeço às minhas queridas amigas Aline, Ariane, Giulia, Júlia e Karin por tanta amizade, amor e irmandade.
- Agradeço pela oportunidade de ter tantas outras pessoas maravilhosas que fazem parte da minha vida.

# Lista de Abreviaturas

- BEB *Binary-Encounter Bethe* – Modelo de Encontro Binário de Bethe
- DBP *Dibuthyl Phosphate* – Dibutil Fosfato
- DCS *Differential Cross Section* – Seção de Choque Diferencial
- DEA *Dissociative Electron Attachment* – Captura Eletrônica Dissociativa
- DFT *Density Functional Theory* – Teoria do Funcional Densidade
- DMP *Dimethyl Phosphate* – Dimetil Fosfato
- HF *Hartree-Fock*
- IAM *Independent Atom Model* – Modelo dos Átomos Independentes
- IAM-AR *Independent Atom Model with Additivity Rule* – Modelo dos Átomos Independentes com Regra da Aditividade
- ICS *Integral Cross Section* – Seção de Choque Integral
- IEES *Intermediate-Energy Electron Spectrometer* – Espectrômetro de Elétrons de Energias Intermediárias
- IR *Intensidade Relativa*
- LCEF Laboratório de Colisões Eletrônicas e Fotônicas
- LEES *Low-Energy Electron Spectrometer* – Espectrômetro de Elétrons de Baixas Energias
- MMP *Monomethyl Phosphate* – Monometil Fosfato
- MTCS *Momentum Transfer Cross Section* – Seção de Choque de Transferência de Momento

NIST *National Institute of Standards and Technology* – Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia

PICS *Partial Ionization Cross Section* – Seção de Choque Parcial de Ionização

PTB *Physikalisch Technische Bundesanstalt*

SEPA *Static-Exchange-Polarization-Absorption* – Estático-Troca-Polarização-Absorção

SMC *Schwinger Multichannel* – Schwinger Multicanal

TEP *Triethyl Phosphate* – Trietil Fosfato

THF *Tetrahydrofuran* – Tetrahidrofurano

TICS *Total Ionization Cross Section* – Seção de Choque Total de Ionização

TMP *Trimethyl Phosphate* – Trimetil Fosfato

ToF-MS *Time-of-Flight Mass Spectrometer* – Espectrômetro de Massas por Tempo de Voo



# Lista de Tabelas

5.1	DCS experimental (em $10^{-16}$ cm <sup>2</sup> /sr) e MTCS (em $10^{-16}$ cm <sup>2</sup> ) para o espalhamento elástico de elétrons pela molécula de TMP. O desvio padrão médio para a DCS é menor que 25%. O desvio padrão estimado para a MTCS é aproximadamente 35%. . . . .	37
5.2	Tabela de intensidade relativa (IR) dos possíveis processos de ionização dissociativa induzida por impacto de elétrons para a molécula de TMP. . .	41
5.3	Dados de PICS (em $10^{-16}$ cm <sup>2</sup> ) correspondente a cada fragmento iônico da molécula de TMP na faixa de energia de 13-1000 eV. . . . .	46

# Lista de Figuras

- 1.1 Geometrias moleculares para a molécula de trimetil fosfato em suas conformações  $C_1$  e  $C_3$ . Figura obtida com o emprego do software MacMolPlot utilizando as coordenadas cartesianas relatadas na ref. [25]. . . . . 3
- 2.1 Representação genérica do processo de espalhamento de um elétron por uma molécula onde  $\vec{k}_i$  representa o feixe incidente e  $\vec{k}_f$  o feixe espalhado em um ângulo  $\theta$  em relação à  $\vec{k}_i$ . Na parte inferior da figura o elétron incidente é representado por uma onda plana enquanto o elétron espalhado é representado por uma onda esférica emergente. . . . . 5
- 3.1 Fotografias mostrando detalhes do espectrômetro de elétrons de baixas energias. Esquerda: Visão geral da câmara de vácuo. Direita: Visão geral da configuração experimental: (1) Caixa de  $\mu$ -metal contendo o canhão de elétrons e monocromador; (2) Base para a agulha de molibdênio (feixe de gás); (3) Caixa de  $\mu$ -metal contendo o analisador; (4) Coletor de Faraday; (5) Base giratória. . . . . 11
- 3.2 Instrumentação utilizada para determinação de DCS elásticas. (a) Espectrômetro de elétrons de baixas energias ( $E_0 \leq 100$  eV); (b) Espectrômetro de elétrons de energias intermediárias ( $100 \leq E_0 \leq 1000$  eV). Figuras adaptadas das refs. [35,36]. . . . . 11
- 3.3 Diagrama esquemático da linha de entrada de amostras para produção do feixe gasoso. . . . . 13
- 3.4 Diagrama esquemático mostrando as partes constituintes do espectrômetro de massas por tempo de voo (ToF-MS): fonte de íons (canhão de elétrons e região de extração), analisador de massas (ToF) e detector. . . . . 17
- 3.5 Diagrama esquemático mostrando os aspectos gerais do funcionamento do espectrômetro de massas por tempo de voo (ToF-MS). . . . . 17

5.1	DCS para o espalhamento elástico de elétrons para energias de 5 e 10 eV. (■) Dados atuais para a molécula de TMP; Cálculo SMC (Winstead e McKoy, 2008): (—) $H_3PO_4$ e (—) MMP. . . . .	29
5.2	DCS para o espalhamento elástico de elétrons pela molécula de TMP para energias de 15 e 20 eV: (■) Dados atuais; (●) Dados do PTB; (----) Cálculo IAM SEPA modificado para a simetria $C_3$ . . . . .	30
5.3	DCS para o espalhamento elástico de elétrons pela molécula de TMP para energias de 25 e 30 eV: (■) Dados atuais; (●) Dados do PTB; (----) Cálculo IAM SEPA modificado para a simetria $C_3$ . . . . .	31
5.4	DCS para o espalhamento elástico de elétrons pela molécula de TMP para energias de 50 e 100 eV: (■) Dados atuais; (●) Dados do PTB; (----) Cálculo IAM SEPA modificado para a simetria $C_3$ ; Cálculo IAM SEPA: (—) $C_3$ e (—) $C_1$ . (○) Dados experimentais para a molécula de TEP (Maljković <i>et al.</i> , 2019). . . . .	32
5.5	DCS para o espalhamento elástico de elétrons pela molécula de TMP para energias de 150 e 200 eV: (■) Dados atuais; (●) Dados do PTB; (----) Cálculo IAM SEPA modificado para a simetria $C_3$ ; Cálculo IAM SEPA: (—) $C_3$ e (—) $C_1$ . (○) Dados experimentais para a molécula de TEP (Maljković <i>et al.</i> , 2019). . . . .	33
5.6	DCS para o espalhamento elástico de elétrons pela molécula de TMP para energias de 500 e 800 eV: (■) Dados atuais; (●) Dados do PTB; (----) Cálculo IAM SEPA modificado para a simetria $C_3$ ; Cálculo IAM SEPA: (—) $C_3$ e (—) $C_1$ . . . . .	34
5.7	MTCS para o espalhamento elástico de elétrons pela molécula de TMP na faixa de energia de 5 a 800 eV. (—) IAM AR em nível SEPA; (■) Dados experimentais. . . . .	36
5.8	Espectros de massas para a molécula de TMP na faixa de energia de 13 a 100 eV. . . . .	38
5.9	Espectro de massas para a molécula de TMP para elétrons com energia de impacto de 70 eV. . . . .	39
5.10	Comparação da intensidade relativa dos fragmentos observados no espectros de massas à 70 eV com os dados do NIST para a molécula de TMP. . . . .	41

5.11 PICS e TICS para a ionização por impacto de elétrons da molécula de TMP.

Os dados foram normalizados utilizando os resultados de Bug *et al.*<sup>22,23</sup> . . . 43

5.12 Comparação entre os resultados teóricos de TICS obtidos a partir de dife-

rentes funcionais densidade com os dados experimentais de Bug *et al.*<sup>22,23</sup> . . . 44

# Resumo

**ESPALHAMENTO ELÁSTICO DE ELÉTRONS E IONIZAÇÃO DISSOCIATIVA DA MOLÉCULA DE TRIMETIL FOSFATO.** A molécula de trimetil fosfato é um importante modelo para o estudo das interações de elétrons com moléculas de interesse biológico que contém o grupo fosfato. Esses estudos colaboram para a compreensão dos processos de transferência de energia em organismos vivos e tem aplicação direta no desenvolvimento de técnicas de radioterapia e radiodiagnóstico. Nesse contexto, apresentamos um estudo experimental e teórico sobre a interação de elétrons com esta molécula. Experimentalmente, dados de seções de choque diferenciais elásticas foram obtidas na faixa de energia de 5 a 800 eV dentro do intervalo angular de  $10^\circ$  a  $130^\circ$  empregando-se a técnica de fluxo relativo. Seções de choque de transferência de momento foram determinadas a partir da integração das seções de choque diferenciais na mesma faixa de energia. Dados experimentais para o padrão de ionização dissociativa na região que se estende do limiar de ionização até 1000 eV também foram obtidos. Teoricamente, seções de choque diferenciais elásticas e seções de choque de ionização total foram calculadas empregando-se o modelo de átomos independentes e o modelo de encontro binário de Bethe, respectivamente. Para este último, diferentes funcionais densidade foram investigados. Os resultados experimentais e teóricos foram comparados com outros disponíveis na literatura para o trimetil fosfato e outras moléculas da mesma classe de ésteres fosfatados, sendo que em geral, uma boa concordância pode ser observada. Os dados de seções de choque elásticas foram recentemente publicados [F. P. Bardela *et al.*, Elastic electron collisions with trimethyl phosphate, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **54** 075203 (2021)].

# Abstract

**ELASTIC ELECTRON SCATTERING AND DISSOCIATIVE IONIZATION OF THE TRIMETHYL PHOSPHATE.** The trimethyl phosphate molecule is an important prototype for studying electron interactions with molecules of biological significance containing the phosphate group. These studies contribute to the understanding of energy transfer processes in living organisms and have an application in radiotherapy and radio-diagnostic techniques development. In this context, we present an experimental and theoretical study on the interaction of electrons with this molecule. Experimentally, elastic differential cross sections data were obtained in the energy range from 5 to 800 eV within the angular range from  $10^\circ$  to  $130^\circ$  using the relative flow technique. Momentum transfer cross sections were determined by the integration of differential cross sections in the same energy range. Experimental data for the dissociative ionization pattern in the region extending from the ionization threshold to 1000 eV were also obtained. Theoretically, elastic differential cross sections and total ionization cross sections were calculated using the independent atom model and the binary-encounter Bethe model, respectively. For the latter, different density functionals were investigated. The experimental and theoretical results were compared with the literature for trimethyl phosphate and other molecules of the same category of phosphate esters. In overall, a good agreement is observed. The elastic cross sections data have recently been published [F. P. Bardela *et al.*, Elastic electron collisions with trimethyl phosphate, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **54** 075203 (2021)].

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Considerações gerais sobre o espalhamento de elétrons por moléculas</b>	<b>5</b>
<b>3</b>	<b>Instrumentos e Metodologias Experimentais</b>	<b>9</b>
3.1	Espectrômetros de Espalhamento de Elétrons . . . . .	9
3.1.1	Espectrômetro de Baixas Energias . . . . .	9
3.1.2	Espectrômetro de Energias Intermediárias . . . . .	12
3.1.3	Sistema de Produção de Amostras . . . . .	12
3.1.4	Geometria de Feixes Cruzados e Técnica de Fluxo Relativo . . . . .	14
3.1.5	Incertezas Experimentais para as DCS . . . . .	15
3.2	Espectrômetro de Massas por Tempo de Voo . . . . .	16
<b>4</b>	<b>Metodologias Teóricas</b>	<b>19</b>
4.1	Modelo dos Átomos Independentes . . . . .	19
4.2	O Potencial de Interação . . . . .	21
4.3	Modelo de Encontro Binário de Bethe . . . . .	23
<b>5</b>	<b>Resultados e Discussões</b>	<b>25</b>
5.1	Seções de Choque Diferenciais Elásticas . . . . .	25
5.2	Seções de Choque de Transferência de Momento . . . . .	35
5.3	Padrão Iônico Dissociativo . . . . .	38
5.4	Seções de Choque de Ionização Dissociativa . . . . .	42
<b>6</b>	<b>Considerações Finais e Perspectivas</b>	<b>47</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>49</b>

# Capítulo 1

## Introdução

O estudo da interação de elétrons com átomos e moléculas é importante para muitas áreas da ciência e tecnologia. Particularmente, o conhecimento das probabilidades de interação elétron-molécula, relacionadas com as seções de choque de interação, é indispensável para a descrição e o modelamento de plasmas de baixas temperaturas utilizados na indústria de dispositivos opto-eletrônicos semi-condutores, tecnologias de deposição de filmes finos, produção de ozônio, degradação e conversão de lixo sólido, lâmpadas, entre outras aplicações.<sup>1-4</sup> Na astronomia e ciências espaciais é imprescindível para modelar e compreender os mecanismos de formação de moléculas no meio interestelar/interplanetário e atmosferas planetárias.<sup>5,6</sup> Ademais, sabe-se que danos em tecidos biológicos podem ser causados pela radiação ionizante a partir da interação de elétrons secundários com biomoléculas, cuja distribuição de energia eletrônica se estende desde a energia da radiação primária até energias térmicas.<sup>7</sup> Neste sentido, a compreensão das interações elétron-moléculas são a base primordial para o entendimento e descrição dos fenômenos citados e as implicações em suas propriedades.

Neste trabalho, estamos interessados no estudo das colisões de elétrons com moléculas de importância biológica que são relevantes para melhorar o entendimento sobre os efeitos da radiação ionizante em organismos vivos, de forma a apoiar o desenvolvimento de técnicas de radiodiagnóstico e radioterapia na medicina.<sup>8,9</sup> Entre as moléculas de interesse podemos citar as bases nitrogenadas e moléculas análogas aos açúcares e ao grupo fosfato presente na estrutura do DNA/RNA.

Neste contexto, inúmeros trabalhos investigando os processos de interação de elétrons com moléculas de interesse biológico tem sido reportados na literatura, particularmente para bases nitrogenadas de DNA/RNA, açúcares e aminoácidos (veja, por exemplo, as



refs. [10–14]). Dentre esses estudos destacam-se os trabalhos voltados para a captura de elétrons de baixas energias por espécies moleculares através de processos ressonantes que podem levar à ruptura de ligações químicas específicas (*Dissociative Electron Attachment - DEA*). Citam-se, por exemplo, os trabalhos de Aflatooni *et al.*<sup>15</sup> sobre estados aniônicos temporários em bases de DNA e, de Boudaïffa *et al.*<sup>16</sup> sobre o papel da DEA na ruptura de ligações químicas do DNA/RNA na região de baixas energias do elétron incidente (3–20 eV). Entretanto, apesar de existir um razoável número de trabalhos sobre colisões de elétrons com moléculas análogas às bases nitrogenadas e ao grupo açúcar, por exemplo, a molécula de tetrahydrofurano (THF;  $C_4H_8O$ ),<sup>10–14</sup> há um número reduzido de investigações sobre os processos de interação elétron-molécula com ésteres fosfatados que servem como modelos para o grupo fosfato contido no DNA/RNA.

Uma revisão bibliográfica foi realizada a fim de verificar os trabalhos experimentais e teóricos na literatura sobre colisões de elétrons com moléculas que contém o grupo P=O. Dentre os trabalhos experimentais e teóricos encontrados na literatura podemos citar o estudo de estados aniônicos temporários para o trimetil fosfato (TMP;  $C_3H_9PO_4$ ) por Burrow *et al.*,<sup>17</sup> e o estudo de DEA para o dibutil fosfato (DBP;  $C_8H_{19}PO_4$ ), e trietil fosfato (TEP;  $C_6H_{15}PO_4$ ) por König *et al.*<sup>18</sup> Seções de choque de excitação vibracional para a molécula de dimetil fosfato condensado (DMP;  $C_2H_7PO_4$ ) na região de energias de 1–18 eV foram medidas por Lemelin *et al.*<sup>9</sup> Seções de choque diferenciais elásticas (DCS) para o TEP na faixa de 50–250 eV foram reportadas por Maljković *et al.*<sup>19</sup> Cálculos de DCS para TEP, na mesma faixa de energia, normalizados no modelo dos átomos independentes (IAM) também foram reportados por estes autores. Seções de choque integral (ICS) e DCS para colisões eletrônicas elásticas com ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) e ICS para seus metil ésteres, monometil fosfato (MMP;  $CH_5PO_4$ ), DMP, e TMP, foram obtidas através do método Schwinger multichannel (SMC) abaixo de 30 eV por Winstead e McKoy.<sup>20</sup> Ademais, dados do padrão de ionização dissociativo e do calor de formação das espécies iônicas na fase gás foram determinados para o TMP e outros ésteres fosfatados por Bafus *et al.*<sup>21</sup> Por fim, dados de DCS elásticas para a molécula de TMP na região de 20 a 800 eV foram reportados Bug *et al.*<sup>22,23</sup>

No presente trabalho, apresentamos um estudo experimental da interação de elétrons com a molécula de TMP na fase gás, visto que, ela pode ser considerada um importante modelo para o estudo das interações elétron-molécula em sistemas biológicos contendo o grupo fosfato. Do ponto de vista químico, esta molécula é um importante agente nas

reações de metilação de aminas, fenóis e outros compostos heterocíclicos. A substância também é usada como solvente para halogênios aromáticos e nitrações na fabricação de pesticidas. A molécula de TMP é um éster de ácido fosfórico que pode ser obtida a partir da reação de cloreto de fosforila  $\text{POCl}_3$  com metanol  $\text{CH}_3\text{OH}$  na presença de uma base de amina  $\text{R}_3\text{N}$ .<sup>24</sup> Essa substância possui massa molar  $140,08 \text{ g mol}^{-1}$ , é solúvel em água e possui uma baixa pressão de vapor ( $1,133 \text{ hPa}$  à pressão atmosférica). No vapor de TMP coexistem dois confôrmeros:  $\text{C}_3$  e  $\text{C}_1$ . O  $\text{C}_3$  é o confôrmero mais estável de acordo com Homem *et al.*<sup>25</sup> e está presente em maior proporção (67%) do que  $\text{C}_1$  (33%). O momento de dipolo para  $\text{C}_3$  é cerca de  $0,6\text{-}1,0 \text{ D}$ <sup>26,27</sup> e para  $\text{C}_1$  é cerca de  $4,01\text{-}4,15 \text{ D}$ .<sup>26</sup>

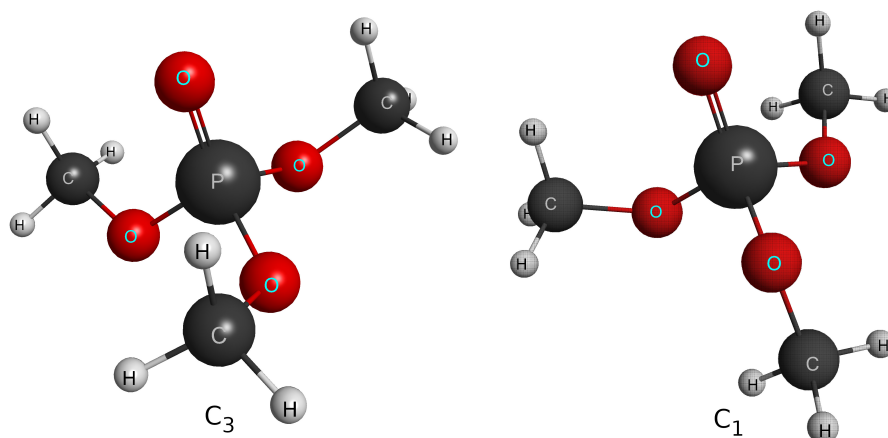


FIGURA 1.1: Geometrias moleculares para a molécula de trimetil fosfato em suas conformações  $\text{C}_1$  e  $\text{C}_3$ . Figura obtida com o emprego do software MacMolPlot utilizando as coordenadas cartesianas relatadas na ref. [25].

Este trabalho está dividido em duas partes: uma correspondente ao estudo de espalhamento elástico de elétrons e outra correspondente a ionização dissociativa. A DCS elástica absoluta foi medida na faixa de energia de 5 a 800 eV e na faixa angular de  $10^\circ\text{-}130^\circ$  usando a geometria de feixes cruzados e a técnica de fluxo relativo.<sup>28</sup> As seções de choque de transferência de momento (MTCS), as quais são muito importantes no modelamento dos processos de plasma, foram obtidas a partir dos dados de DCS experimentais. As DCS e MTCS teóricas também foram obtidas em energias intermediárias de impacto de elétrons usando o IAM em nível de aproximação estático-troca-polarização-absorção (SEPA).<sup>29</sup> O padrão de ionização dissociativo foi estudado através de espectrometria de massas e a partir de dados de seção de choque de ionização disponíveis na literatura foram obtidas as seções de choque total e parcial de ionização para cada fragmento. Além disso, foram realizados cálculos teóricos utilizando o modelo de encontro binário de Bethe (BEB).

Diante do exposto, este trabalho visa contribuir com dados de espalhamento elástico e de ionização dissociativa para a molécula de TMP que serve como um modelo para estudos referentes ao grupo fosfato contido no DNA/RNA. Os próximos capítulos estão dispostos da seguinte forma: (2) considerações sobre as interações elétron-molécula; (3) metodologias experimentais; (4) metodologias teóricas; (5) resultados e discussões e (6) considerações finais e perspectivas.

## Capítulo 2

# Considerações gerais sobre o espalhamento de elétrons por moléculas

A natureza dos processos de espalhamento de elétrons por átomos ou moléculas é muito complexa e difícil de ser descrita. Entretanto, algumas considerações bastante gerais podem ser feitas. Na figura 2.1 mostra-se uma representação esquemática do processo de espalhamento de um elétron livre por um alvo. Esta descrição é análoga ao problema clássico da difração de uma onda plana por uma fenda discutida em muitos livros-textos básicos.<sup>30,31</sup>

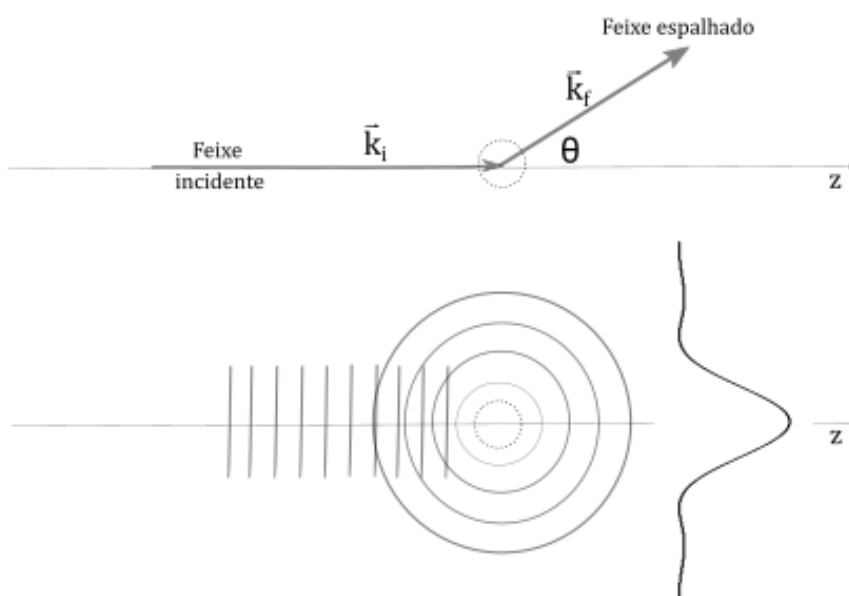


FIGURA 2.1: Representação genérica do processo de espalhamento de um elétron por uma molécula onde  $\vec{k}_i$  representa o feixe incidente e  $\vec{k}_f$  o feixe espalhado em um ângulo  $\theta$  em relação a  $\vec{k}_i$ . Na parte inferior da figura o elétron incidente é representado por uma onda plana enquanto o elétron espalhado é representado por uma onda esférica emergente.

Na figura 2.1, o elétron incidente com energia  $E_0$ , representado por uma onda plana com vetor de onda  $\vec{k}_i = \vec{p}_i/\hbar$ , é espalhado na direção do vetor  $\vec{k}_f$  em um ângulo  $\theta$  em relação a direção da partícula incidente. O elétron espalhado é descrito por uma onda esférica emergente modulada pela função  $f(\Omega)$ , a amplitude de espalhamento, onde  $\Omega = (\theta, \phi)$ . Assim, considerando que a interação elétron-molécula seja descrita por um potencial  $V(\vec{r})$ , o padrão de espalhamento ou de difração assintótico é descrito pela função de onda<sup>32</sup>

$$\psi_{r \rightarrow \infty} \longrightarrow e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} + f(\Omega) \frac{e^{ik_f r}}{r}, \quad (2.1)$$

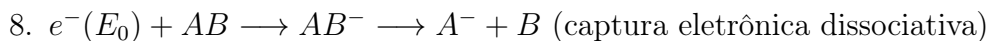
onde o primeiro termo do lado direito da equação representa a onda plana incidente e o segundo a onda esférica emergente. A seção de choque diferencial de interação é dada por<sup>32</sup>

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{k_f}{k_i} |f(\Omega)|^2. \quad (2.2)$$

Quando os elétrons são espalhados por um alvo gasoso, onde a orientação dos átomos ou moléculas é aleatória, a seção de choque torna-se independente do ângulo  $\phi$ , portanto,  $f = f(\theta)$ .

Com relação a energia do elétron, há dois tipos de processos: o *espalhamento elástico* ( $|\vec{k}_i| = |\vec{k}_f|$ ) e o *espalhamento inelástico* ( $|\vec{k}_i| \neq |\vec{k}_f|$ ). Nos processos inelásticos ocorre a transferência de energia do elétron para a molécula quando a energia é suficiente para excitar os graus de liberdade internos da molécula e alterar a sua estrutura. Assim, durante o evento de colisão inelástica, o elétron é espalhado com uma energia menor ( $E < E_0$ ) e assim,  $|\vec{k}_i|$  é diferente de  $|\vec{k}_f|$ . Portanto, levando-se em conta a transferência de energia do elétron incidente para a molécula, diversos canais reacionais podem estar presentes no processo de interação, os quais de forma genérica podem ser classificados como:<sup>1,32</sup>

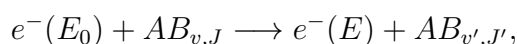
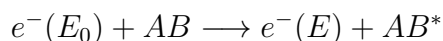
1.  $e^-(E_0) + AB \longrightarrow e^-(E_0) + AB$  (espalhamento elástico)
2.  $e^-(E_0) + AB \longrightarrow e^-(E) + AB^*$  (excitação eletrônica)
3.  $e^-(E_0) + AB_{v,J} \longrightarrow e^-(E) + AB_{v',J'}$  (excitação vibracional e/ou rotacional)
4.  $e^-(E_0) + AB \longrightarrow e^-(E) + A + B$  (dissociação neutra)
5.  $e^-(E_0) + AB \longrightarrow 2e^- + AB^+$  (ionização)
6.  $e^-(E_0) + AB \longrightarrow 2e^- + A + B^+$  (ionização dissociativa)



onde os processos de (2) a (8) resumem os diferentes tipos de processos inelásticos (incluindo ionização e captura) que podem ocorrer na interação elétron-molécula. A seguir, daremos uma breve descrição desses canais.<sup>1,32</sup>

1. **Espalhamento Elástico:** Neste caso, o elétron é espalhado sem que haja mudanças na estrutura interna da molécula, pois não há transferência de energia. Há apenas a transferência de momento linear no processo de interação, ou seja, apenas a direção do elétron incidente é modificada. Entre todos os processos, este é o que apresenta a maior seção de choque de interação e ocorre para qualquer energia do elétron incidente. Seções de choque de interações elásticas em ampla faixa de energia são muito importantes para a descrição de fenômenos de transporte de elétrons em um meio material.<sup>33</sup>

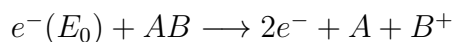
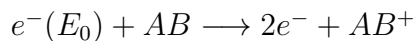
2. **Excitação por impacto de elétrons:** Neste processo, o elétron incidente interage com o alvo transferindo energia para os graus de liberdade rotacionais, vibracionais ou eletrônicos da molécula. Os processos podem ser descritos pelas reações:



onde  $(v, J)$  representam os níveis vibracionais e rotacionais da molécula no estado fundamental e  $(v', J')$  representam os níveis vibracionais e rotacionais da molécula no estado excitado. Os limiares de excitações rotacionais e vibracionais são da ordem de centésimos e décimos de eV, respectivamente. O limiar de excitação eletrônica está em torno de 5–6 eV para a maior parte das moléculas, sendo que em geral essas transições são também rotacionalmente e vibracionalmente excitadas. Tipicamente, as seções de choque de interação para esses processos são uma função da energia do elétron incidente sendo que para as transições eletrônicas apresentam um máximo ao redor de 40–60 eV e decrescem para energias mais altas. Quando comparadas com o processo elástico, as seções de choque de excitação apresentam valores muito mais baixos.

3. **Ionização por impacto de elétrons:** Quando a energia do elétron incidente é maior que o limiar de ionização da molécula (tipicamente acima de 8–10 eV) processos

de ionização podem ocorrer. Na literatura esse processo é conhecido como  $(e^-, 2e^-)$ , pois o elétron incidente com energia  $E_0$  transfere energia para fazer com que um elétron da camada de valência da molécula seja ejetado. Na presente descrição, estamos ignorando ionizações de camada interna, cujos mecanismos de decaimento Auger podem levar a íons duplamente carregados. Portanto, considerando apenas ionizações simples, dois tipos de processos podem ocorrer: ionização direta e ionização seguida de um processo dissociativo:

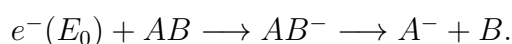


No segundo caso ocorre a formação de um estado excitado que decai em um canal dissociativo gerando uma espécie neutra e outra ionizada. Tipicamente esse processo apresenta uma seção de choque máxima em torno de 70 eV, razão esta que leva à maioria dos espectrômetros de massa que empregam feixes de elétrons como fonte de ionização a trabalharem nesta energia.

4. **Captura eletrônica:** O processo de captura eletrônica ocorre preferencialmente na região de baixas energias ( $< 10$  eV) do elétron incidente. Neste processo, o elétron incidente pode ser capturado pela molécula através de um processo ressonante ligando-se à um orbital vazio da molécula alvo gerando um *íon transiente*. Esses processos são em geral acompanhados de excitações vibracionais. De forma geral podemos representar a captura do elétron pela molécula como



Esse processo ressonante em geral apresenta uma seção de choque bastante elevada. O decaimento do ânion temporário pode ocorrer através da ejeção do elétron (*dettachment*) após um curto período de tempo correspondendo a um caso particular do processo de espalhamento elástico ou inelástico. No processo elástico o elétron é capturado e ejetado com a mesma energia. Por outro lado, no processo inelástico, observamos uma estrutura típica dos estados vibracionais envolvidos no processo. Neste último caso, após a captura, o sistema pode decair em um canal dissociativo (DEA) no qual ocorre a formação de novos ânions e espécies neutras ou radicalares representado por



# Capítulo 3

## Instrumentos e Metodologias

### Experimentais

Neste trabalho, para a obtenção dos dados experimentais para o TMP foram utilizados três instrumentos de medidas diferentes, os quais serão descritos nas próximas subseções, sendo dois deles usados para a obtenção de dados de DCS e um dedicado ao estudo dos processos iônicos dissociativos. Essencialmente, todos os instrumentos fazem uso da geometria de feixes cruzados na qual o feixe de elétrons incide perpendicularmente sobre um feixe de gás (amostra).

### 3.1 Espectrômetros de Espalhamento de Elétrons

#### 3.1.1 Espectrômetro de Baixas Energias

Na figura 3.1 mostra-se uma foto da parte externa e interna espectrômetro de elétrons de baixas energias (*Low-Energy Electron Spectrometer - LEES*) utilizado para realização das medidas de espalhamento elástico para  $E_0 \leq 100$  eV. Este instrumento possui dois modos de operação: (1) modo de energia fixa e varredura angular e (2) modo de perda de energia em ângulo fixo. Para a obtenção dos dados de DCS foi utilizado o primeiro modo de operação.

A figura 3.2(a) é uma representação da parte interna do espectrômetro. O feixe incidente com energia bem definida é gerado por um canhão de elétrons (mod. EG-401) e um monocromador eletrostático do tipo Setor Esférico (mod. AC-901). O feixe de elétrons é gerado por efeito termoiônico em um filamento de tungstênio com uma distribuição



típica em energia  $\Delta E \approx 0.5$  eV e direcionado para a fenda de entrada do monocromador por um conjunto de lentes eletrostáticas.<sup>34</sup> O monocromador é do tipo setor esférico com raio médio de 36,5 mm e  $\phi = 160^\circ$ . Os elétrons ao transitarem pelo monocromador com uma determinada energia de passagem tem sua distribuição em energia filtrada e são direcionados para a fenda de saída. As fendas de entrada e saída do monocromador possuem diâmetros de 1,0 mm e 0,5 mm, respectivamente. Após saírem do monocromador, os elétrons são colimados e acelerados para a região de colisão por um conjunto de lentes de três elementos. A região de colisão é definida pela intersecção do feixe de elétrons com o feixe de gás. Este último é gerado com o emprego de um tubo de molibdênio (agulha) com um diâmetro interno de 1,0 mm e uma razão de aspecto<sup>1</sup>  $\gamma = 0,03$ . Após a interação entre o feixe de elétrons incidente e o feixe de gás, os elétrons espalhados são coletados e colimados na entrada do analisador em energia por um segundo conjunto de lentes de três elementos. Após serem analisados os elétrons são detectados por um par de *microchannel plates*. O analisador de energia é idêntico ao monocromador utilizado e está fixo em uma base giratória permitindo seu posicionamento em relação ao feixe incidente dentro do intervalo angular de  $-10,0^\circ$  a  $110,0^\circ$  com uma resolução de  $0,1^\circ$ .

Todo o espectrômetro está inserido no interior de uma câmara de vácuo com pressão base de  $1 \times 10^{-8}$  Torr obtida com o emprego de um sistema convencional de bombas de vácuo composto por uma bomba mecânica e uma bomba difusora (Variam mod. VHS-6). Para reduzir espalhamento secundário e potenciais de contato todas as superfícies expostas ao feixe de elétrons são recobertas com grafite coloidal. Para minimizar a ação de campos magnéticos sob a trajetória dos feixes, o interior da câmara e também os elementos que compõem o espectrômetro (canhão de elétrons e analisador) são recobertos por uma camada de  $\mu$ -metal. Com isso, o campo magnético no interior da câmara é reduzido à valores residuais inferiores a 3 mG.

Durante a realização dos experimentos a energia de passagem no monocromador e no analisador foi mantida em  $\approx 10$  eV e a distribuição em energia dos elétrons espalhados foi tipicamente de  $\Delta E \approx 180$  meV. Feixes de elétrons na faixa de 0,5–2 nA (monitorados com um coletor de Faraday) foram empregados. Durante a realização dos experimentos a pressão da câmara de vácuo foi mantida em torno de  $\approx 0,5 - 2 \times 10^{-7}$  Torr.

---

<sup>1</sup>A razão de aspecto é definida pela razão entre o diâmetro ( $d$ ) e o comprimento ( $L$ ) da agulha,  $\gamma = d/L$ .

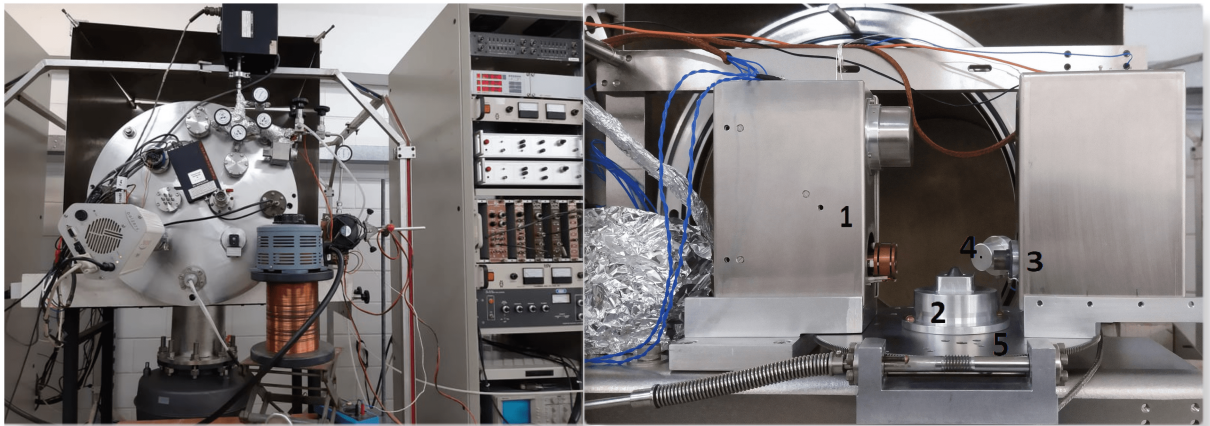


FIGURA 3.1: Fotografias mostrando detalhes do espectrômetro de elétrons de baixas energias. Esquerda: Visão geral da câmara de vácuo. Direita: Visão geral da configuração experimental: (1) Caixa de  $\mu$ -metal contendo o canhão de elétrons e monocromador; (2) Base para a agulha de molibdênio (feixe de gás); (3) Caixa de  $\mu$ -metal contendo o analisador; (4) Coletor de Faraday; (5) Base giratória.

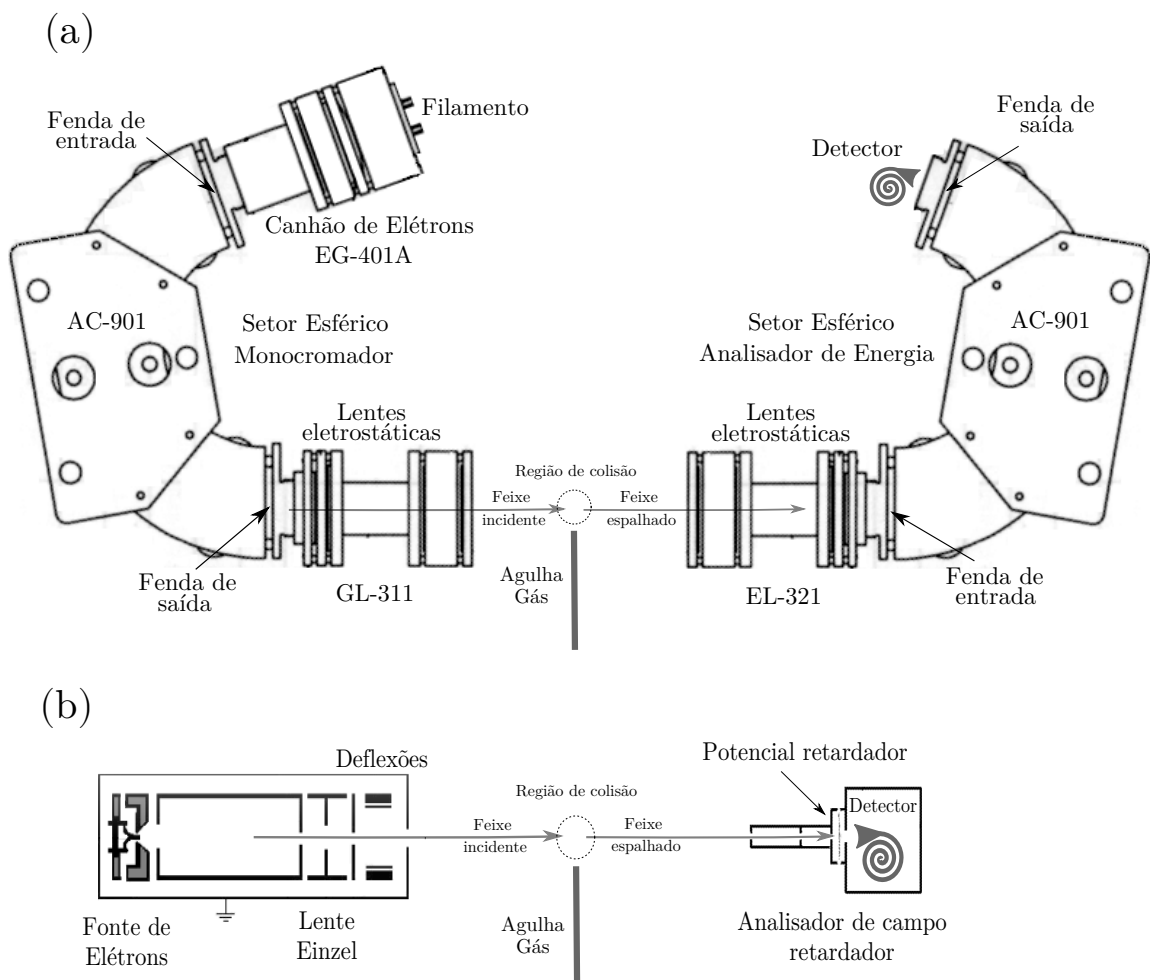


FIGURA 3.2: Instrumentação utilizada para determinação de DCS elásticas. (a) Espectrômetro de elétrons de baixas energias ( $E_0 \leq 100$  eV); (b) Espectrômetro de elétrons de energias intermediárias ( $100 \leq E_0 \leq 1000$  eV). Figuras adaptadas das refs. [35, 36].

### 3.1.2 Espectrômetro de Energias Intermediárias

Na figura 3.2(b) mostra-se um diagrama do espectrômetro de energias intermediárias<sup>36</sup> usado para realização de medidas na faixa de 100 a 800 eV. Esse espectrômetro é de construção mais simples e possui uma resolução em energia inferior ao equipamento descrito na seção anterior. Ele é constituído por um canhão de elétrons não-monocromático, um analisador do tipo campo retardador, um detector do tipo *channeltron* e um coletor de Faraday. O feixe de elétrons é gerado por efeito termoiônico em um filamento de tungstênio, coletado por um elemento do tipo triodo<sup>34</sup> e colimado sobre a região de colisão por uma lente eletrostática do tipo Einzel.<sup>34</sup> As correntes de feixe tipicamente obtidas são de 50–150 nA (monitoradas com o emprego do coletor de Faraday). O feixe incidente não é monocromatizado possuindo uma distribuição em energia  $\Delta E \approx 0.5$  eV. O canhão é acoplado a uma base giratória que permite sua rotação em relação ao analisador em uma faixa angular de  $-45,0^\circ$  to  $135,0^\circ$  com resolução de  $0,1^\circ$ . O feixe de gás também é gerado por uma agulha de molibdênio com diâmetro interno de 1 mm e  $\gamma = 0.03$ . A análise dos elétrons espalhados é efetuada por um analisador de campo retardador com uma janela de energia de  $\Delta E \approx 1,5$  eV. Um sistema de três pares de bobinas de Helmholtz montados externamente à câmara do espectrômetro é empregado para minimizar o campo magnético residual. Adicionalmente, para a realização das medidas apresentadas neste trabalho, a câmara do espectrômetro foi revestida com  $\mu$ -metal, permitindo que o campo residual fosse menor que 3 mG, assim como para o espectrômetro de baixas energias. O equipamento também faz uso de um sistema convencional de alto-vácuo idêntico ao descrito na seção anterior. Entretanto, a pressão base nesse sistema é de  $1 \times 10^{-7}$  Torr, enquanto que durante a realização dos experimentos a pressão foi mantida em  $\approx 0,8 - 2 \times 10^{-6}$  Torr.

### 3.1.3 Sistema de Produção de Amostras

Na figura 3.3 mostra-se um esquema da linha de amostras gasosas usada nas câmaras dos espectrômetros. O fluxo da amostra através da agulha de molibdênio é controlado com o emprego de uma válvula de ajuste fino do tipo agulha (Granville-Phillips mod. 203) e a pressão da amostra em um reservatório conectado à agulha é monitorada com o emprego de um manômetro de capacitância absoluto (MKS-Baratron mod. 624B01T). O mesmo sistema foi usado para a injeção das amostras de TMP e de gases usados como referência

(Ar, Xe, e N<sub>2</sub>). As amostras gasosas de TMP foram geradas a partir do vapor saturado da amostra líquida (marca Sigma-Aldrich com  $\geq 99.8\%$  de pureza) acondicionada em uma ampola de vidro conectada ao reservatório de gás através da válvula agulha. Para eliminação de impurezas e gases atmosféricos a amostra é purgada diversas vezes com o emprego de metodologia de congelamento-bombeamento-aquecimento. A presença de contaminantes foi verificada constantemente usando-se um analisador de massas do tipo quadrupolo (Balzers Prima QMS 200) e foi constatada como sendo desprezível após a purga.

Os fluxos das amostras (TMP e gases de referência) foram determinados através da metodologia descrita na ref. [37]. Basicamente a metodologia consiste no monitoramento da taxa de variação da pressão da amostra no reservatório. O procedimento é realizado fixando-se a pressão da amostra ( $P$ ), ou seja, em um regime de escoamento estável, e em seguida observando-se sua variação quando a válvula agulha é fechada. No instante inicial o fluxo é dado por

$$n = - \left( \frac{dP}{dt} \right)_{t_0} . \quad (3.1)$$

Para um conjunto de pressões iniciais observa-se que

$$n = k_1 P + k_2 P^2, \quad (3.2)$$

onde  $k_1$  e  $k_2$  são as constantes de primeira e segunda ordem da taxa de fluxo.<sup>37</sup> No presente trabalho, as medidas foram realizadas em um regime de fluxo onde a contribuição de segunda ordem pode ser desprezada resultando em  $n \approx k_1 P$ . Nesse regime, as pressões para o TMP e para os gases de referência foram menores que 0,2 e 0,5 Torr, respectivamente.

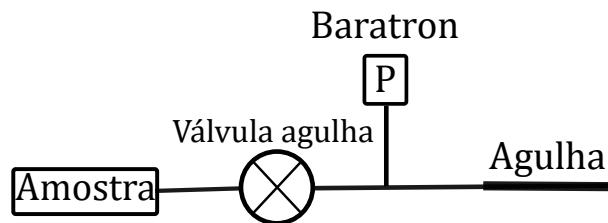


FIGURA 3.3: Diagrama esquemático da linha de entrada de amostras para produção do feixe gasoso.

### 3.1.4 Geometria de Feixes Cruzados e Técnica de Fluxo Relativo

Nessa seção descreveremos a relação entre a intensidade de elétrons espalhados e a seção de choque de interação, e a técnica utilizada para obter os resultados. Considerando a geometria de feixes cruzados, tem-se que a intensidade de elétrons espalhados em um ângulo  $\theta$  é dada por<sup>38</sup>

$$I(E_0, \theta) = \eta \frac{DCS(E_0, \theta)}{v} \beta, \quad (3.3)$$

onde  $v$  é a velocidade média das moléculas do gás,  $\eta$  é eficiência de detecção, e  $\beta$  é uma função que depende da geometria da região de colisão. A função  $\beta$  é dada por<sup>38</sup>

$$\beta = \int_{V, E_0} F(E_0, \vec{r}) \Delta\Omega(\vec{r}) f(\vec{r}) dE dV, \quad (3.4)$$

onde a integração é feita sobre a distribuição em energia do feixe de elétrons e sobre o volume de colisão. A função  $F(E_0, \vec{r})$  representa a distribuição em energia e espacial do feixe de elétrons,  $f(\vec{r})$  representa a distribuição espacial do feixe de gás e  $\Delta\Omega(\vec{r})$  descreve o cone de acceptance do analisador/detector de elétrons.

A aplicação desta equação se torna pouco prática e complexa quando temos que determinar o valor de  $\beta$  devido às dificuldades e incertezas experimentais que ocorrem na determinação precisa da distribuição em energia e espacial do feixe de elétrons e na distribuição espacial do feixe gasoso. Uma alternativa para contornar este problema é aplicar uma técnica na qual conseguimos obter uma relação entre as intensidades espalhadas pelo gás em estudo e um gás padrão: a técnica de fluxo relativo (TFR).

A TFR consiste na realização de medidas da intensidade espalhada pelo gás em estudo, neste caso, o TMP, e um gás de referência (padrão) cuja seção de choque é bem conhecida na literatura. As medidas devem ser realizadas em condições experimentais semelhantes, particularmente garantindo que os volumes de colisão sejam semelhantes. Sendo assim, se a corrente, o perfil do feixe de elétrons e o perfil dos feixes gasosos (amostra e padrão) forem semelhantes, tem-se que<sup>28,38</sup>

$$\frac{\beta_p}{\beta_x} = \frac{n_p}{n_x}, \quad (3.5)$$

onde o índice  $x$  se refere à molécula de interesse e  $p$  ao gás padrão. Em geral, estima-se que no regime de fluxo onde  $\gamma < Kn_L = \frac{\lambda}{L} < 10$ , onde  $\lambda$  é o livre caminho médio do gás dentro do tubo injetor, a condição de semelhança dos perfis dos feixes gasosos é satisfeita.<sup>28</sup>

Assim, pode-se escrever a razão entre as intensidades espalhadas pela amostra e o gás padrão como<sup>28</sup>

$$\frac{I_x}{I_p} = \frac{DCS_x}{DCS_p} \frac{n_x}{n_p} \left( \frac{M_x}{M_p} \right)^{1/2}, \quad (3.6)$$

onde  $M$  é a massa molar da espécie gasosa.

Nos experimentos com a molécula de TMP trabalhamos preferencialmente no regime linear de fluxo devido à baixa pressão de vapor e ao tamanho da molécula. Assim, a equação utilizada para a obtenção dos valores absolutos de DCS pode ser escrita como

$$DCS_x = DCS_p \frac{I_x}{I_p} \frac{k_{1p}}{k_{1x}} \frac{P_p}{P_x} \left( \frac{M_p}{M_x} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (3.7)$$

Como padrões foram utilizados os gases  $N_2$  e  $Xe$  cujas seções de choque são bem conhecidas.<sup>39,40</sup> Em princípio, escolhemos o gás  $Xe$  como padrão em virtude de sua massa ( $131 \text{ g mol}^{-1}$ ) ser semelhante a massa do TMP ( $140 \text{ g mol}^{-1}$ ), o que a princípio favoreceria a semelhança dos perfis dos feixes gasosos em pressões parecidas. Entretanto, os resultados obtidos com  $N_2$  ( $28 \text{ g mol}^{-1}$ ) foram bastante semelhantes. Em geral, o gás  $N_2$  foi utilizado para as medidas realizadas na região de baixas energias e o  $Xe$  foi utilizado para a obtenção dos dados na região de energias intermediárias. Além disso, foram realizadas medidas a  $100 \text{ eV}$  com ambos os espectrômetros com padrões diferentes e não foram observadas discrepâncias significativas entre os resultados. Todos os procedimentos foram realizados em triplicatas e o processo de normalização cuidadosamente executado com controle e monitoramento da pressão de base e da pressão de trabalho durante todo o processo.

### 3.1.5 Incertezas Experimentais para as DCS

A incerteza total foi estimada de acordo com a expressão:<sup>41</sup>

$$\delta = \sqrt{\delta_{rel}^2 + \delta_{norm}^2 + \delta_{pdr}^2} \quad (3.8)$$

onde  $\delta_{rel}$  é a incerteza na medida relativa,  $\delta_{norm}$  é a incerteza no procedimento de normalização e  $\delta_{pdr}$  é a incerteza relatada para o gás padrão.

As incertezas relativas compreendem aquelas relacionadas às medidas das distribuições angulares e envolvem as incertezas das flutuações de pressão, corrente do feixe de elétrons, espalhamento de fundo, erros estatísticos nas taxas de contagem e reprodutibilidade entre conjuntos de dados obtidos em dias e condições diferentes. As incertezas nas medidas rela-

tivas totalizam cerca de 5%. As incertezas referentes ao processo de normalização se devem a propagação de erros na equação (3.7). Essas incertezas contribuem significativamente para o erro global, visto que a determinação das taxas de fluxo para o TMP são bastante difíceis em virtude de sua baixa pressão de vapor. Em geral, quanto menor a pressão de vapor da molécula maior será a incerteza na taxa de fluxo. Para o TMP a incerteza no processo de normalização foi estimada em cerca de 15–20%. Os erros associados aos gases de referência são: 14% para o  $N_2$  e 6,5% para o Xe.<sup>39,40</sup> No total, o desvio padrão calculado para a DCS é estimado em torno de 25% para energias entre 5–50 eV e 22% para energias entre 100–800 eV.

## 3.2 Espectrômetro de Massas por Tempo de Voo

Para o estudo dos processos iônicos dissociativos foi utilizado um espectrômetro de massas por tempo de voo (ToF-MS) previamente construído no LCEF e descrito por Sanches.<sup>42</sup> O espectrômetro foi desenvolvido com base na proposta de Wiley e McLaren,<sup>43</sup> entretanto, utilizando a geometria de feixes cruzados. Para a realização das medidas com a molécula de TMP usou-se uma agulha injetora com  $\gamma = 0,03$ , idêntica à dos espectrômetros descritos anteriormente. Um representação do ToF-MS pode ser observada na figura 3.4 e um esquema da eletrônica envolvida em seu funcionamento está disposta na figura 3.5.

Este equipamento consiste de uma fonte de elétrons simples composta por um canhão de elétrons envolto por uma bobina solenoide (colimação magnética), um coletor de Faraday e um tubo de voo seguido de um detector do tipo *channeltron* dispostos perpendicularmente à direção do canhão e do coletor. O canhão de elétrons, capaz de operar na faixa de  $E_0 \approx 0$  a 1000 eV, é composto por um filamento de tungstênio e grades de extração  $G_1$  e  $G_2$  com aberturas de 1,5 e 1,0 mm de diâmetro, respectivamente, seguidas de uma outra fenda com abertura de 1,0 mm de diâmetro (aterrada). O feixe de elétrons é produzido por efeito termoiônico com  $\Delta E \approx 0.5$  eV. Para que haja colimação do feixe é aplicado um campo magnético de  $\approx 100$  G usando a bobina solenoide. Na região de colisão estão dispostas as grades para extração dos íons formados no processo de interação. Após serem extraídos, os íons são colimados por uma lente eletrostática na entrada do tubo de voo (região livre de campo). Em virtude do diferente tempo de trânsito nessa região, as diferentes razões entre a massa e a carga do íon ( $m/z$ ) são separadas e detectadas.

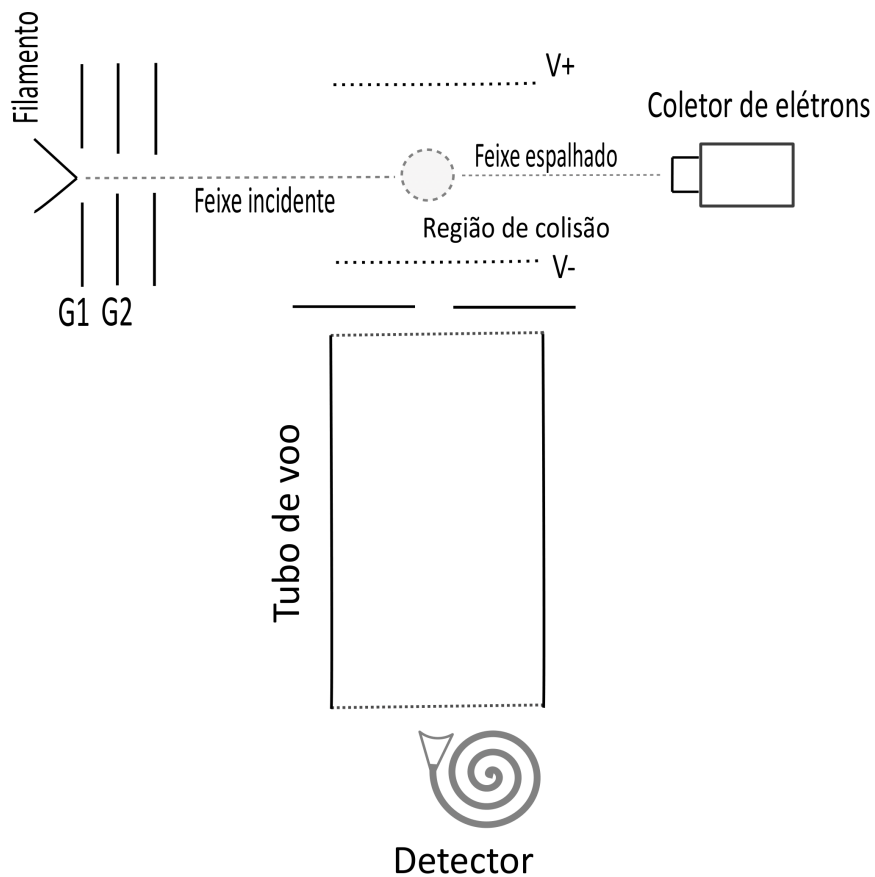


FIGURA 3.4: Diagrama esquemático mostrando as partes constituintes do espectrômetro de massas por tempo de voo (ToF-MS): fonte de íons (canhão de elétrons e região de extração), analisador de massas (ToF) e detector.

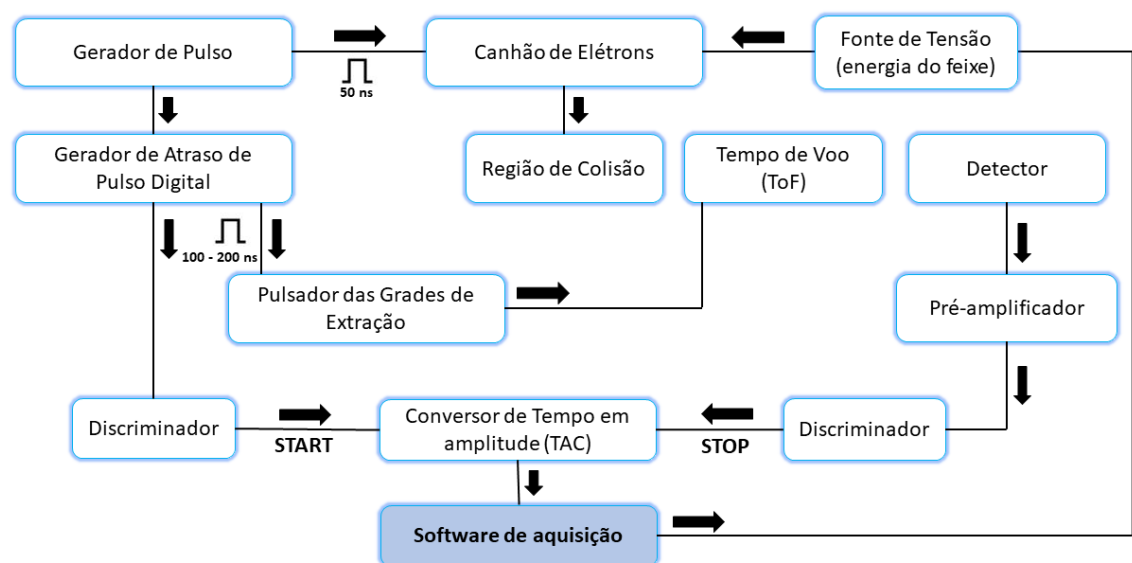


FIGURA 3.5: Diagrama esquemático mostrando os aspectos gerais do funcionamento do espectrômetro de massas por tempo de voo (ToF-MS).



Para aplicação da técnica de tempo de voo é necessário que o canhão de elétrons seja operado em modo pulsado para que seja marcada a janela temporal do processo, desde a formação do íon até a detecção do mesmo. Na figura 3.5 é mostrado um diagrama da eletrônica usada. Para que o feixe seja pulsado uma tensão negativa em relação ao filamento é aplicada em  $G_1$  até que o feixe seja cortado. Em seguida, para restaurar o feixe, uma tensão positiva equivalente em módulo à tensão de corte é aplicada por um gerador de pulsos de onda quadrada ligado à  $G_1$ . O gerador fornece pulsos com largura de 50 ns e período de 300  $\mu$ s de forma a restaurar o fluxo do feixe de elétrons. O sinal do gerador de pulso é enviado à um gerador de atraso digital que possui duas saídas: uma ligada diretamente à eletrônica de aquisição fornecendo o tempo inicial (*start*), ou seja, sem atraso, e outra fornecendo o sinal para o pulsador das grades de extração com um atraso de 150 ns em relação os pulsos de elétrons. Um sinal de término (*stop*) é enviado à eletrônica de aquisição pela detecção de um íon após o transito na região do tubo de voo. Essa metodologia fornece os espectro de massas a partir, portanto, da medida de sinais coincidentes *start* – *stop*.

Antes da obtenção dos dados para o TMP, o espectrômetro foi testado e calibrado com os gases Ar, N<sub>2</sub> e Xe. Os resultados para o TMP foram obtidos na faixa de 13 a 1000 eV fixando-se a energia de impacto e obtendo-se os espectros de massa. O tempo de aquisição de cada espectro foi definido de forma a garantir que os picos característicos da amostra tivessem contagem suficiente para garantir um erro estatístico menor que 3%. Para cada energia de impacto o procedimento foi realizado duas vezes. As pressões da câmara de vácuo (tipicamente de  $1 \times 10^{-6}$  Torr) e da amostra foram mantidas constantes e monitoradas durante todas as medidas. Os espectros foram obtidos apenas de forma relativa, ou seja, não foram convertidos em seções de choque.

# Capítulo 4

## Metodologias Teóricas

### 4.1 Modelo dos Átomos Independentes

A descrição do processo de espalhamento de um elétron por uma molécula é bastante complexa. Entretanto, alguns modelos mais simples podem ser utilizados e são particularmente úteis para a descrição do fenômeno de espalhamento elástico em energias mais altas. Uma dessas aproximações consiste no modelo de átomos independentes (IAM). O modelo considera a molécula como sendo formada por um conjunto de átomos neutros esfericamente simétricos ocupando um arranjo definido pela geometria molecular de equilíbrio. Nesta aproximação, efeitos de vibração molecular e a distorção da nuvem eletrônica dos átomos em virtude da ligação química são desprezados. O potencial de interação entre a molécula e o elétron incidente é considerado como uma soma dos potenciais de interação de cada átomo com o elétron incidente. Assim, podemos escrever:

$$V(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N V_i(\vec{r} - \vec{r}_i), \quad (4.1)$$

onde  $\vec{r}_i$  é o vetor posição do  $i$ -ésimo átomo,  $\vec{r}$  é o vetor posição do elétron incidente em relação ao centro de massa,  $V_i$  é o potencial de interação do elétron incidente com o  $i$ -ésimo átomo e  $N$  é o número de átomos.

Este modelo é bastante válido para descrever o processo de espalhamento para energias onde o comprimento de onda de de Broglie é muito menor que as dimensões típicas da molécula. Isso significa que o espalhamento se dá essencialmente pelo caroço atômico, que basicamente consiste no núcleo do átomo e suas camadas mais internas.

Dentro dessa aproximação, considerando o espalhamento pelos átomos individuais que

compõe a molécula e levando-se em conta também efeitos de interferência entre as ondas espalhadas por átomos diferentes, pode-se mostrar que a DCS elástica é dada por<sup>44</sup>

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta, k) = \sum_i^N |f_i(\theta, k)|^2 + \sum_{i>j}^N f_i(\theta, k) f_j^*(\theta, k) \frac{\sin(Kr_{ij})}{Kr_{ij}} \quad (4.2)$$

onde  $k$  é a magnitude do vetor de onda do elétron incidente e espalhado,  $K = 2k \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$  é o momento transferido durante o espalhamento em um ângulo  $\theta$  e  $r_{ij}$  é a distância interatômica. No presente trabalho as amplitudes de espalhamento atômicas foram calculadas através do formalismo de expansão em ondas parciais<sup>32</sup>

$$f(\theta, k) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) [S_l(k) - 1] P_l(\cos\theta), \quad (4.3)$$

onde  $S_l(k)$  é a matriz de espalhamento e  $P_l(\cos\theta)$  são os polinômios de Legendre. A função  $S_l(k)$  foi obtida resolvendo numericamente a equação radial

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} - 2V_{\text{opt}} + k^2 \right] u_l(r) = 0, \quad (4.4)$$

com condições de contorno assintóticas onde<sup>32</sup>

$$u_l(\vec{r})_{r \rightarrow \infty} \approx kr [j_l(kr) - in_l(kr)] + S_l kr [j_l(kr) + in_l(kr)], \quad (4.5)$$

onde  $j_l(kr)$  e  $n_l(kr)$  são as funções esféricas de Bessel e Neumann, respectivamente. No presente trabalho a Eq. (4.4) foi resolvida considerando  $l_{\text{max}} = 90$  no processo iterativo, sendo que a contribuição de ondas parciais para  $l > l_{\text{max}}$  foi desprezada. O valor foi suficiente para garantir a convergência dos resultados. Os cálculos foram realizados para os confôrmeros  $C_1$  e  $C_3$  usando as geometrias moleculares para o estado fundamental descritas na ref. [25]. Para isso foram utilizadas rotinas numéricas disponibilizadas pelo nosso grupo de pesquisa. Na seção seguinte daremos uma breve descrição dos potenciais de interação utilizados.

## 4.2 O Potencial de Interação

No presente trabalho, para descrever a interação elétron-átomo foram utilizados potenciais modelos para compor um potencial óptico complexo ( $V_{opt}$ ) dado por:<sup>32</sup>

$$V_{opt} = V_{st} + V_{ex} + V_{cp} + iV_{ab}. \quad (4.6)$$

onde,  $V_{st}$  é o potencial estático que descreve a interação dos elétrons com a nuvem eletrônica,  $V_{ex}$  é o potencial de troca que leva em conta o Princípio de Pauli,  $V_{cp}$  é o potencial de correlação-polarização que descreve a distorção da nuvem eletrônica da molécula pelo elétron incidente e  $V_{ab}$  é o potencial de absorção. Este último é necessário para descrever a remoção dos canais inelásticos permitindo uma melhor descrição do processo de espalhamento elástico. A seguir apresentamos as expressões analíticas para os potenciais modelos, entretanto, as fundamentações e as derivações de cada um deles serão omitidas.

1. **Potencial estático:** Foi utilizada a expressão analítica de Salvat *et al.*<sup>45</sup> onde o potencial é descrito por uma superposição de três potenciais do tipo Yukawa sendo dado por

$$V_{st}(r) = -\frac{Z}{r} \sum_i^3 A_i e^{-\alpha_i r}, \quad (4.7)$$

onde  $A_i$  e  $\alpha_i$  são tabulados na ref. [45]. Este modelo também foi usado para obter as densidades eletrônicas a partir da expressão

$$\rho(r) = \frac{Z}{4\pi r} \sum_i^3 A_i \alpha_i^2 e^{-\alpha_i r}. \quad (4.8)$$

2. **Potencial de troca:** O potencial de troca visa incluir os efeitos que decorrem da indistinguibilidade entre os elétrons. Esses efeitos se tornam mais importantes para baixas energias de impacto. Neste caso, utilizamos o potencial modelo de troca local proposto por Furness e McCarthy:<sup>46</sup>

$$V_{ex}(r) = \frac{1}{2} [k^2 - V_{st}(r)] - \frac{1}{2} \left\{ [k^2 - V_{st}(r)]^2 + 4\pi a_0 e^4 \rho(r) \right\}^{1/2}. \quad (4.9)$$

3. **Potencial de correlação-polarização:** Esse potencial visa descrever os efeitos perturbativos do elétron incidente sobre a nuvem eletrônica do átomo. Assim,

o potencial utilizado consiste em dois termos, sendo que o primeiro descreve as interações de curto alcance (correlação) e o segundo as interações de longo alcance (polarização da nuvem eletrônica). Os efeitos devido à essas interações são mais significativos para pequenos ângulos de espalhamento e baixas energias de impacto. Para o potencial de correlação utilizamos o modelo de Perdew e Zunger,<sup>47</sup> dado por

$$V_{co}(r) = \begin{cases} 0,03111 \ln r_s - 0,0584 + 0,00133r_s \ln r_s - 0,0084r_s & r_s < 1 \\ \frac{\gamma(1 + \frac{7}{6}\beta_1 r_s^{1/2} + \frac{4}{3}\beta_2 r_s)}{1 + \beta_1 r_s^{1/2} + \beta_2 r_s^2} & r_s \geq 1 \end{cases} \quad (4.10)$$

onde  $\gamma = -0,1423$ ,  $\beta_1 = 1,0529$ ,  $\beta_2 = 0,3334$  e  $r_s = [3/4\pi\rho(r)]^{1/3}$ . Por outro lado, o potencial de polarização é dado por

$$V_{pol}(r) = -\frac{1}{2} \frac{\alpha_0}{r^4}, \quad (4.11)$$

onde  $\alpha_0$  é a polarizabilidade atômica. A região de atuação de cada um desses potenciais é determinada pelo valor de  $r$  onde as curvas de energia potencial se cruzam. Para valores inferiores ao raio de cruzamento é usado  $V_{cp} = V_{co}$ , e para valores acima,  $V_{cp} = V_{pol}$ .

4. **Potencial de absorção:** Esse potencial visa descrever os efeitos advindos da excitação do átomo e portanto atua na região de energias onde os canais inelásticos estão abertos. Para a descrição desse potencial de interação utilizamos o modelo proposto por Staszewska *et al.*<sup>48</sup> A expressão para o potencial tem a forma

$$V_{ab}(r) = -\rho(r) \left(\frac{T_L}{2}\right)^{1/2} \left(\frac{8\pi}{5k^2} k_F^3\right) H(\alpha + \beta - k_F^2)(A + B + C), \quad (4.12)$$

onde

$$k_F(r) = [3\pi^2\rho(r)]^{1/3} \quad (4.13)$$

é o momento de Fermi e  $T_L$  é a energia local dada por

$$T_L(r) = k^2 - V_{st}(r). \quad (4.14)$$

Nesta expressão,  $H$  é a função de Heaviside e as funções  $A$ ,  $B$  e  $C$  são dadas por

$$A = \frac{5k_F^3}{\alpha - k_F^2}, \quad (4.15)$$

$$B = \frac{5k_F^3(k^2 - \beta) + 2k_F^2}{(k^2 - \beta)^2} \quad (4.16)$$

e

$$C = 2H(\alpha + \beta - k^2) \frac{(\alpha + \beta - k^2)^{5/2}}{(k^2 - \beta)^2}. \quad (4.17)$$

As expressões para as funções  $\alpha$  e  $\beta$  são dadas, respectivamente, por

$$\alpha(r) = k_F^2 + 2(2\Delta - I) - V_{st}(r) - V_{ex}(r) \quad (4.18)$$

e

$$\beta(r) = k_F^2 + 2(I - \Delta) - V_{st}(r) - V_{ex}(r). \quad (4.19)$$

onde  $\Delta$  é a energia de excitação média e  $I$  é a primeira energia de ionização. No presente trabalho, os valores de  $\Delta$  para os átomos que compõe a molécula de TMP foram considerados iguais aos de  $I$  e foram extraídos da literatura.<sup>49</sup>

### 4.3 Modelo de Encontro Binário de Bethe

O tratamento teórico do processo de ionização de moléculas por impacto de elétrons é bastante complexo. Entretanto, a teoria do encontro binário de Bethe (BEB) desenvolvida por Kim e colaboradores,<sup>50</sup> baseada no comportamento assintótico da seção de choque derivado por Bethe usando a primeira aproximação de Born, tem funcionado bem para o cálculo de seções de choque de ionização, particularmente para moléculas compostas por átomos da segunda linha da tabela periódica. Esse modelo prevê que a seção de choque de ionização de um dado orbital  $m$  em função da energia do elétron incidente ( $E_0$ ) é dada por:

$$\sigma_m = \frac{S}{t + u + 1} \left[ \frac{\ln t}{2} \left( 1 - \frac{1}{t^2} \right) + 1 - \frac{1}{t} - \frac{\ln t}{t + 1} \right], \quad (4.20)$$

onde  $t = \frac{E_0}{B}$ ,  $u = \frac{U}{B}$  e  $S = 4\pi a_0^2 N \left( \frac{R}{B} \right)^2$ . Nessas expressões,  $U$  é a energia cinética média do orbital,  $B$  é a energia de ligação (energia de ionização vertical),  $N$  é número de ocupação do orbital e  $a_0$  é o raio de Bohr. Quando  $E_0 < B$ , o orbital molecular não pode ser ionizado

e conseqüentemente o modelo prevê que  $\sigma_m = 0$ . A seção de choque total é obtida a partir da soma das contribuições individuais de cada orbital, sendo dada por

$$TICS = \sum_m \sigma_m. \quad (4.21)$$

No presente trabalho, os valores de  $U$ ,  $B$  e  $N$  para cada orbital molecular foram obtidos com o emprego do pacote Gaussian 09 para os confôrmeros  $C_1$  e  $C_3$  usando as geometrias moleculares para o estado fundamental descritas na ref. [25]. Os cálculos foram realizados usando a teoria do funcional densidade (DFT) com a base aug-cc-pVTZ seguindo a proposta do trabalho de Gupta *et al.*<sup>51</sup> Foram realizados cálculos considerando os funcionais  $\omega$ B97X e  $\omega$ B97XD, conforme o trabalho de Gupta *et al.* e também para os funcionais B3LYP e CAM-B3LYP. Além disso, foram realizados cálculos em nível Hartree-Fock (HF) com uma base menor (6-31G) para efeito de comparação.

# Capítulo 5

## Resultados e Discussões

### 5.1 Seções de Choque Diferenciais Elásticas

Nas figuras 5.1 a 5.6 mostram-se as DCS experimentais obtidas e os cálculos realizados na aproximação IAM em comparação com outros dados disponíveis na literatura. Os valores numéricos das DCS experimentais estão apresentados na tabela 5.1. Esses dados foram recentemente publicados [F. P. Bardela *et al.*, Elastic electron collisions with trimethyl phosphate, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **54** 075203 (2021)].

As DCS para as energias de 5 e 10 eV são mostradas na figura 5.1. Devido a falta de dados experimentais e teóricos disponíveis para esta molécula, nossos resultados são comparados com cálculos teóricos realizados por Winstead e Mckoy<sup>20</sup> utilizando o método multicanal de Schwinger (Schwinger Multichannel - SMC) para as moléculas de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e MMP ( $\text{CH}_5\text{PO}_4$ ). Em geral, observa-se um acordo qualitativo razoável entre os dados experimentais e os resultados teóricos, particularmente a 10 eV, apesar de serem moléculas distintas. As DCS experimentais apresentam um significativo aumento em suas magnitudes para pequenos ângulos de espalhamento ( $< 30^\circ$ ), o que pode ser explicado pelo elevado momento de dipolo do confôrmero  $\text{C}_1$  ( $\approx 4$  D) que, mesmo em proporção menor na mistura gasosa, possui um dipolo cerca de quatro vezes maior que o do confôrmero  $\text{C}_3$ . Assim, as discrepâncias nessa região podem ser atribuídas em parte a diferença no momento de dipolo permanente entre as moléculas: 0,53 D, 0,96 D e 4 D para  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{CH}_5\text{PO}_4$  e TMP, respectivamente. Ademais, os dados apresentam boa concordância quantitativa em ângulos intermediários entre  $30^\circ$  e  $70^\circ$  sugerindo que o espalhamento possa estar ocorrendo principalmente pelo grupo fosfato para as três moléculas. Por outro lado, em ângulos maiores as discrepâncias estão coerentes com o tamanho das moléculas, sendo que o TMP



apresenta as maiores DCS e o  $\text{H}_3\text{PO}_4$  as menores.

Nas figuras 5.2 e 5.3 são mostrados os dados para energias de impacto de 15, 20, 25 e 30 eV. Para 15 e 25 eV não há nenhum dado disponível para comparação. Para as energias de 20 e 30 eV, nossos resultados são comparados com dados obtidos no *Physikalisch Technische Bundesanstalt* (PTB)<sup>22</sup> e com cálculos realizados na aproximação IAM com a inclusão de efeitos de blindagem conforme o modelo proposto por Blanco e Garcia.<sup>52</sup> Essa abordagem visa levar em conta, portanto, os efeitos da blindagem de um átomo sobre o espalhamento do elétron por outro átomo constituinte da molécula. Os cálculos dentro desta aproximação foram recentemente realizados e cedidos para comparação com nossos dados experimentais pelo prof. Milton Fujimoto (UFPR) e não foram publicados. Os cálculos foram executados em nível estático-troca-polarização-absorção usando os mesmos potenciais modelos descritos na seção 4.2. Como se observa nas figura 5.2 e 5.3, nossos dados apresentam uma boa concordância qualitativa com o cálculo IAM modificado, enquanto que os dados do PTB a 20 eV apresentam uma concordância qualitativa inferior. Quantitativamente os dados do PTB apresentam um melhor acordo com os resultados teóricos enquanto nossos dados são inferiores em magnitude em toda a faixa angular de espalhamento. Entretanto, um ponto importante que destacamos é que não há informações detalhadas sobre o procedimento de normalização adotado para a obtenção das DCS absolutas por esses autores, conforme discutiremos com mais detalhes adiante.

Nas figuras 5.4 a 5.6 mostramos os dados experimentais obtidos na faixa de 50 a 800 eV comparados com nossos cálculos IAM e com os dados do IAM modificado. Nossos cálculos IAM foram realizados para as simetrias  $C_1$  e  $C_3$ , enquanto que para o IAM modificado foram realizados apenas para a simetria  $C_3$ . Os dados do PTB para o TMP são mostrados para as energias de 100, 200 e 800 eV. Adicionalmente, para as energias de 50, 100, 150 e 200 eV os dados de Maljković *et al.*<sup>19</sup> para o trietilfosfato (TEP) são mostrados para comparação.

Conforme se observa nas figuras 5.4 a 5.6 nossos dados experimentais possuem um excelente acordo qualitativo com os cálculos IAM, sendo que quantitativamente estão sistematicamente abaixo. Entretanto, a concordância quantitativa aumenta gradativamente com o aumento da energia do elétron incidente. Esse comportamento é esperado, visto que o modelo IAM descreve melhor as DCS para energias de impacto mais altas, ou seja, quando o comprimento de onda de de Broglie diminui e a natureza do espalhamento passa a ser essencialmente atômica. Observa-se que os cálculos IAM para as simetrias  $C_1$

e  $C_3$  são bastante semelhantes enquanto os dados do IAM modificado são ligeiramente inferiores. Entretanto os dados do IAM modificado convergem para os resultados o IAM para energias de 500 e 800 eV indicando que efeitos de blindagem são desprezíveis nesta região de energia.

Observa-se que as DCS obtidas para o TMP tem uma boa concordância na faixa de energia de 50 a 200 eV com as DCS experimentais do TEP relatadas por Maljković *et al.*<sup>19</sup> Essa molécula tem uma estrutura muito similar ao TMP contando com três grupos metilas a mais. Estes autores também utilizaram a técnica de fluxo relativo em seus experimentos, sendo que o procedimento utilizado foi bastante semelhante ao nosso. Esta concordância entre os resultados para as duas moléculas sugere que, levando em conta as incertezas, as DCS são dominadas pelos caroços atômicos mais pesados, neste caso o grupo fosfato. Os radicais metila e etila teriam uma contribuição similar para a seção de choque nesta faixa de energia. Além disto, as duas moléculas possuem momentos de dipolo muito próximos, sendo 2.86 D para o TEP e  $\approx 3$  D para o TMP (média de ambos os confôrmeros)<sup>26,27</sup> o que poderia contribuir para a concordância dos resultados.

Conforme mencionado para as energias de 20 e 30 eV, observa-se também nas figuras 5.4 a 5.6 que nossos dados para energias de 100, 200 e 800 eV encontram-se sistematicamente abaixo dos dados obtidos no PTB. Por outro lado, esses dados concordam muito bem com os cálculos IAM em toda a faixa de energia estudada. Esse fato chama a atenção, visto que mesmo com a inclusão de efeitos de blindagem, não se espera que o IAM descreva de forma tão satisfatória as DCS experimentais, particularmente para as energias de impacto mais baixas. Entretanto, como pontuado, não está claro quais foram os procedimentos de normalização adotados pelos autores do PTB para a obtenção das DCS absolutas para o TMP. Os resultados aqui usados para comparação foram extraídos do artigo de Bug *et al.*,<sup>22</sup> sendo que neste trabalho os dados são referenciados como *unpublished*. Por outro lado, observa-se que esse grupo de pesquisa também faz uso de cálculos IAM para comparação dos resultados.<sup>53</sup> Nesse sentido, uma análise das informações contidas no site do grupo de pesquisa<sup>54</sup> para a molécula de TMP sugere que esses autores tenham normalizado seus dados em cálculos baseados na aproximação IAM. Entretanto, isto não está claro para nós, mas justificaria a excelente concordância dos dados do TMP com os presentes cálculos teóricos em toda a faixa de energia estudada.

É fato que a normalização de dados de DCS através da aplicação da TFR é uma tarefa árdua particularmente para moléculas com baixas pressões de vapor como é o caso para

o TEP e TMP. A concordância entre nossos dados para o TMP e os dados para o TEP, obtidos com a mesma técnica, sugerem que nossos dados possam ser mais representativos dos valores das DCS, pelo menos dentro das limitações impostas pela TFR para a obtenção de dados para moléculas com baixas pressões de vapor. Uma investigação mais detalhada sobre as limitações de TFR para essa classe de moléculas e suas implicações para os dados apresentados nesta dissertação deverá ser objeto futuro de investigação pelo nosso grupo de pesquisa.

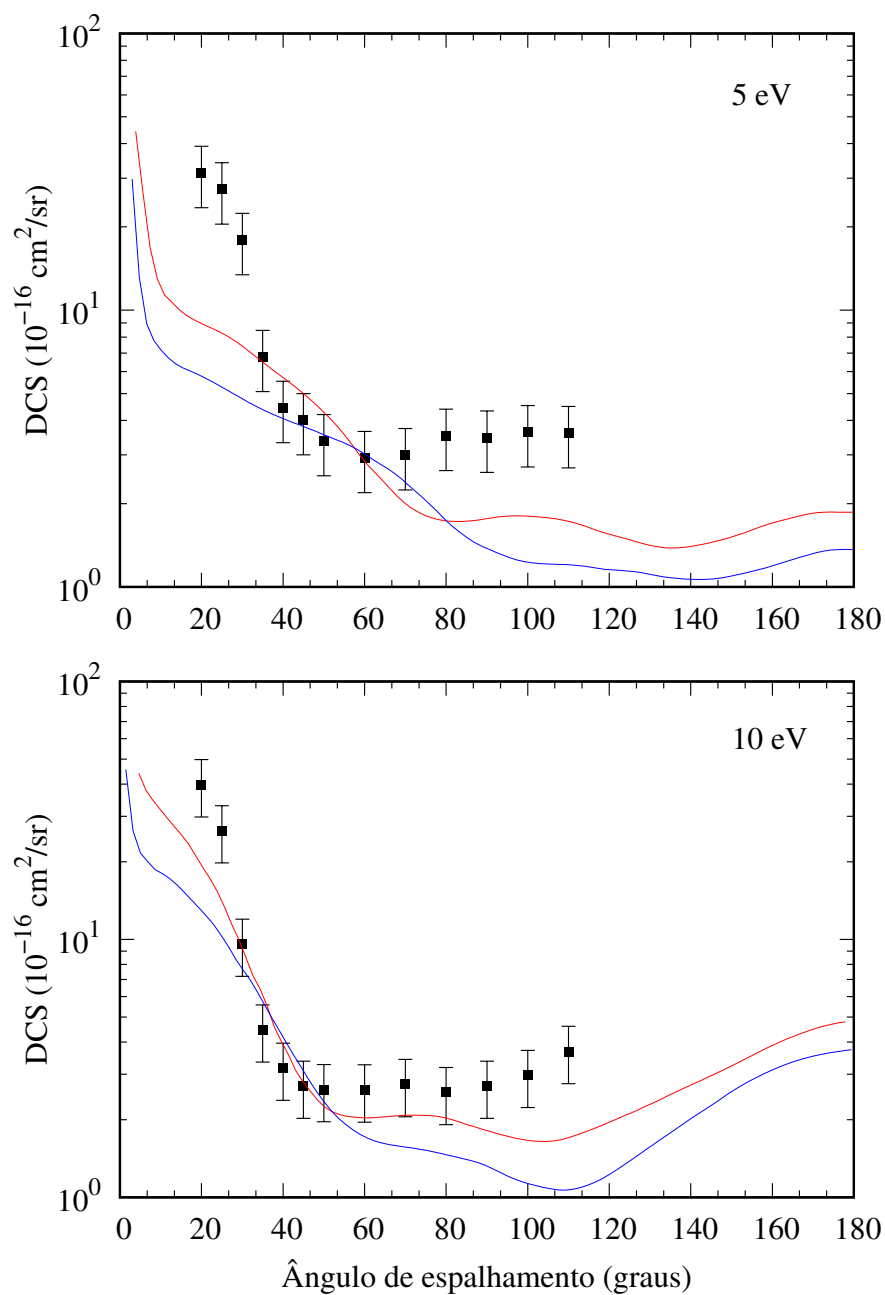


FIGURA 5.1: DCS para o espalhamento elástico de elétrons para energias de 5 e 10 eV. (■) Dados atuais para a molécula de TMP; Cálculo SMC (Winstead e McKoy, 2008): (—)  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e (—) MMP.

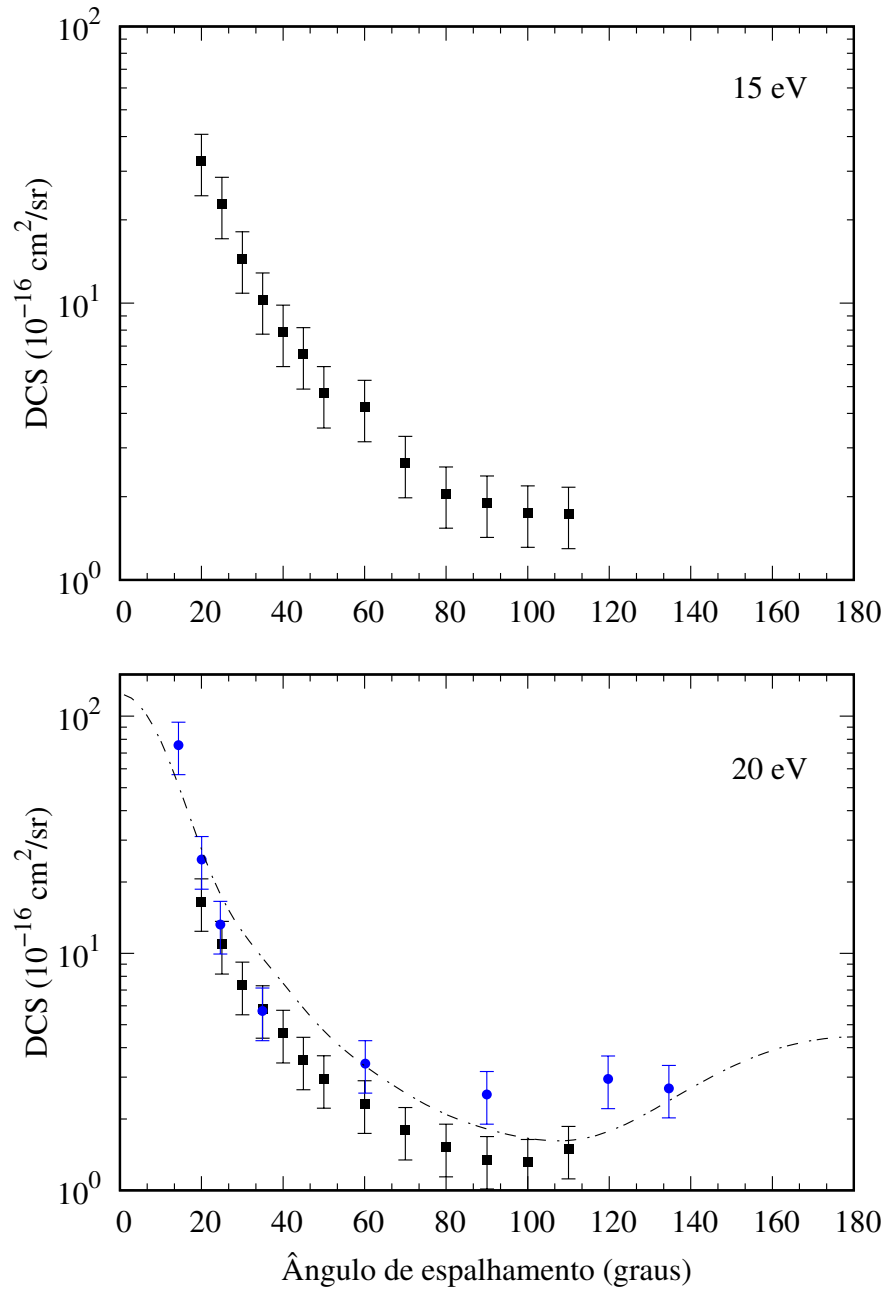


FIGURA 5.2: DCS para o espalhamento elástico de elétrons pela molécula de TMP para energias de 15 e 20 eV: (■) Dados atuais; (●) Dados do PTB; (----) Cálculo IAM SEPA modificado para a simetria  $C_3$ .

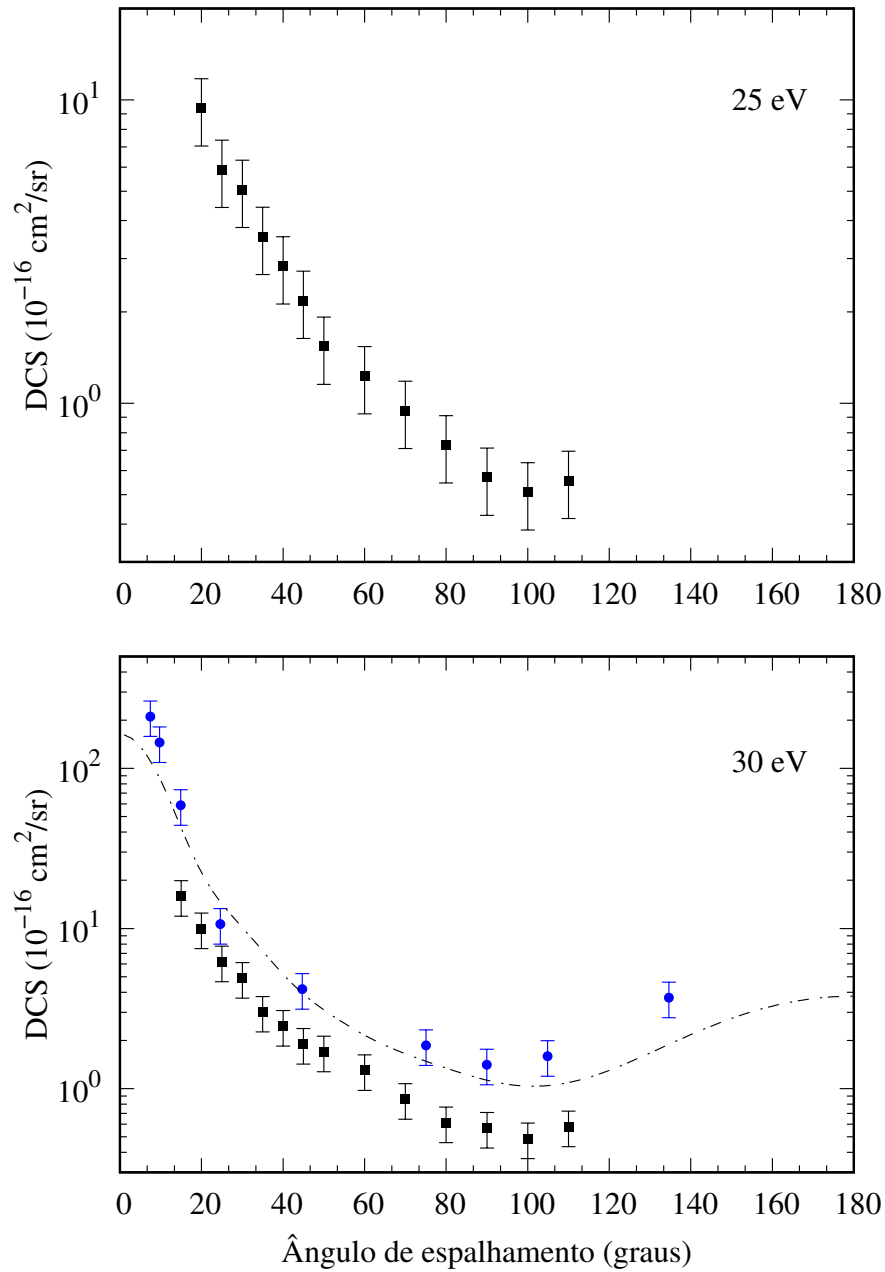


FIGURA 5.3: DCS para o espalhamento elástico de elétrons pela molécula de TMP para energias de 25 e 30 eV: (■) Dados atuais; (●) Dados do PTB; (----) Cálculo IAM SEPA modificado para a simetria  $C_3$ .

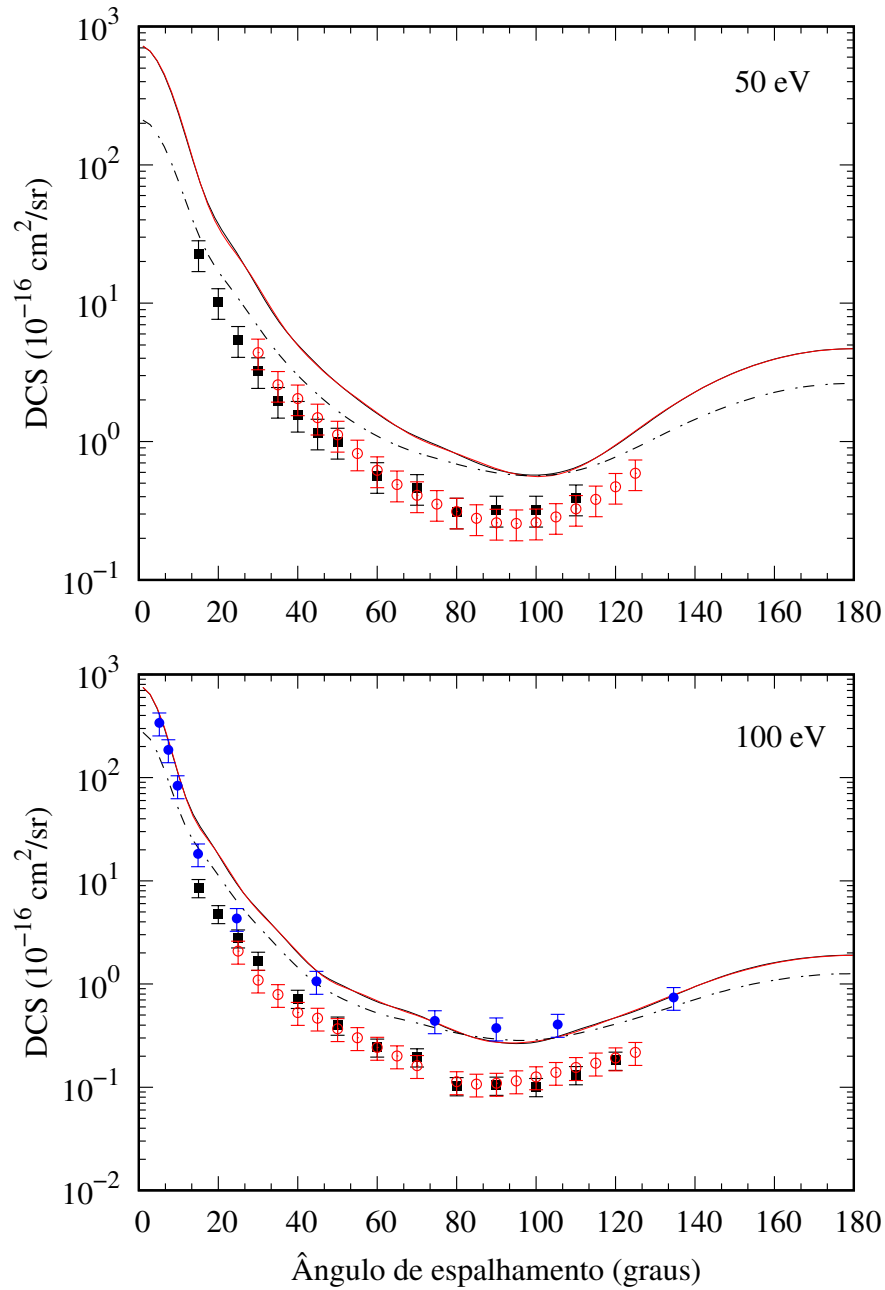


FIGURA 5.4: DCS para o espalhamento elástico de elétrons pela molécula de TMP para energias de 50 e 100 eV: (■) Dados atuais; (●) Dados do PTB; (---) Cálculo IAM SEPA modificado para a simetria  $C_3$ ; Cálculo IAM SEPA: (—)  $C_3$  e (—)  $C_1$ . (○) Dados experimentais para a molécula de TEP (Maljković *et al.*, 2019).

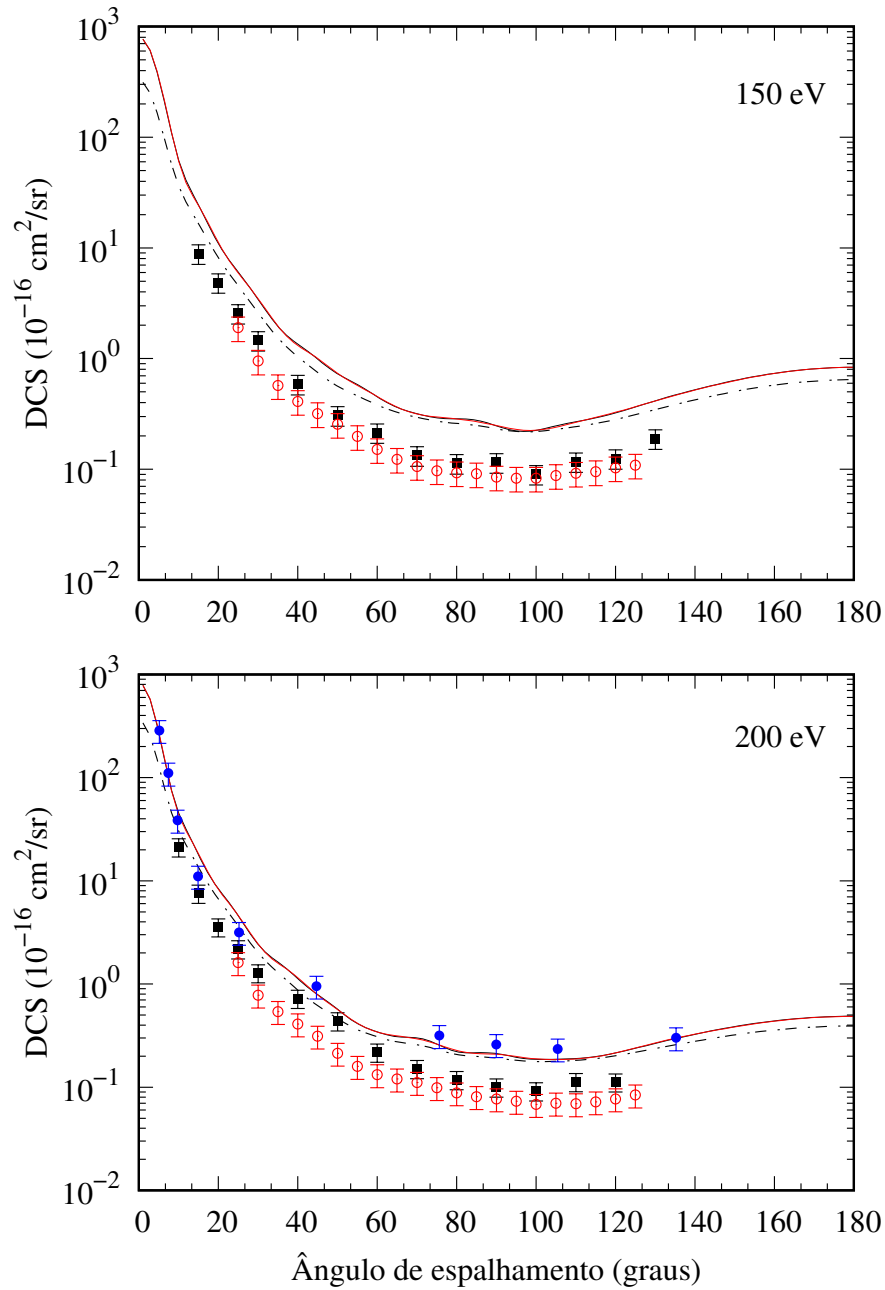


FIGURA 5.5: DCS para o espalhamento elástico de elétrons pela molécula de TMP para energias de 150 e 200 eV: (■) Dados atuais; (●) Dados do PTB; (---) Cálculo IAM SEPA modificado para a simetria  $C_3$ ; Cálculo IAM SEPA: (—)  $C_3$  e (—)  $C_1$ . (○) Dados experimentais para a molécula de TEP (Maljković *et al.*, 2019).



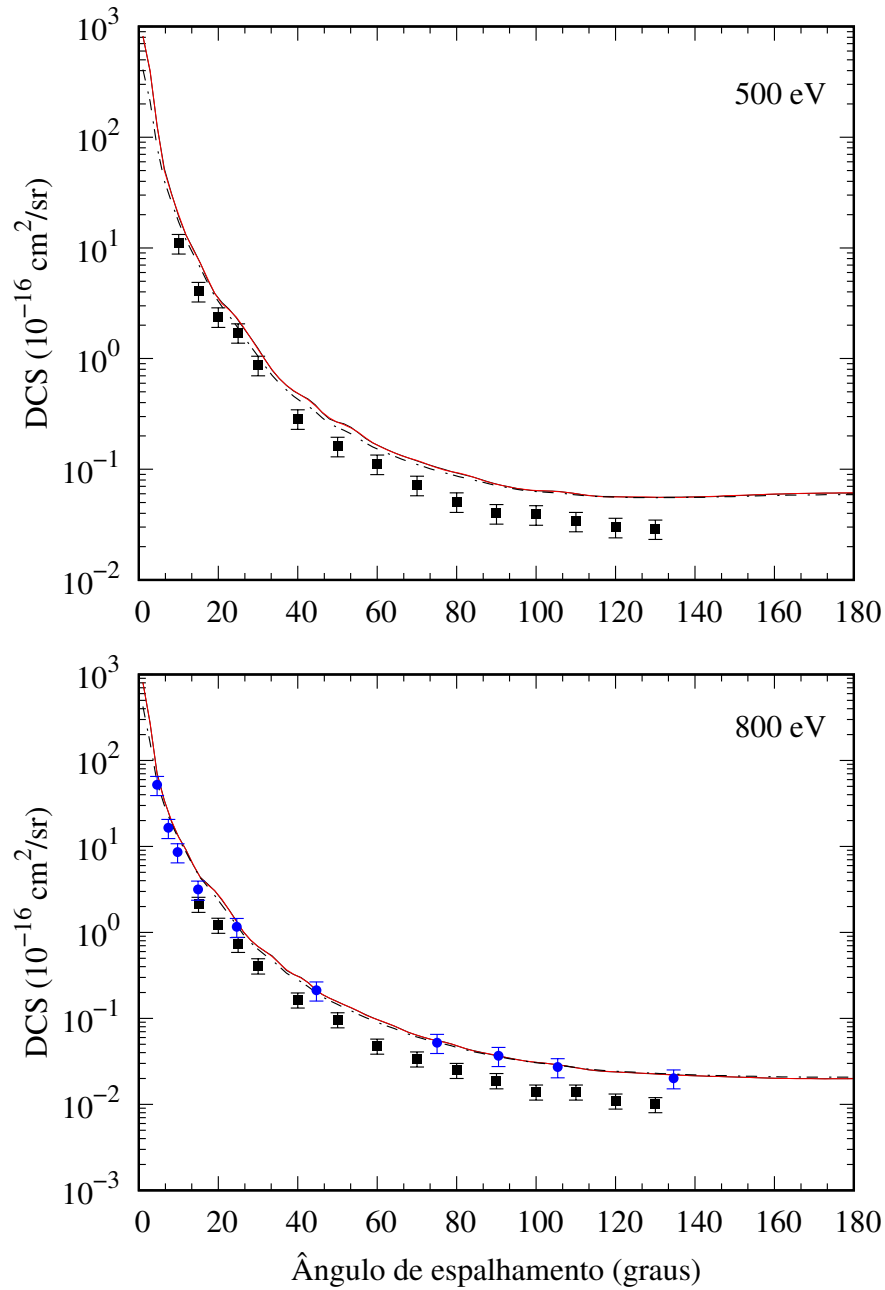


FIGURA 5.6: DCS para o espalhamento elástico de elétrons pela molécula de TMP para energias de 500 e 800 eV: (■) Dados atuais; (●) Dados do PTB; (---) Cálculo IAM SEPA modificado para a simetria  $C_3$ ; Cálculo IAM SEPA: (—)  $C_3$  e (—)  $C_1$ .

## 5.2 Seções de Choque de Transferência de Momento

Como mencionado na seção introdutória, dados de seções de choque elásticas são importantes parâmetros para o modelamento e a descrição de fenômenos de transporte de elétrons em um meio material. Uma forma particularmente útil de expressar as seções de choque de interação consiste nas seções de choque de transferência de momento (MTCS), também conhecidas como seções de choque de difusão.<sup>33</sup> As seções de choque diferenciais de transferência de momento são definidas como

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)^M = \frac{d\sigma}{d\Omega}(1 - \cos\theta). \quad (5.1)$$

A definição decorre da forma como o fator  $(1 - \cos\theta)$  aparece na equação de Boltzmann que descreve a difusão de elétrons em um meio material.<sup>33</sup> A integração da eq. 5.1 em todo o intervalo angular fornece a seção de choque integral

$$\sigma(E) = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{d\sigma}{d\Omega}(1 - \cos\theta) \sin\theta d\theta d\phi. \quad (5.2)$$

Para a obtenção das MTCS integrais foi realizado um procedimento de extrapolação das DCS para ângulos menores que  $15^\circ$  e maiores que  $130^\circ$ . Devido à arbitrariedade do procedimento de extrapolação, particularmente para pequenos ângulos de espalhamento, o mesmo foi realizado seguindo a tendência dos resultados teóricos do IAM. O procedimento de extrapolação da DCS é arbitrário, uma vez que as medidas em ângulos pequenos ( $\theta < 10^\circ$ ) são difíceis de serem realizadas devido ao fato de que o feixe espalhado está próximo da direção do feixe incidente. Assim sendo, a ausência de dados experimentais nessa região dificulta muito a extrapolação para  $\theta \rightarrow 0$ . Por outro lado, sabe-se que para moléculas com dipolo permanente a seção de choque aumenta abruptamente para ângulos pequenos em virtude das interações de longo alcance. As dificuldades e as incertezas associadas com o procedimento de extrapolação de DCS para moléculas polares foram objeto de um estudo cuidadoso relatado por Fabrikant.<sup>55</sup> Entretanto, a arbitrariedade do procedimento de extrapolação das DCS não afeta significativamente a estimativa da MTCS em virtude da presença do fator  $(1 - \cos\theta)$  que torna a contribuição das DCS em maiores ângulos predominantes em face aos valores em ângulos menores.

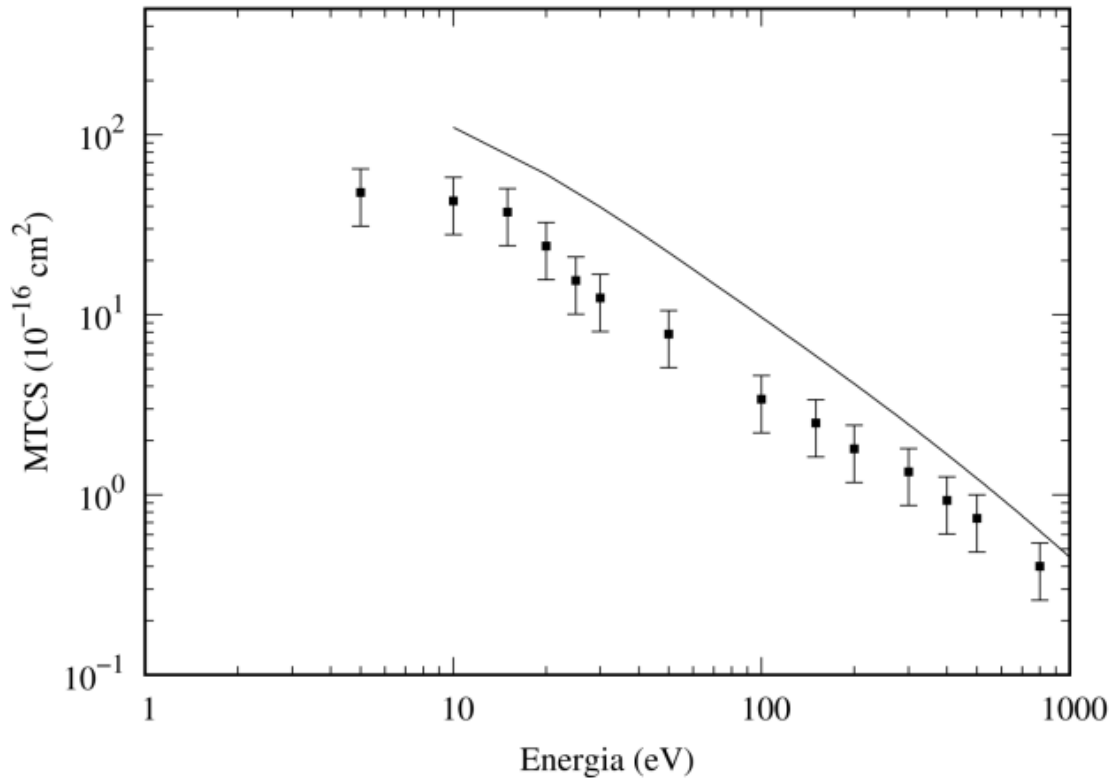


FIGURA 5.7: MTCS para o espalhamento elástico de elétrons pela molécula de TMP na faixa de energia de 5 a 800 eV. (—) IAM AR em nível SEPA; (■) Dados experimentais.

Na figura 5.7 mostra-se os dados de MTCS obtidos. Em virtude da falta de outros resultados disponíveis, os dados são comparados apenas com os resultados teóricos obtidos com o IAM dentro da regra da aditividade (AR). Esses resultados são obtidos desprezando-se o termo de interferência da equação (4.2). Isso foi feito, pois observa-se que os resultados na aproximação AR descrevem melhor o comportamento das seções de choque integrais quando comparados com os resultados que incluem o termo de interferência. Apesar disso, observa-se que os resultados ainda são superestimados em comparação com os dados estimados a partir das DCS experimentais, contudo é possível observar um bom acordo qualitativo. O IAM é um modelo simples que não é capaz de descrever todas as interações, entretanto, mostra um melhor acordo para energias mais altas.

TABELA 5.1: DCS experimental (em  $10^{-16}$  cm<sup>2</sup>/sr) e MTCS (em  $10^{-16}$  cm<sup>2</sup>) para o espalhamento elástico de elétrons pela molécula de TMP. O desvio padrão médio para a DCS é menor que 25%. O desvio padrão estimado para a MTCS é aproximadamente 35%.

$\theta(^{\circ})$	$E_0$ (eV)														
	5	10	15	20	25	30	35	50	100	150	200	300	400	500	800
10											21,3	9,79	8,71	11,0	9,60
15						15,9	22,6	8,58	8,88	7,56	4,14	3,79	4,06	2,57	
20	31,3	39,8	32,6	16,5	9,39	10,0	10,2	4,80	4,86	3,57	2,24	1,86	2,39	1,46	
25	27,3	26,4	22,8	10,9	5,89	6,20	5,42	2,79	2,56	2,19	1,21	1,20	1,72	0,876	
30	17,9	9,59	14,5	7,34	5,06	4,90	3,23	1,69	1,46	1,28	0,967	0,981	0,874	0,493	
35	6,77	4,46	10,3	5,84	3,54	3,01	1,97								
40	4,43	3,17	7,87	4,60	2,83	2,46	1,56	0,723	0,587	0,723	0,453	0,357	0,287	0,198	
45	4,00	2,70	6,53	3,54	2,18	1,90	1,16								
50	3,36	2,62	4,72	2,96	1,54	1,70	0,998	0,399	0,306	0,439	0,216	0,210	0,162	0,116	
60	2,92	2,61	4,21	2,32	1,23	1,30	0,564	0,244	0,214	0,218	0,156	0,129	0,112	0,058	
70	2,99	2,74	2,64	1,79	0,946	0,859	0,462	0,196	0,133	0,151	0,131	0,085	0,072	0,041	
80	3,51	2,55	2,05	1,52	0,728	0,614	0,312	0,103	0,113	0,118	0,098	0,069	0,051	0,030	
90	3,46	2,70	1,90	1,35	0,570	0,568	0,322	0,104	0,115	0,100	0,085	0,053	0,040	0,023	
100	3,62	2,97	1,75	1,31	0,510	0,488	0,322	0,101	0,090	0,092	0,081	0,049	0,039	0,017	
110	3,59	3,68	1,73	1,49	0,556	0,578	0,388	0,132	0,117	0,113	0,073	0,041	0,034	0,017	
120								0,182	0,125	0,112	0,064	0,042	0,030	0,013	
130								0,253	0,189	0,204	0,071	0,039	0,029	0,012	
MTCS	47,8	42,9	37,2	24,1	15,5	12,4	7,7	3,4	2,5	1,8	1,3	0,93	0,74	0,40	

### 5.3 Padrão Iônico Dissociativo

O padrão dissociativo proveniente da ionização da molécula de TMP foi obtido via ToF-MS em uma ampla faixa de energia do elétron incidente (13–1000 eV). A primeira energia de ionização do TMP é de 10,8 eV,<sup>56</sup> entretanto iniciamos nossas medidas a partir de 13 eV, visto que abaixo dessa energia a relação sinal/ruído não estava adequada. A figura 5.8 apresenta os espectros de massas em função de energias selecionadas na qual pode-se observar a abertura dos canais de ionização dissociativa com o aumento energia do elétron incidente. Por exemplo, nota-se que em 13 e 15 eV apenas o íon molecular correspondente a  $m/z = 140$  e o íon com  $m/z = 110$  estão presentes. Conforme a energia aumenta para 20, 30 eV e assim por diante, é possível observar novos picos se formando no espectro. Isso representa as novas espécies iônicas que são produzidas durante o processo. A partir de 40–50 eV todos os canais dissociativos encontram-se abertos para a maior parte das moléculas.

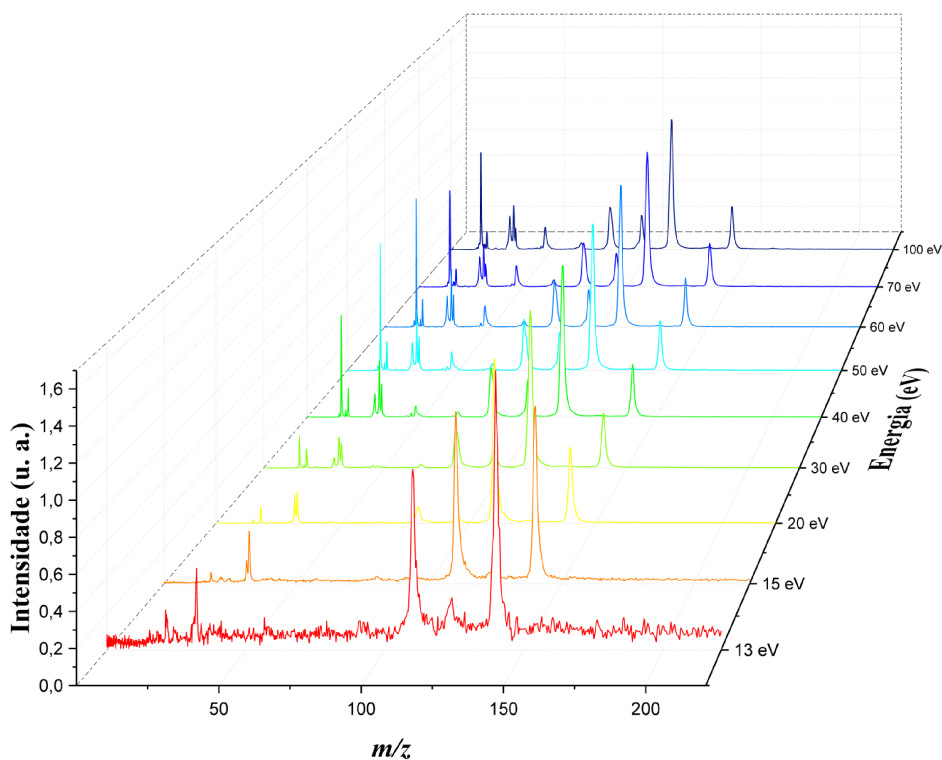


FIGURA 5.8: Espectros de massas para a molécula de TMP na faixa de energia de 13 a 100 eV.

A figura 5.9 mostra o espectro de massas à 70 eV o qual pode ser comparado diretamente com os dados reportados por Bafus *et al.*<sup>21</sup> e com o espectro disponibilizado pelo NIST

(National Institute of Standards and Technology)<sup>57</sup> nessa mesma energia. Em nosso espectro são observados cerca de 10 conjuntos de fragmentos sendo que cada um deles foi associado a um mecanismo de formação de acordo com o proposto por Bafus *et al.*.

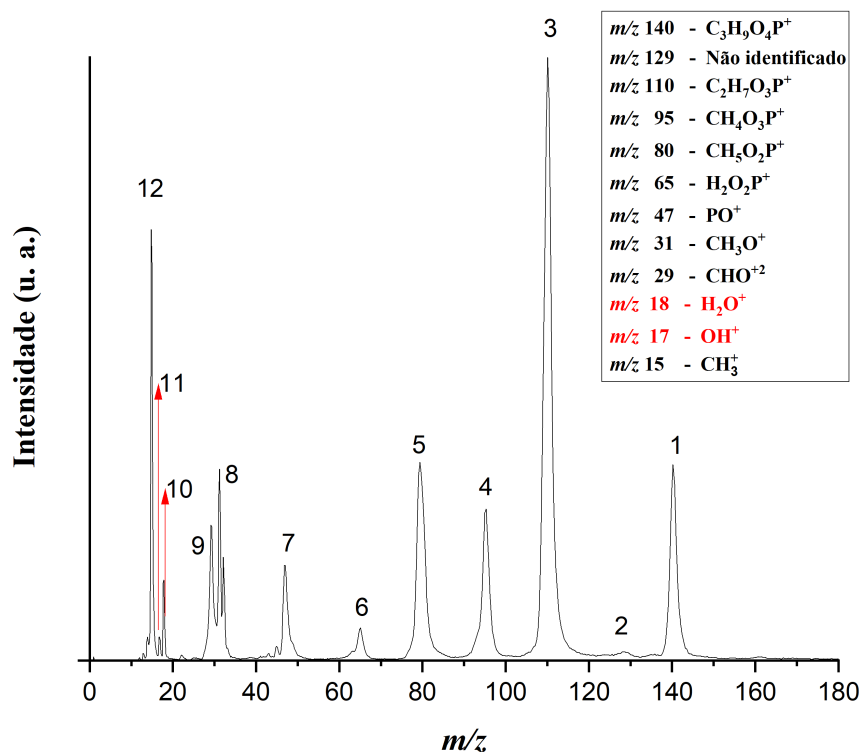


FIGURA 5.9: Espectro de massas para a molécula de TMP para elétrons com energia de impacto de 70 eV.

Nota-se que os espectros obtidos possuem baixa resolução em massa e íons com separação em massas de  $\approx 1$  Da não foram resolvidos para  $m/z > 50$ . Há uma limitação do equipamento com relação à realização de experimentos com melhor resolução em massa. Essa limitação é devido principalmente ao tamanho do tubo de voo. Existe também uma limitação relacionada com a resolução em energia do feixe de elétrons incidente ( $\Delta E \approx 0.5$  eV) que impede uma determinação precisa da energia de aparecimento do íon. Para corrigir essas limitações do equipamento duas abordagens são necessárias: aumentar o tamanho do tubo de voo utilizando um reflectron e melhorar a resolução em energia do feixe incidente utilizando um canhão de elétrons monocromático. Sendo assim, em virtude da baixa resolução em massa, os picos observados nos espectros podem representar mais de um fragmento iônico. Desta forma, na figura 5.9, o pico assinalado como 1 corresponde ao íon molecular  $C_3H_9O_4P^+$  com  $m/z = 140$  convoluído com o sinal do íon com  $m/z = 139$ . Esse último corresponde à perda de um átomo de hidrogênio. O pico 2 é o mais intenso e

corresponde aos sinais dos íons com  $m/z = 110$  e  $m/z = 109$ . No primeiro caso, a molécula de TMP dissocia-se formando  $C_2H_7O_3P^+$  e  $CH_2O$  e no segundo forma-se o íon  $C_2H_6O_3P^+$  liberando  $CH_2O$  e um átomo de H. Os picos assinalados como 3 e 4 correspondem aos íons com  $m/z = 95$  e  $m/z = 80/79$ , respectivamente. A razão  $m/z = 95$  se refere ao íon  $CH_4O_3P^+$  ocasionando a liberação de duas moléculas neutras  $CH_3$  e  $CH_2O$ . A razão  $m/z = 80$  se refere à dissociação do TMP formando o íon  $CH_5O_2P^+$  e liberando duas moléculas neutras  $CH_2O$ ; e  $m/z = 79$  se refere à formação de  $CH_4O_2P^+$  e liberação de uma molécula neutra  $CH_2O$  e um átomo de H. O pico 5 com  $m/z = 65$  está relacionado ao processo dissociativo do qual resultam o íon  $H_2O_2P^+$ , duas moléculas neutras de  $CH_2O$  e um átomo de hidrogênio. O pico 6 corresponde a três diferentes íons com  $m/z = 48, 47$  e  $45$ :  $HPO^+$ ,  $PO^+$  e  $C_2H_5O^+$ , respectivamente. No mecanismo dissociativo podem ser formadas as seguintes espécies neutras:  $CH_2O$ ,  $CH_3O$  e H. O picos em  $m/z = 31$  e  $29$  correspondem aos íons  $CH_3O^+$  e  $CHO^+$ , respectivamente. O pico 8 é o segundo pico mais intenso produzido a 70 eV e corresponde ao íon  $CH_3^+$ . Os fragmentos assinalados como 9 e 10 marcados com setas vermelhas na figura 5.9, são referentes à ionização dissociativa da molécula de água (contaminante). Esses fragmentos correspondem aos íons  $H_2O^+$  e  $OH^+$ , respectivamente, e portanto, não foram levados em conta na presente análise.

TABELA 5.2: Tabela de intensidade relativa (IR) dos possíveis processos de ionização dissociativa induzida por impacto de elétrons para a molécula de TMP.

$m/z$	Atual	NIST	Bafus <sup>21</sup>	Processos Prováveis
15	54,0	12,7	100,0	$C_3H_9O_4P \rightarrow CH_3^+ + ?$
29	–	8,7	36,6	$C_3H_9O_4P \rightarrow CHO^+ + ?$
31	74,7	5,8	16,7	$C_3H_9O_4P \rightarrow CH_3O^+ + ?$
45	–	1,1	1,3	$C_3H_9O_4P \rightarrow C_2H_5O^+ + ?$
47	20,2	11,0	22,0	$C_3H_9O_4P \rightarrow PO^+ + 2CH_2O + CH_3O + 2H$
48	–	1,6	2,0	$C_3H_9O_4P \rightarrow HPO^+ + H + 2CH_2O + CH_3O$
65	7,1	5,18	5,0	$C_3H_9O_4P \rightarrow H_2O_2P^+ + 2CH_2O + CH_3$
79	–	34,6	26,6	$C_3H_9O_4P \rightarrow CH_4O_2P^+ + 2CH_2O + H$
80	43,3	27,9	17,3	$C_3H_9O_4P \rightarrow CH_5O_2P^+ + 2CH_2O$
95	27,4	25,1	22,1	$C_3H_9O_4P \rightarrow CH_4O_3P^+ + CH_2O + CH_3$
109	–	32,7	28,0	$C_3H_9O_4P \rightarrow C_2H_6O_3P^+ + CH_2O + CH_3$
110	100,0	100,0	86,6	$C_3H_9O_4P \rightarrow C_2H_7O_3P^+ + CH_2O$
139	–	–	5,4	$C_3H_9O_4P \rightarrow C_3H_8O_4P^+ + H$
140	28,3	13,87	14,0	$C_3H_9O_4P \rightarrow C_3H_9O_4P^+$

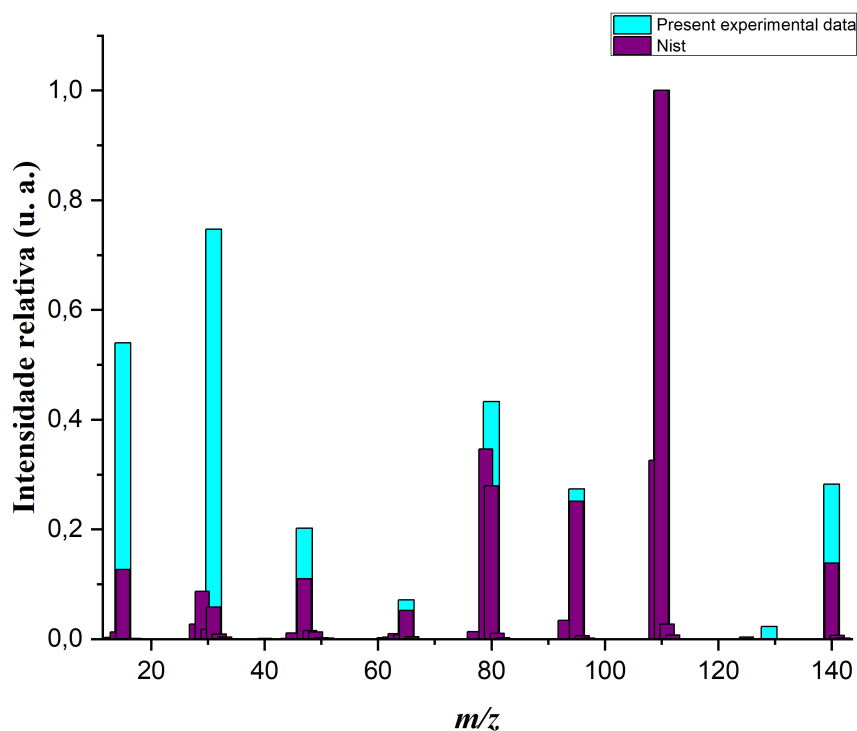


FIGURA 5.10: Comparação da intensidade relativa dos fragmentos observados no espectros de massas à 70 eV com os dados do NIST para a molécula de TMP.

A figura 5.10 mostra uma comparação das intensidades (abundâncias) relativas (IR) obtidas no presente trabalho à 70 eV com os dados do NIST. Os dados numéricos para



comparações estão disponibilizados na tabela 5.2. Para efeito de comparação, na figura 5.10 nossos dados foram normalizados de forma que o pico mais intenso ( $m/z = 110$ ) fosse unitário. Observa-se uma concordância razoável para  $60 < m/z < 110$ , enquanto que nossos dados para o íon molecular são cerca de duas vezes maiores. Nossos dados para os íons de baixas  $m/z$  também são substancialmente mais elevados. Na tabela 5.2 também estão disponibilizados os dados de Bafus *et al.*<sup>21</sup> Neste caso o íon mais intenso observado foi o íon com  $m/z = 15$ . Para melhor comparar os valores de intensidade relativa dos fragmentos obtidos optamos por calcular os valores para grupos de fragmentos. Por exemplo: os fragmentos com  $m/z = 29/31$  juntos resultam em uma abundância de 74,7. A soma entre as intensidades relativas para os mesmos fragmentos obtidos por Bafus *et al.* foi de 53,3 e para o NIST 14,5, o que mostra uma discrepância. Para os fragmentos com  $m/z = 45/47/48$  obtivemos 20,2 de intensidade relativa comparados com os 25,3 da tabela de Bafus *et al.* e 13,7 para o NIST. Da mesma forma, para os picos com  $m/z = 79/80$ ,  $109/110$  e  $139/140$  foram obtidos os valores 43,3, 100,0 e 28,3, respectivamente, enquanto os dados de Bafus *et al.* resultam em 43,9, 114,6 e 19,4 e os do NIST resultam em 62,5, 132,7 e 13,87. Estes resultados mostram que há discrepâncias entre os valores principalmente para os picos que estão convoluídos. A razão para isso não é clara. O fato de que tanto as massas mais baixas quanto as massas mais altas apresentam abundâncias maiores em nosso espectro, particularmente em comparação com o dado do NIST, indica que não está presente nenhum erro sistemático levando à discriminação de íons com  $m/z$  diferentes. Uma investigação experimental futura mais detalhada será realizada para entender melhor a origem das discrepâncias observadas entre os três conjuntos de dados.

## 5.4 Seções de Choque de Ionização Dissociativa

Nesta seção são apresentados as seções de choque total de ionização (TICS - *Total ionization cross section*) e as seções de choque parciais de ionização (PICS - *Partial ionization cross section*) para a molécula de TMP. As PICS foram determinadas utilizando os dados do padrão de ionização dissociativo e os dados de TICS reportados por Bug *et al.*<sup>22,23</sup> Utilizamos os dados desses autores para normalização dos nossos dados, uma vez que, não foi possível obter os valores de seção de choque absolutos devido à paralisação das atividades na Universidade Federal de São Carlos ocasionada pela pandemia de COVID-19.

Os valores de PICS foram obtidos a partir da integração das áreas dos picos dos

espectros de massas coletados para a faixa de energia de 13–1000 eV. As áreas foram integradas sendo que as janelas de tempo foram cuidadosamente selecionadas para garantir que a mesma janela fosse usada para cada fragmento em todos os espectros. O conjunto no. 7 (figura 5.9) foi integrado como um todo. Para cada energia a soma das áreas foi normalizada no valor correspondente da TICS de Bug *et al.*<sup>22,23</sup> Os dados obtidos encontram-se na tabela 5.3.

A figura 5.11 mostra a comparação entre as PICS de cada fragmento e a soma total, isto é, TICS. Nota-se que o perfil da curva referente a soma de todos os fragmentos é condizente com o perfil das curvas dos fragmentos mais intensos que colaboram com maior intensidade para a curva de seção de choque de ionização total. Os perfis das curvas mostram uma boa concordância qualitativa. Ressalta-se a necessidade da obtenção dos valores absolutos experimentais para uma discussão mais detalhada. A obtenção de tais valores absolutos será objeto futuro de investigação pelo nosso grupo de pesquisa.

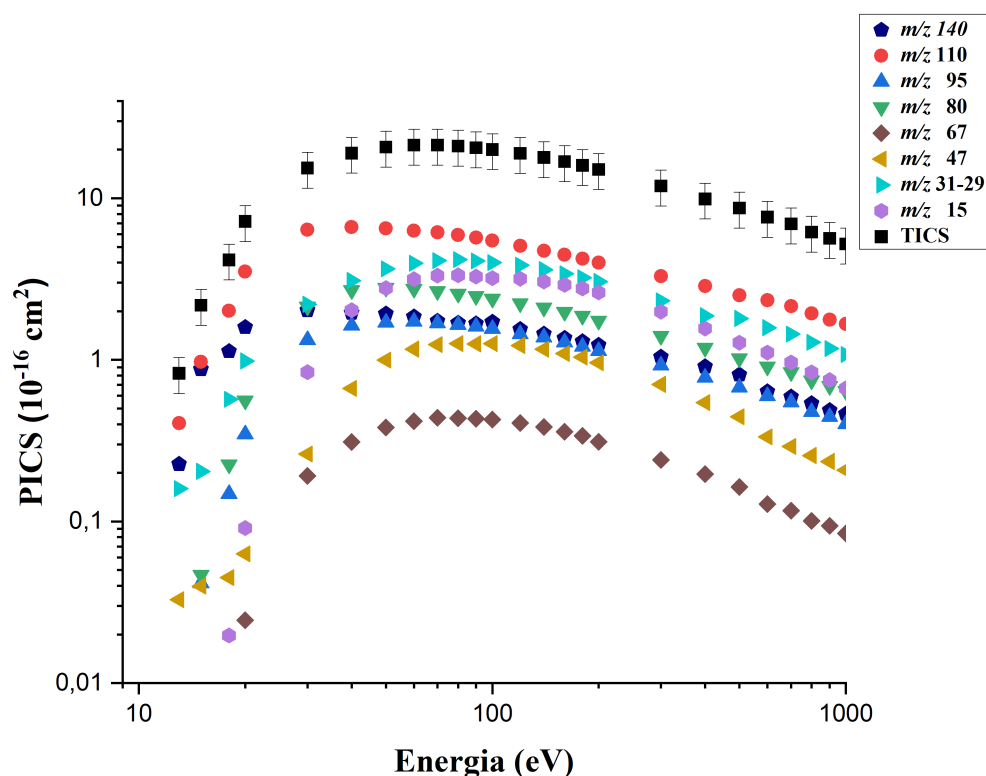


FIGURA 5.11: PICS e TICS para a ionização por impacto de elétrons da molécula de TMP. Os dados foram normalizados utilizando os resultados de Bug *et al.*<sup>22,23</sup>

Em vista da ausência de outros dados TICS na literatura, foram realizados cálculos utilizando o modelo teórico BEB com o objetivo de acrescentar informações pertinentes ao trabalho. Esses cálculos serão utilizados futuramente para comparação com os valores

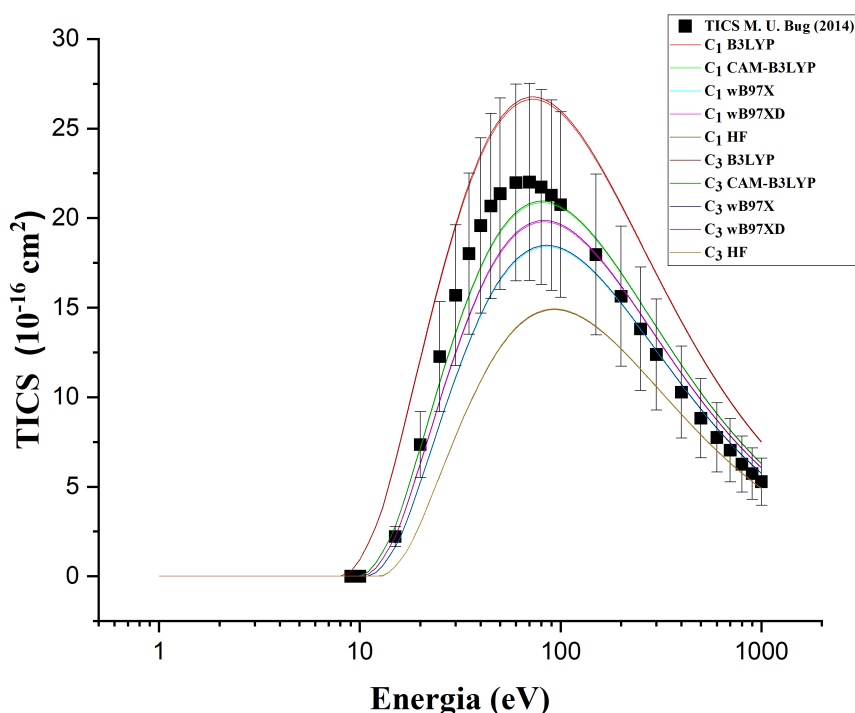


FIGURA 5.12: Comparação entre os resultados teóricos de TICS obtidos a partir de diferentes funcionais densidade com os dados experimentais de Bug *et al.*<sup>22,23</sup>

absolutos de seção de choque de ionização total que deverão ser obtidos no LCEF. A escolha da base e dos funcionais densidades se deu seguindo o trabalho de Gupta *et al.*,<sup>51</sup> o qual realizou um estudo sobre a seção de choque de ionização total para cerca de quatorze moléculas orgânicas cíclicas com massas entre 67 e 130 g mol<sup>-1</sup>. Esses autores realizam cálculos usando o modelo BEB comparando os resultados obtidos em nível DFT para diferentes funcionais de densidade ( $\omega$ B97XD e  $\omega$ B97X) e em nível HF para funções de base aug-ccpVTZ. No presente trabalho, os cálculos para o TMP foram realizados em nível DFT com os funcionais densidade descritos acima e também foram acrescentados outros dois funcionais para comparação: B3LYP e CAM-B3LYP utilizando se o conjunto de funções de base aug-ccpVTZ. Além disso, também foi realizado um cálculo em nível HF para um conjunto de funções de base 6-31G. A figura 5.12 mostra os resultados dos cálculos realizados para os diferentes funcionais densidade e os dados de TICS do PTB. Não foram observadas diferenças significativas entre os cálculos realizados para as simetrias C<sub>1</sub> e C<sub>3</sub>, sendo que os resultados são praticamente idênticos. Os resultados para os funcionais CAM-B3LYP,  $\omega$ B97XD e  $\omega$ B97X encontram-se dentro das incertezas experimentais em toda a faixa de energia estudada. Entretanto, como pode ser observado, o cálculo BEB/CAM-B3LYP

apresenta um melhor acordo com os dados experimentais abaixo de 100 eV, enquanto que o cálculo BEB/ $\omega$ B97X concorda melhor para energias acima de 100 eV. Este último foi relatado por Gupta *et al.* como sendo o nível de cálculo que melhor descreveu os dados para as 14 moléculas estudadas por eles. Por outro lado o cálculo BEB/B3LYP com o conjunto de funções de base aug-ccpVTZ superestima significativamente os dados experimentais em toda faixa de energia enquanto o cálculo BEB/HF subestima os dados experimentais. Em geral, entendemos que os cálculos com o funcional CAM-B3LYP apresentaram um melhor acordo com os dados experimentais. Entretanto, o uso desse funcional não foi reportado por Gupta *et al.* A razão dos comportamentos significativamente diferentes entre os funcionais de densidade empregados com relação à faixa de energia ainda não está clara e segue como objeto de estudo futuro, que deverá investigar também a influência de diferentes funções de base sobre os resultados. De qualquer forma, os resultados obtidos mostram uma grande dependência do modelo BEB com o nível de cálculo empregado para a descrição da molécula e, portanto, cuidados são necessários ao efetuar qualquer tipo de comparação entre os dados teóricos e dados experimentais. Nota-se, por fim, que a existência de um único conjunto de dados experimentais disponível dificulta também a comparação entre os diferentes modelos.

TABELA 5.3: Dados de PICS (em  $10^{-16}$  cm<sup>2</sup>) correspondente a cada fragmento iônico da molécula de TMP na faixa de energia de 13-1000 eV.

Energia (eV)	$m/z$									
	15	29-31	47	67	80	95	110	140		
	CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	CHO <sup>2+</sup> e CH <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	PO <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sup>+</sup>	CH <sub>5</sub> O <sub>2</sub> P <sup>+</sup>	CH <sub>4</sub> O <sub>3</sub> P <sup>+</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub> P <sup>+</sup>	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> O <sub>4</sub> P <sup>+</sup>		
1000	0,667	1,079	0,208	0,084	0,641	0,401	1,66	0,463		
900	0,751	1,174	0,235	0,094	0,689	0,445	1,77	0,487		
800	0,838	1,283	0,256	0,101	0,745	0,476	1,94	0,538		
700	0,963	1,445	0,291	0,117	0,837	0,548	2,14	0,590		
600	1,11	1,58	0,334	0,128	0,909	0,597	2,34	0,68		
500	1,28	1,81	0,444	0,164	1,02	0,675	2,51	0,809		
400	1,56	1,87	0,543	0,197	1,19	0,778	2,86	0,908		
300	1,99	2,32	0,706	0,241	1,41	0,925	3,29	1,04		
200	2,61	3,05	0,958	0,311	1,74	1,14	4,00	1,23		
180	2,76	3,22	1,04	0,339	1,87	1,21	4,22	1,30		
160	2,91	3,41	1,10	0,359	1,98	1,28	4,47	1,36		
140	3,05	3,61	1,16	0,385	2,10	1,38	4,74	1,45		
120	3,17	3,85	1,23	0,407	2,24	1,44	5,08	1,54		
100	3,21	4,00	1,26	0,428	2,39	1,56	5,46	1,71		
90	3,28	4,09	1,26	0,432	2,48	1,61	5,72	1,67		
80	3,34	4,17	1,26	0,436	2,57	1,65	5,92	1,69		
70	3,32	4,11	1,24	0,438	2,66	1,68	6,15	1,74		
60	3,16	3,96	1,17	0,418	2,75	1,73	6,31	1,85		
50	2,78	3,66	0,996	0,382	2,79	1,70	6,51	1,93		
40	2,03	3,09	0,665	0,310	2,70	1,63	6,63	1,96		
30	0,839	2,21	0,261	0,191	2,13	1,33	6,38	2,03		
20	0,091	0,984	0,063	0,025	0,559	0,347	3,53	1,59		
18	0,020	0,569	0,045	-	0,225	0,148	2,02	1,13		
15	-	0,204	0,040	-	0,047	0,042	0,970	0,876		
13	-	0,159	0,033	-	-	-	0,406	0,227		

## Capítulo 6

# Considerações Finais e Perspectivas

O presente trabalho buscou apresentar resultados de seções de choque diferenciais elásticas e de transferência de momento em uma ampla faixa de energia (5-800 eV) para a molécula de TMP. Nossos resultados foram comparados com outros disponíveis na literatura para o TMP e para moléculas pertencentes à mesma classe de ésteres fosfatados: MMP, DMP e TEP. A comparação entre nossos dados com os dados do PTB para o TMP se mostraram satisfatórios qualitativamente. Quantitativamente, nossos valores de DCS ficaram abaixo quando comparadas em energias acima de 30 eV o que não era esperado. Entretanto, uma boa concordância qualitativa e quantitativa foi observada com relação ao TEP para as energias de 50, 100 e 200 eV. Dados teóricos disponíveis na literatura para MMP e DMP nas energias de 5 e 10 eV também foram utilizados para comparação. Em geral, uma boa concordância foi observada em ângulos intermediários entre 30°-70° indicando que nessa região o grupo fosfato contribui mais significativamente para o espalhamento. No entanto, para ângulos menores houve uma discrepância por se tratar de moléculas com momentos de dipolos diferentes. Além disso, cálculos realizados para o TMP empregando-se o modelo IAM para as energias 50-800 eV e IAM modificado para as energias 20-800 eV também foram utilizados para comparação com os dados experimentais. Neste caso, uma boa concordância qualitativa foi observada. Em geral, nossas DCS ficaram abaixo do esperado para energias mais altas enquanto que os dados para o TMP obtidos no PTB mostraram um bom acordo com os nossos cálculos IAM. Contudo, é importante ressaltar que o procedimento de normalização realizado pelo PTB não está claro, ademais os nossos resultados mostraram um bom acordo com a molécula de TEP cujo procedimento de normalização foi bem descrito na literatura e condiz com os procedimentos utilizados por nosso grupo.

Para o experimento referente ao estudo da ionização dissociativa foram obtidos resultados experimentais em escala relativa que foram normalizados em dados pré-existentes com o objetivo de estimar as PICS e as TICS, uma vez que os valores absolutos não puderam ser obtidos no presente trabalho devido à pandemia de COVID-19. Entretanto, valores teóricos para as TICS foram obtidos através de cálculos empregando-se o modelo BEB. Os resultados mostraram uma boa concordância com os valores experimentais para energias abaixo de 100 eV utilizando-se o funcional densidade CAM-B3LYP. Para energias acima de 100 eV houve melhor concordância dos resultados utilizando-se o funcional densidade  $\omega$ B97XD. A razão dessa diferença para o comportamento das curvas em relação ao funcional densidade utilizado não está clara e deverá ser objeto de investigação futura.

Em virtude a carência de dados de seção de choque experimentais e teóricas para moléculas contendo o grupo fosfato, os resultados apresentados nessa dissertação são importantes como um primeiro passo para uma investigação mais detalhada desta classe de moléculas pelo nosso grupo de pesquisa. Como perspectivas futuras, pretende-se a investigação de processos de excitação eletrônica para o TMP e outras moléculas da mesma classe. Assim, as DCS apresentadas neste trabalho servirão para normalizar espectros de excitação eletrônica à escala absoluta permitindo a obtenção de seções de choque de excitação. Ademais, pretende-se a obtenção de dados de seções de choque de ionização absolutas de forma a completar os dados de ionização dissociativa apresentados e também investigar futuramente as seções de choque de captura eletrônica dissociativa na região de baixas energias do elétron incidente. Com isso, esperamos contribuir de forma significativa para o estudo da interação de elétrons com essa importante classe de moléculas.

## Referências Bibliográficas

- 1 UTKE, I.; MOSHKALEV, S.; RUSSELL, P. *Nanofabrication Using Focused Ion and Electron Beams: Principles and Applications*. [S.l.]: Oxford University Press, USA, 2012. (Nanomanufacturing series).
- 2 CARBONE, E. et al. Data needs for modeling low-temperature non-equilibrium plasmas: The lxcat project, history, perspectives and a tutorial. *Atoms*, v. 9, n. 1, 2021.
- 3 SHANG, J. J. S. Modeling plasma via electron impact ionization. *Aerospace*, v. 5, n. 1, 2018.
- 4 QUAN, W. L.; SUN, X. W.; CHEN, Q. F. Elastic scattering of electron in neutral plasma: Interaction model and plasma environment effects. *Physics of Plasmas*, v. 27, n. 11, p. 112701, 2020.
- 5 ÖBERG, K. I. Photochemistry and astrochemistry: Photochemical pathways to interstellar complex organic molecules. *Chem. Rev.*, v. 116, n. 17, p. 9631–9663, 2016.
- 6 MASON, N. J. et al. Electron induced chemistry: a new frontier in astrochemistry. *Faraday Discuss.*, The Royal Society of Chemistry, v. 168, p. 235–247, 2014.
- 7 INOKUTI, M. *Radiation physics as a basis of radiation chemistry and biology*. United States: Academic Press, Inc, 1983.
- 8 SANCHE, L. Biological chemistry: Beyond radical thinking. *Nature*, v. 461, n. 7262, p. 358–9, Sep 2009.
- 9 LEMELIN, V. et al. Absolute vibrational excitation cross sections for 1-18 eV electron scattering from condensed dimethyl phosphate (DMP). *Journal of Chemical Physics*, v. 147, n. 23, p. 234305, 2017.
- 10 BACCARELLI, I. et al. Electron-induced damage of dna and its components: Experiments and theoretical models. *Phys. Rep.*, v. 508, n. 1, p. 1–44, 2011.
- 11 BALD, I.; ILLENBERGER, E.; KOPYRA, J. Damage of DNA by low energy electrons (< 3 eV). *Journal of Physics Conference Series*, v. 373, p. 012008, 2012.
- 12 ALIZADEH, E.; SANCHE, L. Precursors of solvated electrons in radiobiological physics and chemistry. *Chem. Rev.*, v. 112, n. 11, p. 5578–5602, 2012.
- 13 ALIZADEH, E.; ORLANDO, T. M.; SANCHE, L. Biomolecular damage induced by ionizing radiation: The direct and indirect effects of low-energy electrons on dna. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, v. 66, n. 1, p. 379–398, 2015.
- 14 BRUNGER, M. J. Electron scattering and transport in biofuels, biomolecules and biomass fragments. *Int. Rev. Phys. Chem.*, Taylor & Francis, v. 36, n. 2, p. 333–376, 2017.



- 15 AFLATOONI, K.; GALLUP, G. A.; BURROW, P. D. Electron attachment energies of the dna bases. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 102, n. 31, p. 6205–6207, 1998.
- 16 BOUDAÏFFA, B. et al. Resonant formation of dna strand breaks by low-energy (3 to 20 eV) electrons. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 287, n. 5458, p. 1658–1660, 2000.
- 17 BURROW, P. D.; GALLUP, G. A.; MODELLI, A. Are there  $\pi^*$  shape resonances in electron scattering from phosphate groups? *Journal of Physical Chemistry A*, v. 112, n. 17, p. 4106–4113, 2008.
- 18 KÖNIG, C. et al. Dissociative electron attachment to phosphoric acid esters: The direct mechanism for single strand breaks in DNA. *Physical Review Letters*, v. 97, p. 018105, 2006.
- 19 MALJKOVIĆ, J. B. et al. Elastic electron scattering cross sections for triethyl phosphate molecule at intermediate electron energies from 50 eV to 250 eV. *Eur. Phys. J. D*, v. 73, p. 27, 2019.
- 20 WINSTEAD, C.; MCKOY, V. Interaction of slow electrons with methyl phosphate esters. *Int. J. Mass Spectrom.*, v. 277, n. 1, p. 279–283, 2008.
- 21 BAFUS, D. A.; GALLEGOS, E. J.; KISER, R. W. An electron impact investigation of some alkyl phosphate esters. *The Journal of Physical Chemistry*, ACS Publications, v. 70, n. 8, p. 2614–2619, 1966.
- 22 BUG, M. U. et al. An electron-impact cross section data set (10 eV–1 keV) of DNA constituents based on consistent experimental data: A requisite for monte carlo simulations. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 130, p. 459–479, 2017.
- 23 BUG, M. U. *Nanodosimetric particle track simulations in water and DNA media*. Tese (Doutorado) — University of Wollongong, School of Physics, Doctor of Philosophy thesis, Australia, 2014.
- 24 RAUCHFUSS, T. B. *Phosphorus: An Outline of Its Chemistry, Biochemistry and Technology*. [S.l.]: D. E. C. Corbridge (University of Leeds), 1995.
- 25 HOMEM, M. G. P. et al. Experimental and theoretical investigations on photoabsorption and photoionization of trimethylphosphate in the vacuum-ultraviolet energy range. *Journal of Chemical Physics*, v. 137, n. 18, p. 184305, 2012.
- 26 GEORGE, L.; VISWANATHAN, K. S.; SINGH, S. Ab initio study of trimethyl phosphate: Conformational analysis, dipole moments, vibrational frequencies, and barriers for conformer interconversion. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 101, n. 13, p. 2459–2464, 1997.
- 27 REVA, I.; SIMÃO, A.; FAUSTO, R. Conformational properties of trimethyl phosphate monomer. *Chem. Phys. Lett.*, v. 406, n. 1, p. 126–136, 2005.
- 28 SRIVASTAVA, S. K.; CHUTJIAN, A.; TRAJMAR, S. Absolute elastic differential electron scattering cross sections in the intermediate energy region. I. H<sub>2</sub>. *Journal of Chemical Physics*, AIP, v. 63, n. 6, p. 2659–2665, 1975.

- 29 HOMEM, M. G. P. et al. Cross sections for elastic electron collisions with tetrahydrofuran. *Physical Review A*, APS, v. 80, n. 3, p. 032705, 2009.
- 30 YOUNG, H. D.; FREEDMAN, R. A.; FORD, A. L. *Sears & Zemansky's Física II Termodinâmica e ondas*. 12. ed. [S.l.]: Pearson Addison Wesley, 2008. II.
- 31 NUSSENZVEIG, H. M. *Curso de Física Básica*. 5. ed. [S.l.]: Blucher, 2014. v. 2.
- 32 JOACHAIN, C. J. *Quantum Collision Theory*. Amsterdam: North-Holland Publishig Company, 1975.
- 33 CSANAK, G. et al. 1 - elastic scattering of electrons by molecules. In: CHRISTOPHORO, L. (Ed.). *Electron-Molecule Interactions and their Applications*. [S.l.]: Academic Press, 1984. p. 1–153.
- 34 KING, G. C. *Lecture notes: An Introduction to Electron Optics*. [S.l.]: Department of Physics and Astronomy - University of Manchester, 2005.
- 35 COMSTOCK, INC. *EG-451 Electron Monochromator Manual*. Oak Ridge (TN), Estados Unidos da América. (EG-451WR-MAN-0593).
- 36 HOMEM, M. G. P. *Seções de choque diferenciais absolutas para o espalhamento elástico de elétrons de energias baixas e intermediárias por moléculas poliatômicas em fase gasosa*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de São Carlos, Instituto de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, São Carlos, 2002.
- 37 HOMEM, M. G. P. et al. Role of adsorption effects on absolute electron-molecule cross-section calibration using the relative flow technique. *Review of Scientific Instruments*, AIP, v. 82, n. 1, p. 013109, 2011.
- 38 NICKEL, J. C. et al. Principles and procedures for determining absolute differential electron-molecule (atom) scattering cross sections. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, IOP Publishing, v. 22, n. 9, p. 730–738, sep 1989.
- 39 SHYN, T. W.; CARIGNAN, G. R. Angular distribution of electrons elastically scattered from gases: 1.5-400 eV on N<sub>2</sub>. II. *Physical Review A*, APS, v. 22, n. 3, p. 923–929, 1980.
- 40 JANSEN, R. H. J.; HEER, F. J. de. Absolute differential cross sections for elastic scattering of electrons by krypton and xenon. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical*, IOP Publishing, v. 9, n. 2, p. 213–226, 1976.
- 41 BEVINGTON, P. R.; ROBINSON, D. K. *Data reduction and error analysis for the physical sciences; 3rd ed*. New York: McGraw-Hill, 2003.
- 42 SANCHES, I. P. *Estudos de Ionização de Moléculas Poliatômicas de Interesse Tecnológico*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Química, Tese de Doutorado, São Carlos, 2004.
- 43 WILEY, W. C.; MCLAREN, I. H. Time-of-flight mass spectrometer with improved resolution. *Review of Scientific Instruments*, v. 26, n. 12, p. 1150–1157, 1955.
- 44 MASSEY, H. S. W.; BURHOP, E. H. S. *Electronic and ionic impact phenomena*. Oxford: Clarendon Press, 1969. II. (The International Series of Monographs on Physics, II).

- 45 SALVAT, F. et al. Analytical dirac-hartree-fock-slater screening function for atoms ( $z=1-92$ ). *Physical Review A*, American Physical Society, v. 36, p. 467–474, Jul 1987.
- 46 FURNESS, J. B.; MCCARTHY, I. E. Semiphenomenological optical model for electron scattering on atoms. *Journal of Physics B*, v. 6, n. 11, p. 2280–2291, 1973.
- 47 PADIAL, N. T.; NORCROSS, D. W. Parameter-free model of the correlation-polarization potential for electron-molecule collisions. *Physical Review A*, American Physical Society, v. 29, p. 1742–1748, Apr 1984.
- 48 STASZEWSKA, G.; SCHWENKE, D. W.; TRUHLAR, D. G. Investigation of the shape of the imaginary part of the optical-model potential for electron scattering by rare gases. *Physical Review A*, v. 29, n. 6, p. 3078–3091, 1984.
- 49 LIDE, D. *CRC Handbook of Chemistry and Physics: A Ready-reference Book of Chemical and Physical Data*. [S.l.]: CRC-Press, 1992.
- 50 KIM, Y.-K.; RUDD, M. E. Binary-encounter-dipole model for electron-impact ionization. *Phys. Rev. A*, American Physical Society, v. 50, p. 3954–3967, Nov 1994.
- 51 GUPTA, D. et al. Total ionization cross section of cyclic organic molecules. *The Journal of Chemical Physics*, v. 150, n. 6, p. 064313, 2019.
- 52 BLANCO, F.; GARCÍA, G. Screening corrections for calculation of electron scattering differential cross sections from polyatomic molecules. *Physics Letters A*, v. 330, n. 3–4, p. 230–237, 2004.
- 53 BAEK, W. Y. et al. Differential elastic and total electron scattering cross sections of tetrahydrofuran. *Physical Review A*, American Physical Society, v. 86, p. 032702, Sep 2012.
- 54 BAEK, W. Y. *Differential Elastic Electron Scattering Cross-sections of Trimethyl Phosphate*. 2010. Disponível em: <<https://bit.ly/3C1Hdeb>>.
- 55 FABRIKANT, I. I. Long-range effects in electron scattering by polar molecules. *Journal Physics B*, IOP Publishing, v. 49, n. 22, p. 222005, nov 2016.
- 56 TASAKI, K. et al. UV photoelectron and ab initio quantum mechanical characterization of nucleotides: the valence electronic structures of 2'-deoxycytidine 5'-phosphate. *Journal of the American Chemical Society*, v. 112, n. 2, p. 538–548, 1990.
- 57 NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. *Phosphoric acid, trimethyl ester*: NIST Chemistry WebBook, SRD 69. [S.l.], 2021.