

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

**ESTUDO TEÓRICO E EXPERIMENTAL DA
INTERAÇÃO DE ELÉTRONS COM MOLÉCULAS DE
INTERESSE ASTROQUÍMICO**

Victor Augusto Santana da Mata*

Tese apresentada como parte dos requisitos
para obtenção do título de DOUTOR EM
CIÊNCIAS, área de concentração: FÍSICO-
QUÍMICA

Orientador: Prof. Dr. Manoel Gustavo Petrucelli Homem

Co-orientador: Prof. Dr. Gabriel Luiz Cruz de Souza

*** Bolsista (CNPq)**

**São Carlos/SP
2022**

Mata, Victor Augusto Santana da

Estudo teórico e experimental da interação de elétrons com moléculas de interesse astroquímico / Victor Augusto Santana da Mata -- 2021. 99f.

Tese de Doutorado - Universidade Federal de São Carlos, campus São Carlos, São Carlos

Orientador (a): Manoel Gustavo Petrucelli Homem

Banca Examinadora: Manoel Gustavo Petrucelli Homem, Marco Aurélio Pinheiro Lima, Paulo Manuel Assis

Loureiro Limão-Vieira, Romarly Fernandes da Costa, Gerardo Gerson Bezerra de Souza

Bibliografia

1. Espalhamento de elétrons. 2. Seções de choque. 3. Astroquímica. I. Mata, Victor Augusto Santana da. 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 Tese de Doutorado do candidato Victor Augusto Santana da Mata, realizada em 08/09/2021.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Manoel Gustavo Petrucelli Homem (UFSCar)

Prof. Dr. Marco Aurélio Pinheiro Lima (UNICAMP)

Prof. Dr. Paulo Manuel Assis Loureiro Limão-Vieira (UNL)

Profa. Dra. Romarly Fernandes da Costa (UFABC)

Prof. Dr. Gerardo Gerson Bezerra de Souza (UFRJ)

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) — código de financiamento 001 —, Fundação de Amparo à Pesquisa no Estado de São Paulo (FAPESP), por meio do projeto 2015/08258-2, e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), através da concessão da bolsa de estudos vinculada ao processo 144583/2018-6.

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

These sights of illusion
Overwhelm the state of mind we were in
Reaching the borders for another journey to find
These drops of deliverance
Lead our wings, lead our might
To new horizons
Transcending far away
Reaching to collide

— Fractal Gates, “Reborn”.

Agradecimentos

Jesus, com seu infinito e imutável amor, sacrificou-se por mim na cruz, venceu a morte e me deu vida em abundância.

Nada do que foi feito neste trabalho seria possível sem a dedicação e paciência do Prof. M. G. P. Homem. Com uma conduta sempre ética, me impulsionava, cobrava e auxiliava, mesmo em meio aos tantos problemas que se levantaram e, às vezes, à minha total inércia e tranquilidade. Além disso, seu conhecimento da parte experimental dos fenômenos estudados aprimorou e expandiu meu intelecto.

Durante os esforços despendidos nas modificações numéricas do ePolyScat-E3, deparei-me com muitíssimas barreiras. Por mais que haja uma boa documentação desse pacote computacional disponível online, a ajuda Prof. G. L. C. de Souza durante essa etapa, associada, ainda, às suas contribuições elaboradas em seu próprio trabalho de doutorado, foi imprescindível, poupando-me inúmeras dores de cabeça.

Minha esposa e melhor amiga, Adevânia (Bella), foi como um pilar de sustentação. Muitas vezes encontrava-me abatido, mas o seu suporte e companheirismo renovavam-me. Era como se, desde o início, as adversidades nunca havia existido. Sei que sempre posso encontrar nela um lugar para retornar. Ressalto, ainda, que seu manuseio do equipamento da Comstock foi vital para a realização dos experimentos.

Amizades fortes são raras. Porém, desde a época do mestrado, em Cuiabá, posso me considerar abençoado em poder contar com meu grande amigo Rodrigo, cuja convivência permite-me evoluir como pessoa e cientista. Ademais, a execução dos cálculos com o Gaussian 09 para este trabalho foi extremamente bem vinda.

Tudo que nos tornamos ao longo da vida é um agregado de partes de nós mesmos

que são construídos a partir da convivência e influência de outras pessoas. A família, em especial, é a maior responsável por essa construção. Sou o que sou, hoje, graças à comunhão com *todos* os meus entes queridos, em especial, meus pais, Lourival Jr. e Marlene, meus avós paternos, Lourival e Vera, minha avó materna, Maria, meus irmãos sanguíneos, Thiago e Lucas, meus irmãos não sanguíneos, Luiz Felipe e Eduardo, minha tia, quase uma mãe, Flávia, e, por último, mas não menos importante, a Dina.

Os colegas do Laboratório de Colisões Eletrônicas e Fotônicas (LCEF) sempre proporcionaram ótimos momentos de descontração e ajudaram na diminuição da carga de trabalho, com destaque à Fernanda e Ana.

É inegável que toda a estrutura atualmente existente no LCEF é consequência de um legado construído ao longo de anos. Por exemplo, os Profs. M.-T. Lee e L. E. Machado, além de surgirem com a ideia da implementação do potencial de absorção, ainda no ePolyScat-D, concluíram a implementação da complementação de Born, a qual é utilizada nos dias atuais. A Profa. I. Iga, por outro lado, adquiriu e desenvolveu equipamentos experimentais, alguns dos quais ainda são manuseados e, até mesmo, aprimorados, como é o caso do espectrômetro da Comstock.

Ainda, indispensáveis à conclusão deste trabalho, destacam-se o Prof. R. R. Lucchese, pela concessão versões D e E3 do pacote computacional ePolyScat, o Prof. L. A. V. Mendes, por gentilmente ceder o aparato experimental para o procedimento de síntese do HC_3N e por se deslocar de Salvador/BA até São Carlos/SP para nos auxiliar em todas as etapas, e o Prof. M. M. Fujimoto, pela implementação numérica do modelo dos átomos independentes com a inclusão de efeitos de blindagem.

Por fim, nada disto seria possível, não fosse Universidade Federal de São Carlos, o Departamento de Química e o Programa de Pós Graduação em Química pela oportunidade e infraestrutura.

Lista de Abreviaturas

AE	<i>Attachment Energy</i> Energia de Captura
BA1	<i>First Born Approximation</i> Primeira Aproximação de Born
BEB	<i>Binary Encounter Bethe</i> Encontro Binário
CSPic	<i>Complex Scattering Potential-ionization contribution</i> Contribuição da Ionização ao Potencial Complexo de Espalhamento
DCS	<i>Differential Cross Section</i> Seção de Choque Diferencial
DEA	<i>Dissociative Electron Attachment</i> Captura Eletrônica Dissociativa
DI	<i>Dissociative Ionization</i> Ionização Dissociativa
ePS	ePolyScat
ePSD	ePolyScat versão D
ePSE3	ePolyScat versão E3
FEG	<i>Free Electron Gas</i> Gás de Elétrons Livres
FN	<i>Fixed Nuclei</i> Núcleos Fixos

FWHM	<i>Full Width at Half Maximum</i> Largura Total à Meia Altura
HF	Hartree-Fock
IAM	<i>Independent Atom Model</i> Modelo dos Átomos Independentes
ICS	<i>Integral Cross Section</i> Seção de Choque Integral
IE1	<i>First Ionization Energy</i> Primeira Energia de Ionização
IEES	<i>Intermediate-Energy Electron Spectrometer</i> Espectrômetro de Elétrons de Energias Intermediárias
IR	<i>Irreducible Representation</i> Representação Irredutível
MSCOP	<i>Multi Centre Spherical Complex Optical Potential</i> Potencial Óptico Complexo Esférico Multicêntrico
MTCS	<i>Momentum-Transfer Cross Section</i> Seção de Choque de Transferência de Momento
ND	<i>Neutral Dissociation</i> Dissociação Neutra
OE	<i>Orbital Energy</i> Energia Orbital
QFSM2	<i>Quasi-Free Scattering Model version 2</i> Modelo de Espalhamento Quase Livre versão 2
QFSM3	<i>Quasi-Free Scattering Model version 3</i> Modelo de Espalhamento Quase Livre versão 3
RFT	<i>Relative Flow Technique</i> Técnica do Fluxo Relativo

RMat	<i>\mathbb{R}-Matrix</i> Matriz \mathbb{R}
SCE	<i>Single-Center Expansion</i> Expansão em Centro Único
SCIAM	<i>Screen Corrected Independent Atom Model</i> Modelo dos Átomos Independentes Corrigido
SEP	<i>Static-Exchange plus Polarization</i> Estático-Troca mais Polarização
SEPA	<i>Static-Exchange-Polarization plus Absorption</i> Estático-Troca-Polarização mais Absorção
SEPAB	<i>Static-Exchange-Polarization-Absorption plus Born</i> Estático-Troca-Polarização-Absorção completado com Born
SEPB	<i>Static-Exchange-Polarization plus Born</i> Estático-Troca-Polarização completado com Born
SMCPP	<i>Schwinger Multichannel implemented with Pseudopotentials</i> Multicanal de Schwinger implementado com Pseudopotenciais
SQFSM	<i>Scaled Quasi-Free Scattering Model</i> Modelo de Espalhamento Quase Livre Escalonado
SSES	<i>Spherical Sector Electron Spectrometer</i> Espectrômetro de Elétrons de Setor Esférico
TACS	<i>Total Absorption Cross Section</i> Seção de Choque de Absorção Total
TCS	<i>Total Cross Section</i> Seção de Choque Total
TECS	<i>Total Excitation Cross Section</i> Seção de Choque de Excitação Total
TICS	<i>Total Ionization Cross Section</i> Seção de Choque de Ionização Total

UV Ultravioleta

Lista de Figuras

2.1	Imagem ilustrativa da geometria padrão de espalhamento	6
4.1	Fluxograma reduzido do processo de iterações realizado pelo ePolyScat (modificado) para o cálculo de seções de choque	19
4.2	Seções de choque diferenciais elásticas para colisões de elétrons com metano a 10, 50 e 100 eV	21
5.1	Imagem ilustrativa do espectrômetro de elétrons de setor esférico apresentando os principais componentes: canhão de elétrons, região de colisão e sistema de análise e detecção de elétrons	22
5.2	Imagem ilustrativa do espectrômetro de elétrons de energias intermediárias apresentando os principais componentes: canhão de elétrons, região de colisão e sistema de análise e detecção de elétrons	24
5.3	Imagem ilustrativa da geometria de feixes cruzados	25
5.4	Imagem ilustrativa do sistema utilizado para a síntese do cianoacetileno	30
5.5	Fotografia da última etapa do esquema reacional com uma amostra obtida na fase sólida	31
6.1	Estruturas tridimensionais das moléculas estudadas neste trabalho	34
6.2	Espectro de massa experimental da molécula de cianoacetileno	37
6.3	Seções de choque diferenciais elásticas para colisões de elétrons com cianoacetileno na faixa de 2 a 15 eV	39
6.4	O mesmo que a figura 6.3, mas a 20 eV	40
6.5	O mesmo que a figura 6.3, mas de 100 a 500 eV	42
6.6	Seções de choque integrais e de transferência de momento elásticas para colisões de elétrons com cianoacetileno na faixa de 0,1 a 1000 eV	43
6.7	Seções de choque integrais parciais elásticas para colisões de elétrons com cianoacetileno na faixa de 0,1 a 10 eV	45

6.8	Seções de choque de absorção total para colisões de elétrons com cianoacetileno na faixa de 1 a 1000 eV	46
6.9	Seções de choque diferenciais elásticas para colisões de elétrons com acetonitrila na faixa de 0,7 a 15 eV	48
6.10	O mesmo que a figura 6.9, mas de 100 a 500 eV	49
6.11	Seções de choque integrais e de transferência de momento elásticas para colisões de elétrons com acetonitrila na faixa de 0,1 a 1000 eV	50
6.12	Seções de choque de absorção total para colisões de elétrons com acetonitrila na faixa de 1 a 1000 eV	51
6.13	Seções de choque diferenciais elásticas para colisões de elétrons com ácido isociânico na faixa de 100 a 500 eV	53
6.14	Seções de choque integrais e de transferência de momento elásticas para colisões de elétrons com ácido isociânico na faixa de 0,1 a 1000 eV	54
6.15	Seções de choque integrais parciais elásticas para colisões de elétrons com ácido isociânico na faixa de 1 a 100 eV	55
6.16	Seções de choque de absorção total para colisões de elétrons com ácido isociânico na faixa de 1 a 1000 eV	56
6.17	Variação do potencial efetivo em função da distância radial para um poço quadrado com profundidade U_0	58
6.18	Energias de captura médias versus energias dos orbitais π^*	60
6.19	Seções de choque diferenciais elásticas para colisões de elétrons com clorofórmio na faixa de 0,5 a 30 eV	62
6.20	O mesmo que a figura 6.19, mas de 50 a 500 eV	64
6.21	Seções de choque de transferência de momento elásticas para colisões de elétrons com clorofórmio na faixa de 0,1 a 1000 eV	65
6.22	Seções de choque totais para colisões de elétrons com clorofórmio na faixa de 1 a 1000 eV	66
6.23	Seções de choque diferenciais elásticas para colisões de elétrons com clorobenzeno na faixa de 1 a 30 eV	68
6.24	O mesmo que a figura 6.23, mas de 50 a 500 eV	70
6.25	Seções de choque integrais e de transferência de momento elásticas para colisões de elétrons com clorobenzeno na faixa de 0,1 a 1000 eV	71

6.26 Seções de choque totais para colisões de elétrons com clorobenzeno na faixa de 1 a 1000 eV	72
---	----

Lista de Tabelas

6.1	Coordenadas cartesianas das moléculas estudadas neste trabalho .	33
6.2	Propriedades moleculares resultantes dos cálculos de estrutura eletrônica	35
6.3	Alguns parâmetros usados nos cálculos com o ePolyScat	35
6.4	Gases-padrão utilizados na normalização em escala absoluta das medições de distribuição angular dos elétrons espalhados elasticamente por algumas moléculas em estudo	37
6.5	Energias de captura eletrônica determinadas experimentalmente e energias dos orbitais π^* calculadas	60

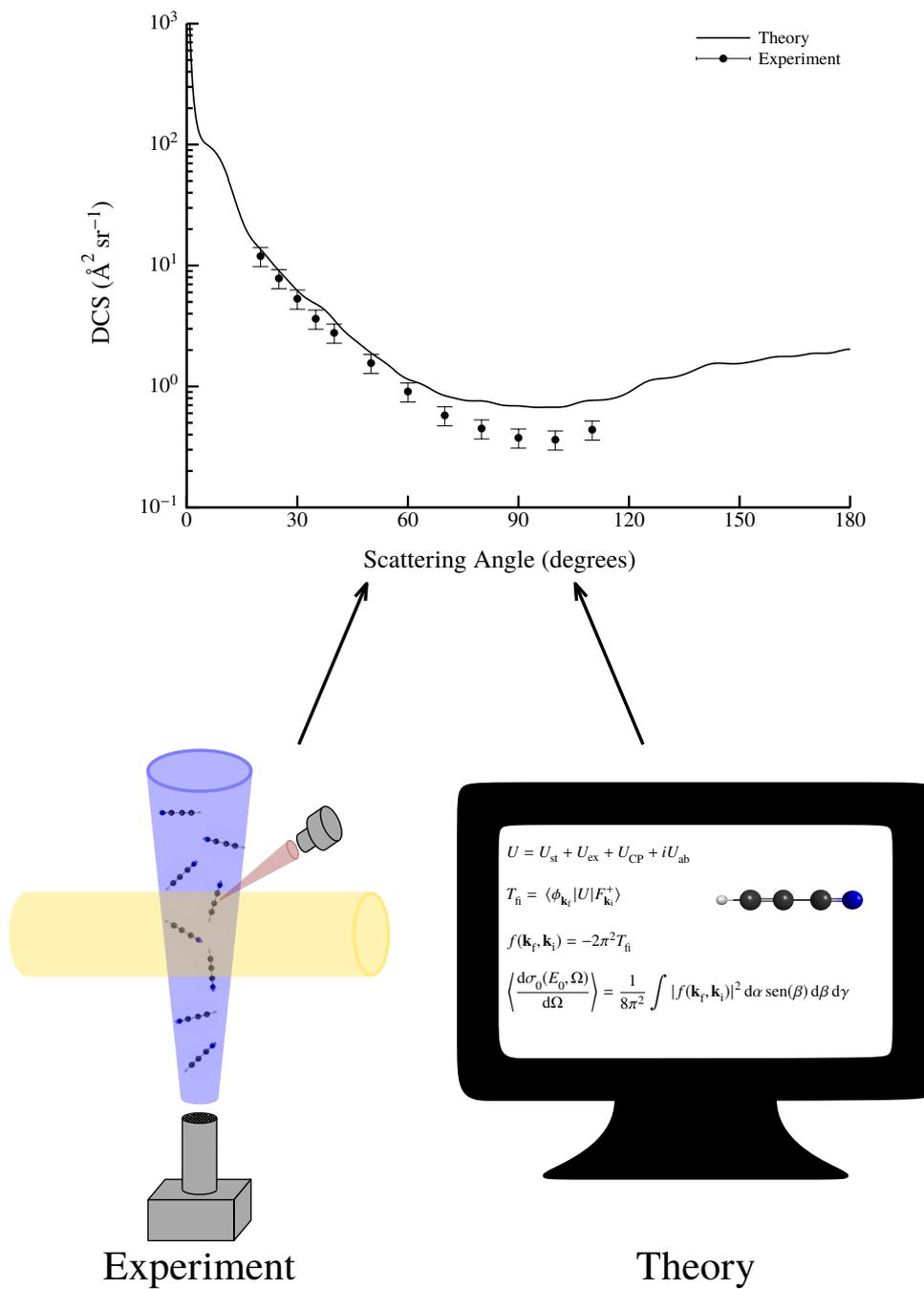
Resumo

ESTUDO TEÓRICO E EXPERIMENTAL DA INTERAÇÃO DE ELÉTRONS COM MOLÉCULAS DE INTERESSE ASTROQUÍMICO. Realizou-se uma investigação teórica e experimental do espalhamento de elétrons (e^-) por moléculas de interesse astroquímico. Teoricamente, obteve-se seções de choque diferenciais (DCSs), integrais (ICSs) e de transferência de momento (MTCSs) elásticas, totais (TCSs) e de absorção total (TACSs) para colisões eletrônicas com cianoacetileno (HC_3N), acetonitrila (CH_3CN), ácido isocianico (HNCO), clorofórmio (CHCl_3) e clorobenzeno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$) na faixa de energias de impacto (E_0) de 0,1 a 1000 eV com o emprego do pacote ePolyScat (versões D e E3). Presentemente, importantes desenvolvimentos foram realizados na versão E3 para incluir a descrição de efeitos de absorção (já presente na versão D). Dessa forma, usa-se um potencial óptico complexo para representar a dinâmica da interação e^- -molécula. Na metodologia adotada no ePolyScat, expande-se as funções de onda e os potenciais de interação em um único centro e soluciona-se as equações de espalhamento iterativamente através da técnica dos aproximantes de Padé. A efetividade da modificação no ePolyScat-E3 é verificada pela boa concordância com dados experimentais e outros resultados teóricos. Cálculos também foram realizados usando o modelo dos átomos independentes (IAM). Experimentalmente, obteve-se DCSs para E_0 de 20 até 800 eV com o emprego da técnica do fluxo relativo (RFT) para o clorofórmio e clorobenzeno. Na região de $E_0 < 50$ eV, DCSs foram também mensuradas na CSUF pelo Prof. M. A. Khakoo em colaboração, permitindo a comparação entre os dados teóricos e experimentais em uma ampla faixa de energias ($0,5 \leq E_0 \leq 800$ eV). A obtenção de DCSs para as moléculas não cloradas foram impossibilitadas pela pandemia da COVID-19. Em contrapartida, um significativo avanço experimental foi realizado, tornando possível a síntese de amostras de HC_3N na UFSCar. Para essa molécula, obteve-se um único conjunto de DCSs para $E_0 = 20$ eV. De forma geral, observa-se uma boa concordância entre os resultados teóricos e experimentais obtidos no presente trabalho e outros dados disponíveis.

Abstract

THEORETICAL AND EXPERIMENTAL STUDY ON ELECTRON INTERACTIONS WITH MOLECULES OF ASTROCHEMICAL INTEREST. We performed a theoretical and experimental investigation on electron (e^-) scattering by molecules of astrochemical interest. Theoretically, we obtained elastic differential (DCSs), integral (ICSs) and momentum-transfer (MTCSs) cross sections, total (TCSs) and total absorption (TACSs) cross sections for electron collisions with cyanoacetylene (HC_3N), acetonitrile (CH_3CN), isocyanic acid (HNCO), chloroform (CHCl_3), and chlorobenzene ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$) molecules in the 0.1 to 1000 eV incident electron energy-range (E_0) by using ePolyScat codes (D and E3 versions). Presently, important developments in E3 version were performed in order to include the account of absorption effects (already present in D version). Thus, one uses a complex optical potential to represent the e^- -molecule dynamics. In the methodology applied by ePolyScat, the wave function and the interaction potentials are single-center expanded, and the scattering equations are solved iteratively with the Padé's approximants technique. The effectiveness of the modification in ePolyScat-E3 is verified by the good agreement with experimental data and other theories. Calculations were also performed using the independent atom model (IAM). Experimentally, DCSs data were obtained for E_0 from 20 up to 800 eV applying the relative flow technique (RFT) for chloroform and chlorobenzene. In the $E_0 < 50$ eV region, DCSs data were also measured at CSUF by Prof. M. A. Khakoo in collaboration, allowing the comparison between the theoretical and experimental data in a large energy range ($0.5 \leq E_0 \leq 800$ eV). Obtaining DCSs for non-chlorinated molecules was made impossible by COVID-19 pandemic. Nonetheless, a significant experimental advance was performed, making possible the synthesis of HC_3N samples at UFSCar. For such molecule, we obtained but one set of DCSs at $E_0 = 20$ eV. We generally observe a good agreement between the theoretical and experimental results obtained in the present work and other data available.

Graphical Abstract



Sumário

1	Introdução	1
2	Aspectos Gerais da Teoria do Espalhamento	6
2.1	Seção de Choque	6
2.2	Considerações Teóricas Gerais	8
3	Metodologias Teóricas	11
3.1	Método Variacional de Schwinger Combinado com a Técnica dos Aproximantes de Padé	11
3.2	Complementação de Born	16
3.3	Modelo dos Átomos Independentes	17
4	Modificação das Rotinas do ePolyScat versão E3	19
5	Metodologias Experimentais	22
5.1	Descrição dos Aparatos Experimentais	22
5.1.1	Espectrômetro de Elétrons de Setor Esférico	22
5.1.2	Espectrômetro de Elétrons de Energias Intermediárias	24
5.2	Geometria de Feixes Cruzados	24
5.3	Técnica do Fluxo Relativo	26
5.4	Fluxo Gasoso	27
5.5	Procedimento de Extrapolação e Integração Numérica	28
5.6	Descrição da Síntese do Cianoacetileno	28
6	Resultados e Discussão	32
6.1	Detalhes Computacionais	32
6.2	Detalhes Experimentais	36
6.3	Seções de Choque das Moléculas Não Cloradas	38
6.3.1	Cianoacetileno	38

6.3.2	Acetonitrila	46
6.3.3	Ácido Isociânico	52
6.3.4	Estudo das Ressonâncias	57
6.4	Seções de Choque das Moléculas Cloradas	61
6.4.1	Clorofórmio	61
6.4.2	Clorobenzeno	66
7	Conclusões	73
8	Referências	76
A	Anexos	95
A.1	Potenciais de Interação Utilizados nos Cálculos do ePolyScat . . .	95
A.2	Análise dos Erros Experimentais	98

1 - Introdução

O meio interestelar consiste em uma distribuição caótica de nuvens de gás, plasma e poeira com uma variedade de densidades e temperaturas.¹ Nuvens moleculares, mais densas, estão intimamente associadas ao ciclo de vida estelar^{1,2} e hospedam ricas quantidades de moléculas orgânicas, o que é surpreendente, considerando que os ambientes interestelares estão sendo continuamente bombardeados por radiação ionizante, em particular radiação ultravioleta (UV).² Observações espectroscópicas, até o ano de 2018, levaram à identificação de cerca de 204 moléculas diferentes no meio interestelar, desde moléculas diatômicas até espécies com 70 átomos.³ Diversas moléculas também foram identificadas em cometas, meteoritos e atmosferas planetárias.⁴⁻⁸ Assim, o estudo da formação, estabilidade e evolução química das espécies até então detectadas é objeto de intensa investigação.⁹⁻¹³ Já está bem estabelecido que a origem dessas moléculas dá-se principalmente por reações entre moléculas simples e radicais adsorvidos na superfície de grãos de poeira¹⁴ expostos aos campos ionizantes ao longo dos ciclos de evolução estelar. Nas regiões mais densas, raios X e raios cósmicos (constituídos majoritariamente por prótons de alta energia)¹⁵ interagem tão eficientemente com a matéria quanto a luz UV, sendo considerados também um gatilho no aumento da complexidade molecular em ambientes tão extremos.²

Apesar dos avanços realizados até o momento sobre o assunto, a complexidade da química do meio interestelar está longe de ser bem descrita. Por exemplo, atualmente cogita-se que os mecanismos de interação de elétrons com moléculas possam desempenhar um importante papel na dinâmica reacional da formação de moléculas mais complexas em ambientes extraterrestres. De fato, essa hipótese tem por base o consenso na comunidade científica de que elétrons de baixas energias* têm importante papel na inicialização da cadeia de eventos que ocorre quando um dado meio material está exposto à radiação ionizante.¹⁶⁻¹⁸ A partir do evento primário (radiação ionizante), um grande número de elétrons

*Energias menores do que o limiar de excitação eletrônica de valência de átomos e moléculas.

direta, levando ao aparecimento de um cátion do alvo original (T^+); 5. ionização dissociativa (DI), que ocasiona a dissociação de T e formação de um cátion de umas das entidades químicas produzidas (Y^+); 6. captura eletrônica dissociativa (DEA), o qual promove a dissociação de T e formação de um ânion de umas das espécies químicas produzidas (X^-). Os processos de 2 a 6, por envolverem transferência de energia, constituem o canal inelástico. É dito que um canal está aberto se o mesmo for permitido pelas leis de conservação (*e.g.*, energia, carga, momento, *etc.*). Caso contrário, está fechado.²³ Nesse contexto, a energia cinética do elétron incidente (E_0) durante a colisão será o fator determinante. Por exemplo, NDs requerem que E_0 seja, pelo menos, da ordem da menor energia de excitação eletrônica (poucos eV). Ionizações e DIs, por sua vez, exigem que E_0 seja maior ou igual à primeira energia de ionização (IE1). Em contraste, DEAs ocorrem em faixas estreitas e bem definidas de E_0 ,²⁴ podendo ter um limiar próximo a 0 eV.²⁵

Eventualmente, uma simples interação e^- -T permite a abertura simultânea de diversos canais.²⁶ Contudo, para se estudar um sistema de forma completa, seria necessário envolver todos os canais individuais conjuntamente, implicando em um esforço praticamente inverossímil tanto do ponto de vista experimental quanto teórico. Diante do exposto, apenas alguns canais relevantes são estudados e, a partir deles, a construção do fenômeno global é aproximadamente alcançada.

Quantificar as probabilidades de ocorrência de canais específicos é factível em termos das respectivas seções de choque, as quais são importantes parâmetros cinéticos na descrição da dinâmica da interação de elétrons com a matéria. Para deixar isso mais claro, considere, por exemplo, o canal de ND. Se o fluxo incidente de elétrons, $J_{in}(E)$, e a seção de choque reacional, $\sigma_{ND}(E)$, forem conhecidos, a velocidade da reação em primeira ordem é dada por²⁷

$$-\frac{d[T]}{dt} = \frac{d[X]}{dt} = \frac{d[Y]}{dt} = k_{ND}[T], \quad (1.1)$$

onde

$$k_{ND} = \int_0^{\infty} J_{in}(E)\sigma_{ND}(E) dE \quad (1.2)$$

é a constante de velocidade. Os termos entre colchetes representam as respectivas concentrações (por exemplo, em mol L^{-1}). Em vista do exposto, uma compreensão mais profunda da dinâmica de formação e estabilidade de moléculas no meio interestelar sujeitas a campos de radiação ionizante passa, necessariamente,

pelo conhecimento das seções de choque de interação para diversos canais de espalhamento.

Assim sendo, o presente trabalho teve por objetivo o estudo de processos de colisão e^- -T, através da determinação de seções de choque que possam contribuir para o esclarecimento dos mecanismos de formação e estabilidade de moléculas presentes em ambientes extraterrestres, como: cianoacetileno (HC_3N),^{28,29} acetonitrila (CH_3CN),³⁰ ácido isociânico (HNCO),³¹ clorofórmio (CHCl_3)^{32,33} e clorobenzeno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$).^{4,5} Especificamente, os esforços concentraram-se na determinação, em uma ampla faixa do elétron incidente (0,1–1000 eV), de seções de choque diferenciais (DCSs), seções de choque integrais (ICSs), seções de choque de transferência de momento (MTCSSs) para o espalhamento elástico, seções de choque totais (TCSs) e seções de choque de absorção total (TACSs).

Da ótica teórica, foi utilizado o pacote computacional ePolyScat (ePS), originalmente desenvolvido por Lucchese *et al.*^{34,35} Sua versão D (ePSD) modificada^{36,37} tem sido amplamente utilizada pelo nosso grupo de pesquisa no cálculo de seções de choque e^- -molécula.³⁶⁻⁴⁴ Em contrapartida, a versão E3 (ePSE3), mais recente, foi aplicada pela primeira vez por nosso grupo, de maneira que houve a necessidade de implementação de rotinas para o cálculo que levassem em consideração os efeitos de absorção, importantes quando a energia de impacto é igual ou maior ao limiar de excitação do alvo. Ademais, o modelo dos átomos independentes (IAM)^{45,46} também foi empregado neste estudo.

Do ponto de vista experimental, DCSs para moléculas de clorofórmio e clorobenzeno foram obtidas utilizando dois sistemas distintos: espectrômetro de elétrons de setor esférico (SSES)⁴²⁻⁴⁴ e espectrômetro de elétrons de energias intermediárias (IEES).^{36-44,47} O primeiro foi usado para a obtenção de dados na faixa de $20 \leq E_0 \leq 100$ eV, enquanto o segundo foi usado em $E_0 \geq 100$ eV. Além disso, dados de DCSs foram obtidos pelo Prof. M. A. Khakoo (CSUF) para energias abaixo de 50 eV através de um trabalho colaborativo. Isso possibilitou a comparação entre os dados determinados na UFSCar e CSUF, na faixa entre 20 e 50 eV, de maneira a verificar a acurácia dos resultados, como também permitiu a comparação dos presentes dados teóricos com os experimentais em uma ampla faixa de energia de impacto (0,5 a 800 eV). A técnica do fluxo relativo (RFT) foi aplicada na obtenção dos valores absolutos das seções de choque por ambos os grupos. Os trabalhos realizados nessa colaboração foram recentemente publicados.⁴²⁻⁴⁴ Em

adição, uma parte significativa do trabalho experimental concentrou-se na síntese do HC_3N através de um trabalho em colaboração com o Prof. L. A. V. Mendes (UFF).⁴⁸ Com o sucesso da implementação da técnica de síntese, dados de DCSs para $E_0 = 20$ eV foram obtidos para essa molécula.

Frisa-se que o projeto inicial previa uma investigação teórico-experimental do espalhamento de elétrons por várias moléculas de interesse astroquímico, entre as quais, isocianato de metila (CH_3NCO), acetamida ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}$) e glicolaldeído (HOCH_2CHO), além das moléculas citadas acima. Não obstante, a pandemia da COVID-19 inviabilizou os trabalhos presenciais no laboratório para a execução dos experimentos. Diante dessa dificuldade, somente foi possível obter os dados de DCSs a 20 eV para o HC_3N .

Este trabalho se divide da seguinte maneira: no capítulo 2 são apontadas as definições das diferentes seções de choque de interesse e uma descrição quantomecânica da teoria do espalhamento. As diferentes abordagens teóricas e experimentais para a determinação de seções de choque empregadas aqui são descritas nos capítulos 3 e 5, respectivamente. Esse último inclui uma elucidação acerca da metodologia da síntese do HC_3N . Uma descrição geral do processo de implementação das novas rotinas no ePSE3 é efetuada no capítulo 4. Por fim, os resultados e discussão são apresentados no capítulo 6 e as respectivas conclusões no capítulo 7.

2 - Aspectos Gerais da Teoria do Espalhamento

2.1 - Seção de Choque

Em um típico experimento de colisão de elétrons (vide figura 2.1), uma fonte apropriada é utilizada para gerar um feixe de elétrons. O feixe, bem colimado

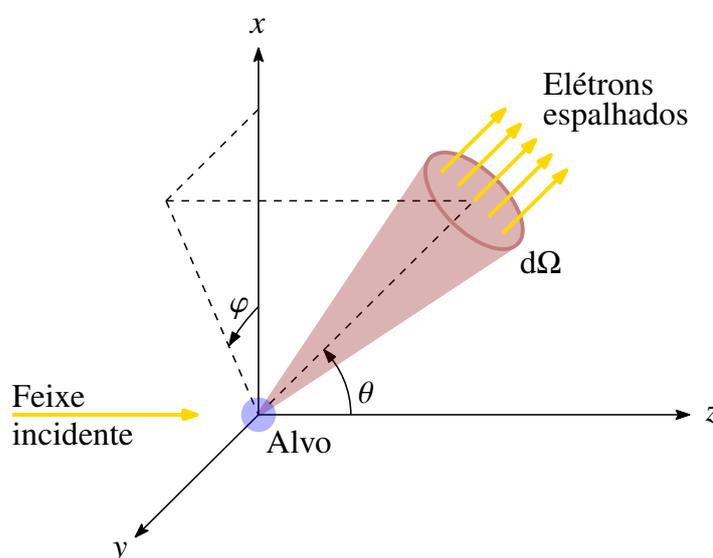


FIGURA 2.1 - Imagem ilustrativa da geometria padrão de espalhamento. Fonte: adaptada da referência 49.

e praticamente monoenergético, é direcionado a um alvo que pode constituir-se de uma amostra macroscópica contendo uma vasta quantidade de centros espalhadores T localizados a uma distância macroscópica da fonte. A maior parte dos elétrons simplesmente permeia o alvo sem interagir. Todavia, uma parcela colide com os espalhadores, fazendo com que os elétrons sejam espalhados em todas as direções. Assim sendo, a seção de choque de um dado evento de colisão é proporcional à velocidade na qual os elétrons interagentes despovoam o feixe incidente. Mais especificamente,⁵⁰

$$\text{seção de choque} = \frac{\text{número de eventos de espalhamento por unidade de tempo}}{\text{fluxo de elétrons incidentes}}.$$

Usualmente, ela é interpretada como uma área “efetiva” que o alvo apresenta ao feixe incidente, onde ocorre uma captação de uma certa quantidade de fluxo incidente e, portanto, determina a probabilidade de interação com o alvo.^{23,51}

Empiricamente, espalhar-se-ão elétrons de diversas energias. Porém, somente os que partirem de um dado canal genérico ($n = 0$: elástico; $n \neq 0$: inelástico) e permanecerem em um elemento de ângulo sólido $d\Omega [= \text{sen}(\theta) d\theta d\varphi]$ atingirão um detector posicionado a uma distância macroscópica em relação ao alvo e à direção do feixe incidente (eixo z). Assim, a DCS em função de E_0 é dada por

$$\frac{d\sigma_n(E_0, \Omega)}{d\Omega} = \frac{1}{J_{\text{in}}} \frac{d\dot{N}_n}{d\Omega}, \quad (2.1)$$

na qual $d\dot{N}_n$ é o número de elétrons que emergem do alvo em um ângulo $d\Omega$ com energia E_n por unidade de tempo, e J_{in} é a magnitude do fluxo incidente. Em face disso, a DCS sede-nos a distribuição angular do evento.

A integração da equação (2.1) sobre todos ângulos sólidos dá origem à ICS, ou⁵²

$$\sigma_n(E_0) = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \frac{d\sigma_n(E_0, \Omega)}{d\Omega} \text{sen}(\theta) d\theta d\varphi, \quad (2.2)$$

a qual é proporcional à probabilidade de um elétron oriundo de um processo em particular ser espalhado em qualquer ângulo nessa energia.

Adicionalmente, é vantajoso descrever a quantidade média de momento transferido do elétron para o alvo durante a colisão, o qual advém da equação de transporte de Boltzmann.⁵³ Dessa maneira, a MTCS pode ser escrita como⁵⁴

$$\sigma_{m,n}(E_0) = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \frac{d\sigma_n(E_0, \Omega)}{d\Omega} \left[1 - \frac{k_n}{k_0} \cos(\theta) \right] \text{sen}(\theta) d\theta d\varphi, \quad (2.3)$$

onde k_0 e k_n são, respectivamente, o número de onda incidente e espalhado, que se relacionam ao momento linear e à energia [em unidades atômicas (u.a.)][†] por

$$E_0 = \frac{p_0^2}{2} = \frac{k_0^2}{2} \quad (2.4)$$

[†] As equações apresentadas no decorrer de todo o texto estão dadas em u.a.

e

$$E_n = \frac{p_n^2}{2} = \frac{k_n^2}{2}. \quad (2.5)$$

A abertura do canal inelástico (com seus inúmeros subprocessos) acrescenta à probabilidade global mediante a TCS,

$$\sigma_{\text{tot}}(E_0) = \sum_n \sigma_n(E_0). \quad (2.6)$$

A TACS surge descontando-se a contribuição do canal elástico dos demais,⁵⁵

$$\sigma_{\text{abs}}(E_0) = \sigma_{\text{tot}}(E_0) - \sigma_0(E_0), \quad (2.7)$$

dando-nos esclarecimento acerca da probabilidade de absorção de energia pelo alvo a uma dada E_0 , contendo, conseqüentemente, informações os processos de excitação e ionização.

2.2 - Considerações Teóricas Gerais

A teoria quântica baseada na descrição de estados estacionários pode ser usada para descrever o problema de uma colisão e⁻-T.^{23,56} Nessa abordagem, a equação de Schrödinger não relativística, na aproximação de núcleos fixos (FN), é dada por⁵⁷

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_T; \mathbf{R}_T) = E\psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_T; \mathbf{R}_T), \quad (2.8)$$

na qual

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{H}_T + \hat{V}. \quad (2.9)$$

Aqui, $\hat{T} = -\nabla_{\mathbf{r}}^2/2$ é o operador energia cinética do elétron incidente, \hat{H}_T é o operador hamiltoniano do alvo, e

$$\hat{V} = - \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_a|} + \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|} \quad (2.10)$$

é o operador energia potencial da interação e⁻-T. Os termos no lado direito da equação (2.10) expressam, respectivamente, as contribuições à energia total E em

virtude da atração e^- -núcleo e repulsão e^- -elétron.^{††}

Os autoestados do operador hamiltoniano global satisfazem as condições de contorno assintóticas⁵⁸

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_T; \mathbf{R}_T) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \psi_{\text{in}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_T; \mathbf{R}_T) + \psi_{\text{out}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_T; \mathbf{R}_T), \quad (2.11)$$

onde o primeiro termo do lado direito da equação retrata uma onda plana que incide, com vetor onda \mathbf{k}_0 , ao alvo num estado inicial $\Xi_0(\mathbf{r}_T; \mathbf{R}_T)$, isto é,

$$\psi_{\text{in}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_T; \mathbf{R}_T) = \exp(i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r})\Xi_0(\mathbf{r}_T; \mathbf{R}_T), \quad (2.12)$$

e o segundo termo expressa a sobreposição de ondas esféricas que emergem de todos os possíveis autoestados $\Xi_n(\mathbf{r}_T; \mathbf{R}_T)$ energeticamente permitidos, ou seja,

$$\psi_{\text{out}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_T; \mathbf{R}_T) = \frac{1}{r} \sum_{n=0}^{\infty} \exp(ik_n r) f_{n0}(\mathbf{k}_n, \mathbf{k}_0) \Xi_n(\mathbf{r}_T; \mathbf{R}_T). \quad (2.13)$$

Os autoestados $\Xi_n(\mathbf{r}_T; \mathbf{R}_T)$, por sua vez, são autofunções do operador hamiltoniano do alvo,

$$\hat{H}_T \Xi_n(\mathbf{r}_T; \mathbf{R}_T) = \epsilon_n \Xi_n(\mathbf{r}_T; \mathbf{R}_T), \quad (2.14)$$

de modo que ϵ_n é o autovalor de energia do respectivo estado quântico do alvo. A energia total é⁵⁹

$$E = \frac{k_n^2}{2} + \epsilon_n. \quad (2.15)$$

Pela lei da conservação da energia,

$$k_n^2 = k_0^2 - 2(\epsilon_n - \epsilon_0). \quad (2.16)$$

A função $f_{n0}(\mathbf{k}_n, \mathbf{k}_0)$, a amplitude de espalhamento, é uma amplitude de probabilidade de um elétron incidente, com vetor onda \mathbf{k}_0 , interagir com um alvo no estado inicial $\Xi_0(\mathbf{r}_T; \mathbf{R}_T)$ e ser espalhado, com vetor onda \mathbf{k}_n , deixando o alvo no estado $\Xi_n(\mathbf{r}_T; \mathbf{R}_T)$. Essa função, de carácter essencialmente teórico,

^{††}O símbolo e^- corresponde ao elétron do contínuo.

correlaciona-se à DCS, uma observável, por meio da expressão^{23,58}

$$\frac{d\sigma_n(E_0, \Omega)}{d\Omega} = \frac{k_n}{k_0} |f_{n0}(\mathbf{k}_n, \mathbf{k}_0)|^2. \quad (2.17)$$

De fato, $f_{n0}(\mathbf{k}_n, \mathbf{k}_0)$ visa descrever um comportamento análogo ao da difração de uma onda por uma fenda (ou conjunto de fendas). Uma vez que ela contém todas as informações inerentes ao fenômeno de espalhamento, as várias metodologias teóricas disponíveis logram computá-la.

3 - Metodologias Teóricas

3.1 - Método Variacional de Schwinger Combinado com a Técnica dos Aproximantes de Padé

A fim de se estudar colisões e^- -T, o pacote computacional ePS^{34,35} foi empregado, mais especificamente as versão D modificada^{36,37} e E3. Essas ferramentas dispõem de um conjunto de rotinas que realizam cálculos de seções de choque elásticas, totais e de fotoionização.[‡]

Em termos de colisões eletrônicas, o problema de $N + 1$ elétrons [vide equação (2.9)] pode ser convertido ao problema de um elétron através de uma expansão em termos de um conjunto completo de estados não perturbados do alvo isolado, a saber,

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_T; \mathbf{R}_T) = \mathcal{A} \sum_n F_n(\mathbf{r}) \Xi_n(\mathbf{r}_T; \mathbf{R}_T), \quad (3.1)$$

onde \mathcal{A} é um operador de antissimetrização. Os coeficientes $F_n(\mathbf{r})$ são, na verdade, funções de onda de espalhamento de elétrons correspondentes aos autoestados $\Xi_n(\mathbf{r}_T; \mathbf{R}_T)$. De alguma maneira, tais funções desempenham o papel dos orbitais do contínuo do alvo.⁵⁸ Além disso, elas satisfazem um conjunto completo de equações acopladas da forma⁶⁰

$$(\nabla_{\mathbf{r}}^2 + k_n^2)F_n(\mathbf{r}) = \sum_{n'} \int [V_{nn'}(\mathbf{r}_1)\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) + W_{nn'}(\mathbf{r}|\mathbf{r}_1)]F_{n'}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1, \quad (3.2)$$

sendo $\mathbf{r}_1 \equiv (x_1, y_1, z_1)$ o conjunto de coordenadas cartesianas do elétron “1” do alvo. A interação eletrostática, $V_{nn'}$, é um termo local e direto, ao passo que a interação devido à troca, $W_{nn'}$, é um complicado termo não local de difícil

[‡]As versões originais escritas por Lucchese *et al.*^{34,35} apenas calculam seções de choque elásticas e de fotoionização. Porém, a inclusão de um potencial de absorção possibilita também o cálculo de seções de choque totais e absorção total.

determinação. Em adição, apesar da redução da problemática de muitos corpos, ainda é preciso solucionar a equação (3.2) para um número de canais, em princípio, infinito, inviabilizando sua solução analítica.

No entanto, introduzindo-se um potencial modelo (reduzido) de interação do tipo

$$U(\mathbf{r}) = U_{\text{st}}(\mathbf{r}) + U_{\text{ex}}(\mathbf{r}) + U_{\text{CP}}(\mathbf{r}) + iU_{\text{ab}}(\mathbf{r}), \quad (3.3)$$

a problemática de infinitos canais é reduzida ao espalhamento de um elétron em um único canal, no caso, o elástico. Dessa maneira, a função de onda de espalhamento satisfaz a equação

$$[\nabla_{\mathbf{r}}^2 + k^2 - U(\mathbf{r})]F(\mathbf{r}) = 0, \quad (3.4)$$

onde k é a magnitude do momento linear do elétron do contínuo.

No lado direito da equação (3.3), os termos correspondem a:^{23,58}

- $U_{\text{st}}(\mathbf{r})$: potencial estático. Descreve as interações eletrostáticas médias e^- -elétron e e^- -núcleo;
- $U_{\text{ex}}(\mathbf{r})$: potencial de troca. Contribui para a diminuição da energia total devido às restrições impostas pelo princípio de Pauli necessárias à consideração da indistinguibilidade dos elétrons;
- $U_{\text{CP}}(\mathbf{r})$: potencial de correlação-polarização. Retrata efeitos de curto e longo alcance oriundos de:
 - correlação eletrônica, a qual representa o deslocamento da posição instantânea de todos os elétrons do alvo ao interagir com o elétron do contínuo;
 - polarização, a qual descreve a distorção da densidade de carga (nuvem eletrônica) do alvo em relação ao elétron do contínuo;
- $U_{\text{ab}}(\mathbf{r})$: potencial de absorção. Reproduz a diminuição da magnitude dos elétrons espalhados elasticamente por efeito da abertura de canais inelásticos.

Um ponto de grande relevância é que o ePSE3 original somente realiza cálculos na aproximação estático-troca mais polarização (SEP), isto é, $U(\mathbf{r}) = U_{\text{st}}(\mathbf{r}) + U_{\text{ex}}(\mathbf{r}) + U_{\text{CP}}(\mathbf{r})$. Todavia, no decorrer da realização deste projeto, rotinas para execução de cálculos que levam em consideração os efeitos de absorção foram devidamente implementadas no conjunto de códigos. Portanto,

serão apresentados nas seções 6.3.1–6.3.3 resultados inéditos obtidos aplicando-se o ePSE3 em nível estático-troca-polarização mais absorção (SEPA).

Sustentado pelo formalismo *two-potential*,⁶¹ o potencial de interação pode ser convenientemente separado como uma soma de duas parcelas. Dessa forma,

$$U(\mathbf{r}) = U_1(\mathbf{r}) + U_2(\mathbf{r}), \quad (3.5)$$

com

$$U_1(\mathbf{r}) = U_{\text{st}}(\mathbf{r}) + U_{\text{ex}}^{\text{loc}}(\mathbf{r}) + U_{\text{CP}}(\mathbf{r}) \quad (3.6)$$

e

$$U_2(\mathbf{r}) = U_{\text{ex}}(\mathbf{r}) - U_{\text{ex}}^{\text{loc}}(\mathbf{r}) + iU_{\text{ab}}(\mathbf{r}). \quad (3.7)$$

Nas equações (3.6) e (3.7), $U_{\text{ex}}^{\text{loc}}(\mathbf{r})$ concerne à interação de troca local. Percebe-se, assim, que $U_1(\mathbf{r})$ é composto por termos puramente locais. Essa escolha apropriada permite-lhe agir como a contribuição dominante para o potencial de interação. Por sua vez, $U_2(\mathbf{r})$ é tratado de forma perturbativa. Informações dos potenciais utilizados estão apresentados na seção 6.1.

Tem-se que a amplitude de espalhamento inter-relaciona-se à matriz de transição \mathbb{T} por²³

$$f(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i) = -2\pi^2 T_{\text{fi}}. \quad (3.8)$$

Consequentemente, obter os elementos de matriz

$$T_{\text{fi}} = \langle \phi_{\mathbf{k}_f}(\mathbf{r}) | U(\mathbf{r}) | F_{\mathbf{k}_i}^+(\mathbf{r}) \rangle \quad (3.9)$$

significa obter as próprias seções de choque. Na equação (3.9), $\phi(\mathbf{r})$ representa uma onda plana e \mathbf{k}_f e \mathbf{k}_i correspondem, nessa ordem, aos vetores de onda final e inicial. Como efeito do formalismo *two-potential*, pode-se escrever

$$T_{\text{fi}} = T_1 + T_2, \quad (3.10)$$

na qual

$$T_1 = \langle \phi_{\mathbf{k}_f}(\mathbf{r}) | U_1(\mathbf{r}) | \chi_{\mathbf{k}_i}^+(\mathbf{r}) \rangle \quad (3.11)$$

e

$$T_2 = \langle \chi_{\mathbf{k}_f}^-(\mathbf{r}) | U_2(\mathbf{r}) | F_{\mathbf{k}_i}^+(\mathbf{r}) \rangle. \quad (3.12)$$

Em ambas expressões, $\chi(\mathbf{r})$ é solução da equação

$$[\nabla_{\mathbf{r}}^2 + k^2 - U_1(\mathbf{r})]\chi(\mathbf{r}) = 0, \quad (3.13)$$

ao passo que $F(\mathbf{r})$ é obtida por meio da equação de Lippmann-Schwinger,^{23,62}

$$F^\pm(\mathbf{r}) = \chi^\pm(\mathbf{r}) + \int G_1^\pm(\mathbf{r}, \mathbf{r}') U_2(\mathbf{r}') F^\pm(\mathbf{r}') d\mathbf{r}', \quad (3.14)$$

na qual $G_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ é a função de Green de uma onda distorcida, a qual satisfaz a condição

$$[\nabla_{\mathbf{r}}^2 + k^2 - U_1(\mathbf{r})]G_1^\pm(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \quad (3.15)$$

sendo δ é o delta de Dirac. Os sobrescritos $(-)$ e $(+)$ denominam, respectivamente, as condições de contorno incidente e emergente das ondas de espalhamento.

Visto que a equação (3.6) é composta apenas por potenciais locais, a equação (3.11) pode ser solucionada através de métodos numéricos. Tal procedimento, busca realizar uma expansão em centro único (SCE) em termos de ondas parciais.⁶³ Frequentemente, a origem do centro de expansão coincide com o centro de massa do alvo. Assim sendo, a função de onda de espalhamento e o potencial de interação são expandidos conforme⁶³

$$\chi(\mathbf{r}) = \sum_{p\mu lh} \frac{1}{r} f_{klh}^{p\mu}(r) X_{lh}^{p\mu}(\hat{\mathbf{r}}) X_{lh}^{p\mu*}(\hat{\mathbf{k}}) \quad (3.16)$$

e

$$U_1(\mathbf{r}) = \sum_{lh} U_{lh}^{p\mu}(r) X_{lh}^{p\mu}(\hat{\mathbf{r}}). \quad (3.17)$$

Nas equações (3.16) e (3.17), $X_{lh}^{p\mu}$, definidas como harmônicos generalizados, formam um conjunto de base para as representações irredutíveis (IRs) do grupo pontual do alvo.⁶⁴ São, portanto, funções adaptadas à simetria e podem ser expandidas em termos dos harmônicos esféricos,^{63,65}

$$X_{lh}^{p\mu}(\hat{\mathbf{k}}) = \sum_m b_{lhm}^{p\mu} Y_{lm}(\hat{\mathbf{k}}). \quad (3.18)$$

O índice p denota uma IR, μ distingue os diferentes componentes de uma base, caso ela seja maior do que unidimensional, e h distingue as diferentes bases da

mesma IR correspondentes ao mesmo valor de l . Os coeficientes $b_{lhm}^{p\mu}$ estabelecem importantes relações de ortogonalidade.⁶³ Dessarte, a equação (3.11) pode ser reduzida a um conjunto de equações radiais acopladas que podem ser solucionadas numericamente. Uma quadratura de Runge-Kutta é utilizada para solucionar a equação (3.13), resultando em um conjunto T_1 e $\chi(\mathbf{r})$ expandido em ondas parciais.

A fim de se estimar T_2 , inicia-se com a equação (3.14) para a função de onda total de espalhamento, então aplica-se a técnica dos aproximantes de Padé numa maneira similar à que foi utilizada por Lucchese e McKoy.⁶⁶ Introduzindo uma função tentativa do tipo

$$\phi^{(i)} = [G_1^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}')U_2(\mathbf{r})]^i \chi(\mathbf{r}), \quad (3.19)$$

sendo que $\phi^{(0)} = \chi(\mathbf{r})$, T_2 é, por conseguinte, dado por

$$T_2[\mathcal{N}/\mathcal{N}] = - \sum_{i,j=1,\mathcal{N}-1} \langle \chi^-(\mathbf{r}) | U_2(\mathbf{r}) | \phi^{(i)+} \rangle D_{ij}^{-1} \langle \phi^{(j)-} | U_2(\mathbf{r}) | \chi^+(\mathbf{r}) \rangle, \quad (3.20)$$

onde \mathcal{N} é o número de iterações, e

$$D_{ij} = \langle \phi^{(i)-} | U_2(\mathbf{r}) - U_2(\mathbf{r})G_1^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}')U_2(\mathbf{r}) | \phi^{(j)+} \rangle. \quad (3.21)$$

A matriz total (convergida) é, na verdade, obtida no referencial do alvo. É necessário tomar uma média sobre todas as orientações possíveis com o intuito de se obter DCSs elásticas que possam ser diretamente comparadas aos experimentos, isto é,⁶⁰

$$\left\langle \frac{d\sigma_0(E_0, \Omega)}{d\Omega} \right\rangle = \frac{1}{8\pi^2} \iiint |f(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i)|^2 d\alpha \sin(\beta) d\beta d\gamma, \quad (3.22)$$

na qual α , β e γ são os ângulos de Euler, que definem a orientação do eixo principal do alvo.

Por fim, a TCS é calculada via teorema óptico,^{23,49,67}

$$\sigma_{\text{tot}}(E_0) = \frac{4\pi}{k} \text{Im}[f(\theta = 0)]. \quad (3.23)$$

3.2 - Complementação de Born

A presença de um potencial de longo alcance exige que termos de ordem mais elevada sejam incluídos na expansão em ondas parciais, pois são os que mais efetivamente descrevem as interações nas regiões mais afastadas do alvo. Todavia, a inclusão de um grande número de termos implica em um aumento na demanda por recursos computacionais que, por sua vez, leva à necessidade da truncagem da expansão em uma quantidade de termos menor do que o necessário, resultando em uma baixa convergência.^{37,39,41-44,68} Para contornar esse problema, frequentemente emprega-se relações de fechamento (*Born-closure*). Fabrikant,⁶⁹ em uma revisão recente sobre o assunto, discute as diferentes abordagens frequentemente utilizadas, bem como suas dificuldades e limitações. Essencialmente, essas abordagens visam incluir os termos de maior ordem através da aplicação da primeira aproximação de Born (BA1) para um potencial de dipolo pontual,⁷⁰

$$U_{\text{dip}}(\mathbf{r}) = -\frac{2\mu_D \cos(\vartheta)}{r^2}, \quad (3.24)$$

onde μ_D é a magnitude do momento dipolo do alvo, e ϑ é o ângulo formado entre \mathbf{r} e $\boldsymbol{\mu}_D$. No presente trabalho, esse procedimento é aplicado diretamente no cálculo da amplitude de espalhamento,⁶⁹

$$f(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i) = f^{\text{BA1}}(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i) + \frac{1}{k} \sum_{p\mu lh'l'h'}^{LL'} i^{l-l'} (f_{klhl'h'}^{p\mu} - f_{klhl'h'}^{\text{BA1},p\mu}) X_{lh}^{p\mu}(\hat{\mathbf{k}}_f) X_{l'h'}^{p\mu*}(\hat{\mathbf{k}}_i), \quad (3.25)$$

na qual

$$f^{\text{BA1}}(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i) = -2\pi \langle \phi_{\mathbf{k}_f}(\mathbf{r}) | U_{\text{dip}}(\mathbf{r}) | \phi_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}) \rangle. \quad (3.26)$$

Assim, os termos de ordem superior são inseridos por meio da amplitude de espalhamento na BA1. Não obstante, a amplitude que advém diretamente da expansão em ondas parciais carrega os termos de menor ordem. Consequentemente, para que eles não sejam contabilizados duas vezes, necessita-se da subtração no segundo termo do lado direito da equação (3.25). Dessa maneira, a convergência é eficientemente aumentada, exigindo bem menos demanda por recursos computacionais.

Um ponto a ser observado é que a DCS elástica para o espalhamento

por um dipolo pontual (considerando a média orientacional do alvo) é dada por

$$\left\langle \frac{d\sigma_0^{\text{BA1}}(E_0, \Omega)}{d\Omega} \right\rangle = \frac{2\mu_D^2}{3k^2} \frac{1}{1 - \cos(\theta)}, \quad (3.27)$$

a qual possui uma singularidade em $\theta = 0$.^{70,71} Isso se dá pois, quando o potencial decai lentamente com a distância, a probabilidade de espalhamento em ângulo zero se torna extremamente grande.⁷² Para contornar esse problema, ao invés de se utilizar a amplitude de espalhamento puramente elástica, considera-se uma excitação rotacional $j\tau \rightarrow j'\tau'$, isto é, $f^{\text{BA1}}(\mathbf{k}_{j'\tau'}, \mathbf{k}_{j\tau})$, onde $\mathbf{k}_{j'\tau'}$ e $\mathbf{k}_{j\tau}$ são os vetores de onda do elétron espalhado e incidente, respectivamente. O termo j representa o número quântico do operador momento angular rotacional e τ ($-j \leq \tau \leq j$) distingue entre as diferentes energias de excitação rotacional. Nessa aproximação, a DCS orientada em todas as possíveis conformações moleculares não mais diverge em ângulo zero. Converte-se a um valor finito, ainda que muito grande em magnitude. As rotinas usadas para a execução desse procedimento foram implementadas anteriormente por nosso grupo de pesquisa.³⁷

3.3 - Modelo dos Átomos Independentes

Na abordagem do IAM, as DCSs elásticas são obtidas por^{45,46}

$$\frac{d\sigma_0(E_0, \theta)}{d\Omega} = \sum_{i=1}^M |f_i(\theta)|^2 + \sum_{i,j}^M f_j^*(\theta) f_i(\theta) \frac{\text{sen}(qr_{ij})}{qr_{ij}}, \quad (3.28)$$

onde M é o número total de núcleos atômicos que compõem o alvo, $f_i(\theta)$ é a amplitude de espalhamento do i^{o} átomo, r_{ij} é a distância internuclear entre os átomos i e j , e q é a magnitude do momento transferido durante a colisão.

Neste trabalho, a amplitude de espalhamento atômica é determinada através do formalismo da expansão em ondas parciais. Dessa forma,²³

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{l_{\max}} (2l + 1) [S_l(k) - 1] P_l[\cos(\theta)], \quad (3.29)$$

na qual os elementos da matriz de espalhamento, $S_l(k)$, são obtidos solucionando-

se a equação radial,

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} - U(\mathbf{r}) + k^2 \right] u_l(r) = 0, \quad (3.30)$$

em nível SEPA [vide equação (3.3)]. Informações dos potenciais utilizados estão apresentados na seção 6.1.

Além dos cálculos realizados na aproximação IAM na sua forma usual [vide equação (3.28)], realizou-se também cálculos levando-se em conta efeitos de blindagem devido à média geométrica da molécula residual, conforme o procedimento descrito por Blanco e Garcia^{73,74} [IAM corrigido (SCIAM)]. Na metodologia proposta, o fluxo incidente em cada átomo é reduzido por um fator de s ,⁷³ resultando numa DCS elástica na forma⁷⁴

$$\frac{d\sigma_0(E_0, \theta)}{d\Omega} = \sum_{i=1}^M s_i^2 |f_i(\theta)|^2 + \sum_{i,j}^M s_j s_i f_j^*(\theta) f_i(\theta) \frac{\text{sen}(qr_{ij})}{qr_{ij}}, \quad (3.31)$$

na qual

$$s_i = 1 - \frac{\varepsilon_i^{(2)}}{2!} + \frac{\varepsilon_i^{(3)}}{3!} - \frac{\varepsilon_i^{(4)}}{4!} + \dots \pm \frac{\varepsilon_i^{(M)}}{M!} \quad (3.32)$$

e

$$\varepsilon_i^{(m)} \approx \frac{M - m + 1}{M - 1} \sum_{j \neq i}^M \frac{\sigma_j \varepsilon_j^{(m-1)}}{\alpha_{ij}} \quad (m = 2, \dots, M). \quad (3.33)$$

Na equação acima, $\alpha_{ij} = \max(4\pi r_{ij}^2, \sigma_i, \sigma_j)$, com σ_i e σ_j sendo as ICSs obtidas diretamente para os átomos i e j , respectivamente.

4 - Modificação das Rotinas do ePolyScat versão E3

A figura 4.1 mostra um fluxograma reduzido de como funciona o processo iterativo implementado no ePS (modificado) para o cálculo de seções de choque a partir da matriz \mathbb{T} . Na realização dessa tarefa, diversas rotinas (escritas

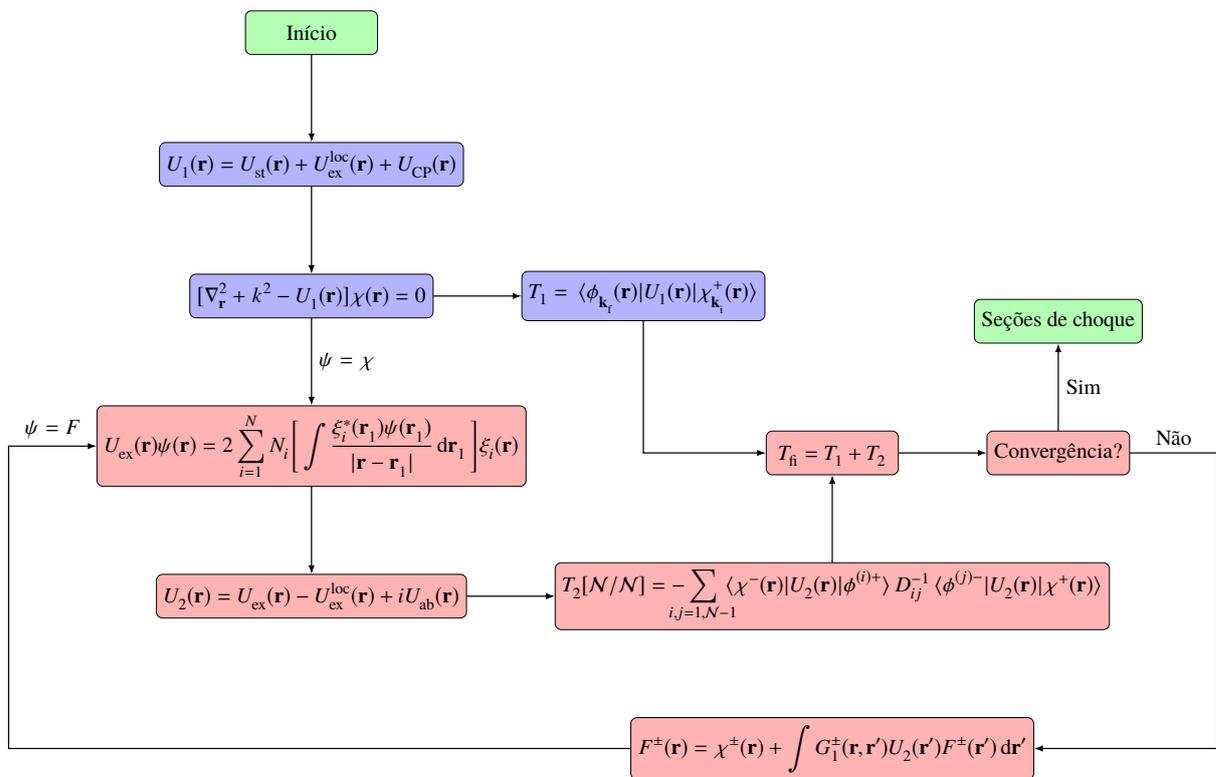


FIGURA 4.1 - Fluxograma reduzido do processo de iterações realizado pelo ePS (modificado) para o cálculo de seções de choque. ■ Início e fim do programa; ■ Processo não iterativo; ■ Processo iterativo. Fonte: autoria própria.

em linguagem FORTRAN) são utilizadas. Há diferenças nas implementações numéricas entre as versões D e E3. Aqui, estão listadas as modificações realizadas nas principais subrotinas da versão E3:

- ePolyScat: código-fonte principal, editado para que o usuário escolha, usando a bandeira *VAbs* no *input* do programa, se o cálculo será realizado com ou sem absorção. Os possíveis valores, até o momento, são:

- None: sem absorção;
- QFSM2: para utilizar o modelo de espalhamento quase livre versão 2 (QFSM2);⁷⁵
- QFSM3: para utilizar o modelo de espalhamento quase livre versão 3 (QFSM3);⁷⁵
- SQFSM: para utilizar o modelo de espalhamento quase livre escalonado (SQFSM).⁷⁶

Ao optar por não incluir a bandeira, o cálculo será realizado, por padrão, sem absorção;

- VAbs<versão>: rotina ausente na versão original, responsável por calcular o potencial de absorção modelo. O valor da <versão> dependerá do valor atribuído à bandeira VAbs.
- Fege: rotina presente na versão original, responsável por calcular $U_{\text{ex}}^{\text{loc}}$, permaneceu inalterada;
- ScatStab: rotina presente na versão original, responsável por calcular a matriz \mathbb{T} de maneira iterativa. Ela invoca a rotina ApplyVDiff, a qual contém as rotinas sum2, responsável por calcular as integrais de troca para obter U_{ex} , e fifex, que calcula o potencial $U_2 = U_{\text{ex}} - U_{\text{ex}}^{\text{loc}}$. Essa última foi editada de forma a computar $U_2 = U_{\text{ex}} - U_{\text{ex}}^{\text{loc}} + iU_{\text{ab}}$, se a bandeira VAbs estiver inclusa e for diferente de None.
- EDCS: rotina presente na versão original, responsável por calcular as DCSs, ICSs e MTCSs elásticas com a matriz \mathbb{T} convergida. Editada com a finalidade de calcular as TCSs e TACSs via equações (3.23) e (2.7), respectivamente.

Ao final, testes foram realizados para validar as modificações aderidas. Ilustra-se, na figura 4.2, os cálculos das DCSs elásticas para o espalhamento e^- -metano para energias incidentes de 10, 50 e 100 eV, comparando-se entre os resultados nos níveis SEPA e SEP. Também estão inclusos, para fins de comparação, resultados teóricos provenientes do ePSD, já bem estabelecido na literatura,^{36,37,39,41–44,68} e dados experimentais de Cho *et al.*⁷⁷ Nota-se que os valores numéricos das SEPA-ePSE3-DCSs encontram-se em excelente concordância em relação às SEPA-ePSD-DCSs tanto em forma quanto em magnitude e que há boa consonância pela comparação com dados experimentais, apontando, de uma maneira geral, uma válida implementação numérica.

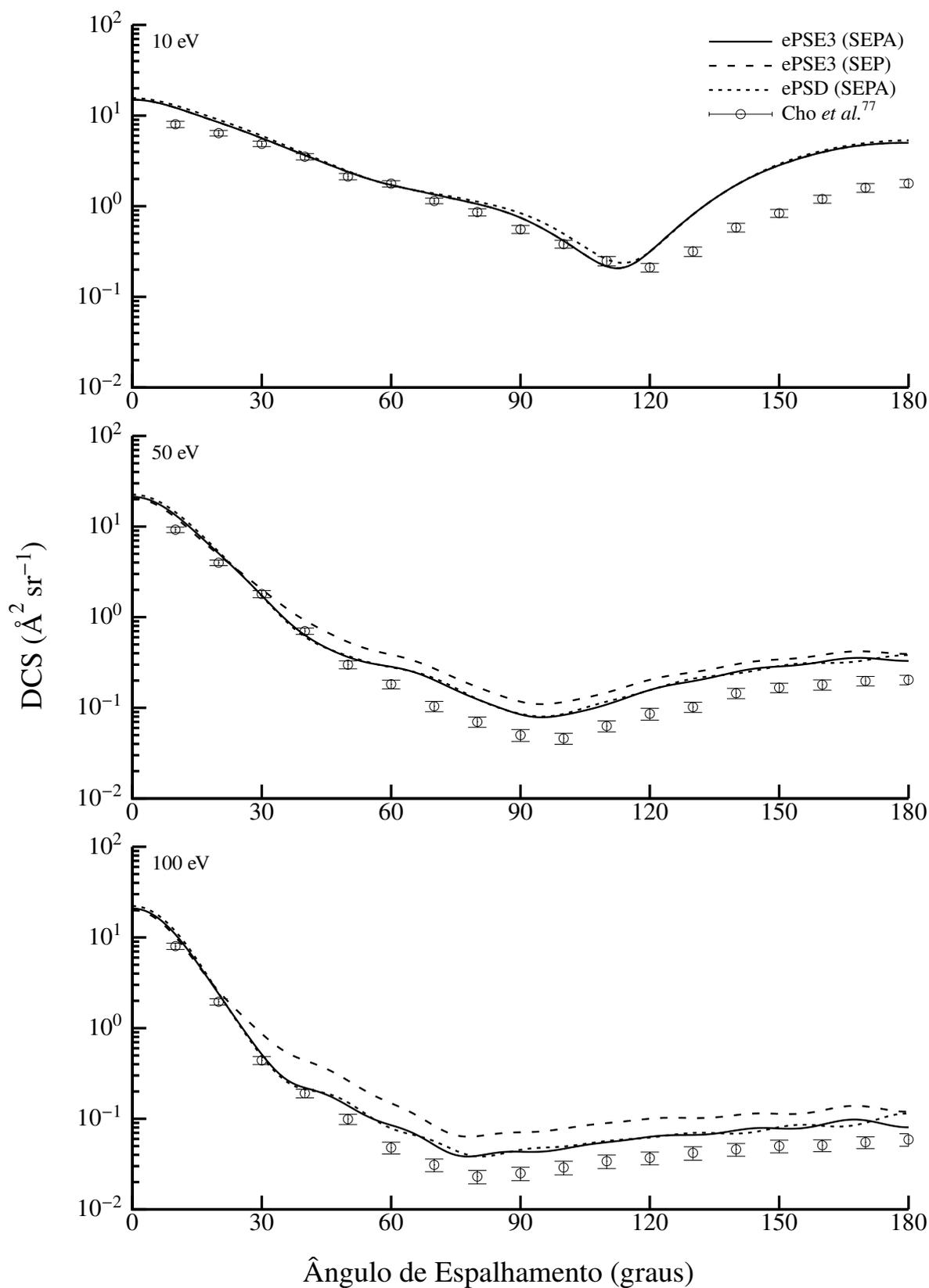


FIGURA 4.2 - DCSs elásticas para colisões e^- - CH_4 a 10, 50 e 100 eV.

5 - Metodologias Experimentais

5.1 - Descrição dos Aparatos Experimentais

5.1.1 - Espectrômetro de Elétrons de Setor Esférico

Na figura 5.1, mostra-se um esquema ilustrativo do SSES, aparelho utilizado nas medidas abaixo de 100 eV. Ele pode operar em dois modos: perda

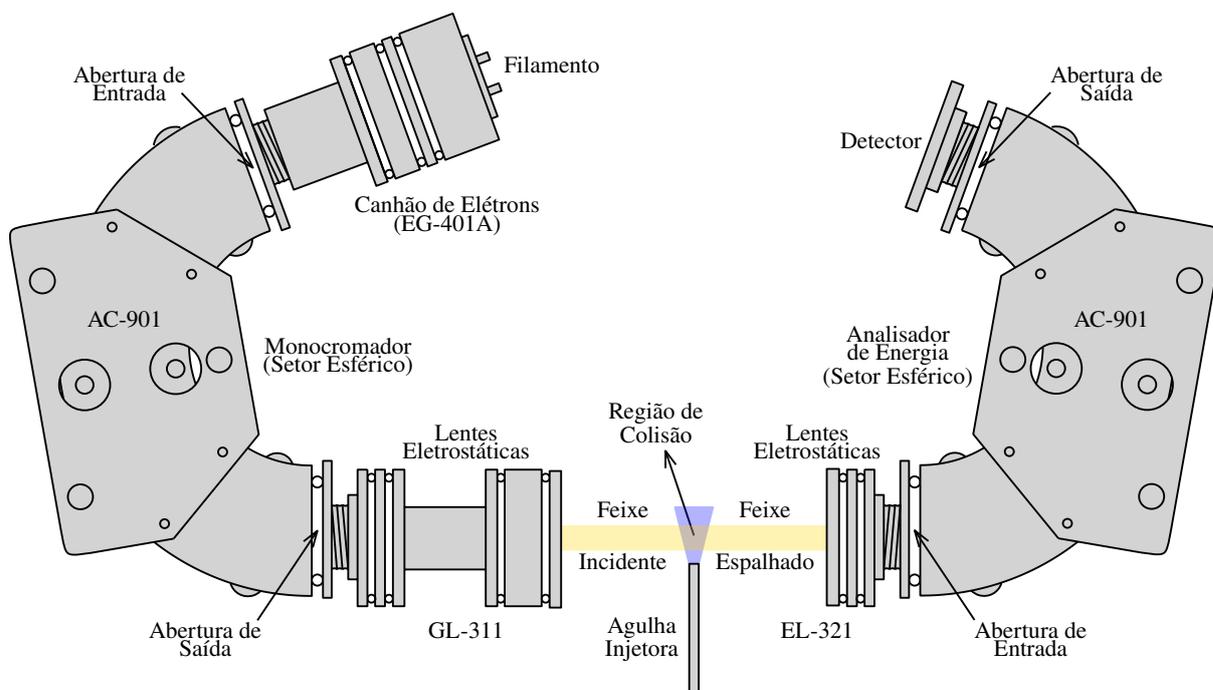


FIGURA 5.1 - Imagem ilustrativa do SSES apresentando os principais componentes: canhão de elétrons, região de colisão e sistema de análise e detecção de elétrons. Fonte: adaptada da referência 78.

de energia e energia fixa. As medidas de espalhamento elástico apresentadas neste trabalho foram realizadas no segundo modo de operação.

A montagem experimental faz uso da geometria de feixes cruzados, onde a região de colisão é definida pela intersecção do feixe de elétrons incidentes e de gás. Esse último, é gerado usando-se um tubo de molibdênio com razão de aspecto $\gamma = d/L = 0,03$, onde d é o diâmetro e L é o comprimento do tubo. O tubo

é conectado a um reservatório, onde a pressão é monitorada com um manômetro de capacitância do tipo MKS-Baratron (modelo 624B01T). O canhão de elétrons é composto por uma fonte monocromática comercial (Comstock EG-451),⁷⁹ a qual vale-se de um monocromador do tipo setor esférico (modelo AC-901) com raio médio de 36,5 mm, cujos diâmetros das fendas de entrada e saída são de 1 mm e 0,5 mm, respectivamente. A energia de passagem dos elétrons na região do monocromador foi tipicamente de 10 eV. Na saída do monocromador, há uma combinação de duas lentes eletrostáticas de três elementos (modelo GL-311) usadas para focalizar o feixe na região de colisão. Além disso, na saída das lentes existem dois pares perpendiculares de deflexões (não representadas na figura) que permitem ajustes no posicionamento do feixe na região de colisão. O canhão é capaz de gerar feixes com correntes que variam em um intervalo de 0,5–2 nA. Os elétrons espalhados são analisados em energia por outro setor esférico de mesmo tamanho e modelo e detectados por um par de *microchannel plates*. Uma lente de três elementos é utilizada para colimar os elétrons na entrada do analisador. Todas as superfícies expostas ao feixe de elétrons foram revestidas com grafite coloidal, a fim de se minimizar o espalhamento secundário. Uma camada de μ -metal no interior da câmara de medidas reduz o campo magnético na região de colisão a uma magnitude não superior a 3 mG. O SSES encontra-se dentro de uma câmara de vácuo com pressão base de aproximadamente 10^{-8} Torr obtida com o emprego de um sistema de vácuo convencional composto por uma bomba mecânica e uma bomba difusora (modelo Varian VHS-6).

A distribuição angular dos elétrons espalhados é obtida fixando-se a energia do feixe incidente e rotacionando-se o canhão de elétrons em torno da região de colisão, mantendo-se o analisador fixo em sua posição. A base giratória do sistema permite a rotação num intervalo de $(-10,0 \pm 0,1)^\circ$ a $(110,0 \pm 0,1)^\circ$. A distribuição em energia (ΔE) do feixe de elétrons detectados foi estimada a partir da largura total à meia altura (FWHM) do pico elástico obtido através da operação do equipamento no modo de varredura (perda de energia) em torno da energia do feixe incidente, sendo aproximadamente 180 meV para as medidas apresentadas neste trabalho.

5.1.2 - Espectrômetro de Elétrons de Energias Intermediárias

O IEES, ilustrado na figura 5.2, é capaz de produzir feixes eletrônicos com energias de impacto de 20 a 1000 eV, assim como relatado em trabalhos anteriores,^{39,41,42} requerendo um maior esforço para as energias abaixo de 100 eV. Neste aparato, um canhão não monocromático produz elétrons com distribuição

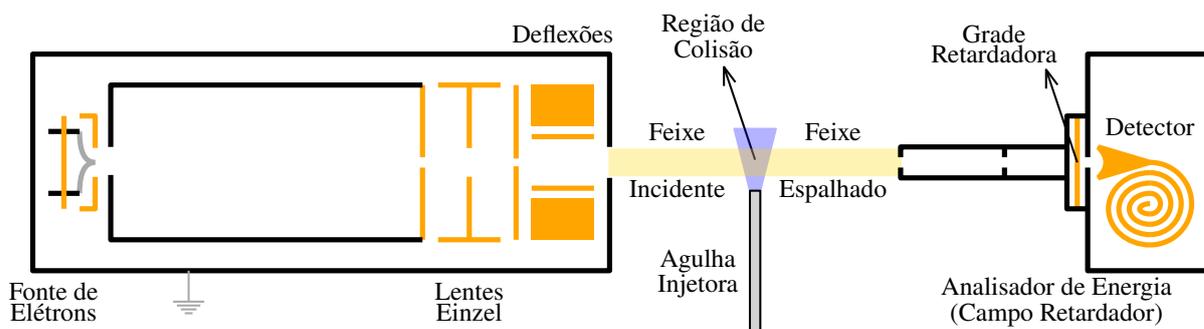


FIGURA 5.2 - Imagem ilustrativa do IEES apresentando os principais componentes: canhão de elétrons, região de colisão e sistema de análise e detecção de elétrons. Fonte: adaptada da referência 80.

de energia térmica⁸¹ $\Delta E \approx 0,5$ eV e correntes variando entre 50 e 150 nA. Similarmente ao SSES, o gás também é inserido na câmara por um tubo de molibdênio com razão de aspecto igual a 0,03. Um analisador em energia do tipo campo retardador⁸⁰ posicionado à frente do detector limita a passagem de elétrons espalhados dentro de uma janela de 1,5 eV. A capacidade de rotação do canhão de elétrons, em relação ao analisador, dá-se entre $-10,0$ e $130,0^\circ$ (precisão nominal de $0,1^\circ$). Por meio da utilização de três pares de bobinas de Helmholtz,⁸¹ é possível minimizar a magnitude do campo magnético na região de colisão a um valor de aproximadamente 15 mG. A pressão base do IEES é da ordem de 10^{-7} Torr obtida com um sistema de vácuo similar ao do SSES.

5.2 - Geometria de Feixes Cruzados

Nesta abordagem um feixe de elétrons bem colimado e praticamente monoenergético incide perpendicularmente a um feixe gasoso, assim como mostra a figura 5.3. Na discussão que se segue descreve-se a relação entre a seção choque e a intensidade dos elétrons espalhados, conforme o trabalho de Nickel *et al.*⁸² Para isso, considera-se que o feixe de gás é gerado por uma agulha multicapilar, na qual o jato gasoso é formado pela contribuição de microjatos de cada um dos

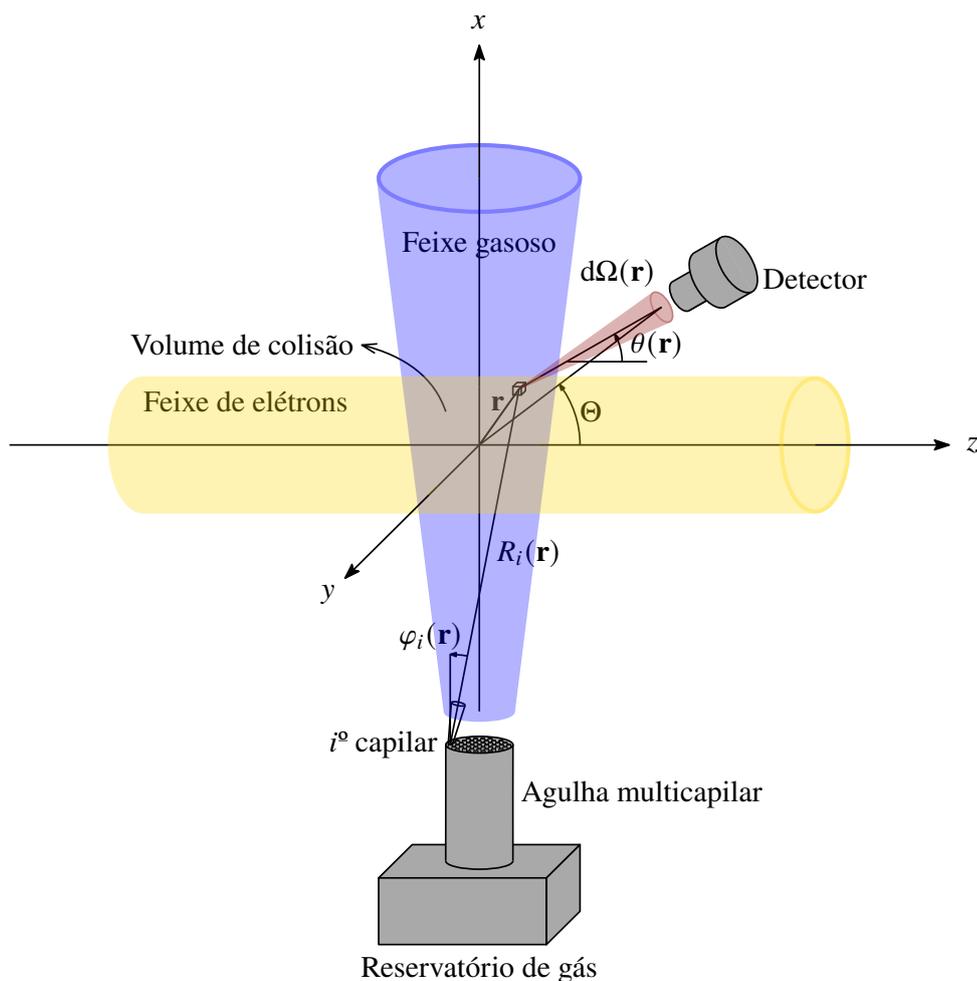


FIGURA 5.3 - Imagem ilustrativa da geometria de feixes cruzados. Fonte: adaptada da referência 82.

tubos capilares que compõem o arranjo.^{‡‡} A intersecção entre os feixes eletrônico e gasoso formam um volume de colisão finito V . A intensidade de elétrons espalhados em um elemento de ângulo sólido $d\Omega(\mathbf{r})$ se dá pela contribuição de cada centro espalhador de volume dV localizado através das coordenadas $R_i(\mathbf{r})$ e ângulo $\varphi_i(\mathbf{r})$ em relação ao eixo do i° capilar, onde $\mathbf{r} \equiv (x, y, z)$.

A quantidade obtida experimentalmente é a intensidade dos elétrons espalhados, ou seja, o número de elétrons provenientes de um certo processo n espalhados por segundo em um certo ângulo Θ com respeito ao feixe incidente, isto é, $\dot{N}_n(E_0, \Theta)$. Porém, a quantidade de interesse é a DCS desse processo. Ambas

^{‡‡}Na análise de Nickel *et al.*,⁸² utiliza-se um arranjo de capilares por ele produzir um feixe de gás mais colimado. Contudo, os resultados são também válidos para um feixe gasoso produzido com o emprego de um único tubo com razão de aspecto semelhante, como usado nos espectrômetros descritos acima, desde que o volume de colisão seja suficientemente pequeno.

inter-relacionam-se através da expressão⁸²

$$\dot{N}_n(E_0, \Theta) = \text{DCS}_n(E_0, \Theta) \int_V \int_E \int_{\Omega(\mathbf{r})} J_{\text{in}}(E, \mathbf{r}) \rho_T(\mathbf{r}) \mathcal{E}(E_R, \mathbf{r}) d\Omega(\mathbf{r}) dE dV, \quad (5.1)$$

na qual $J_{\text{in}}(E, \mathbf{r})$ é a distribuição angular e energética (fluxo) do feixe de elétrons incidentes, $\rho_T(\mathbf{r})$ é a densidade do feixe gasoso, e $\mathcal{E}(E_R, \mathbf{r})$ é a eficiência de detecção de elétrons com energia residual $E_R = E - \Delta E$, sendo ΔE a perda de energia no processo n . O ponto chave acha-se no fato de que $\text{DCS}_n(E_0, \Theta)$ é, na verdade, uma média sobre a distribuição em energia do feixe eletrônico e sobre a resolução angular do detector, uma vez que o intervalo de integração é muito estreito, devido ao pequeno volume de colisão. Por essa razão, ela é independente de fatores geométricos. Com isso é possível simplificar a equação (5.1) para

$$\dot{N}_n(E_0, \Theta) = \text{DCS}_n(E_0, \Theta) V_{\text{eff}}(E_0, \Theta), \quad (5.2)$$

com $V_{\text{eff}}(E_0, \Theta)$ carregando em si todas as integrais e funções geométricas.

A medição das DCSs absolutas é extremamente difícil,⁸³ necessitando conhecimento de $J_{\text{in}}(E, \mathbf{r})$, $\rho_T(\mathbf{r})$ e $\mathcal{E}(E_R, \mathbf{r})$. Experimentalmente, em virtude de os equipamentos possuírem limitações de resolução em energia e angular, além do uso de um conjunto de diferentes amostras gasosas, a determinação desses três termos é extremamente complicada e pode acarretar o surgimento de incertezas.

Estratégia: se $V_{\text{eff}}(E_0, \Theta)$ for mantido constante em uma região angular, as intensidades espalhadas fornecem diretamente as distribuições angulares das DCSs. Uma vez obtida a distribuição angular, os valores absolutos das DCSs podem ser determinados pela RFT,⁸⁴⁻⁸⁶ um procedimento, em princípio, aplicável a qualquer alvo e energia do elétron incidente.

5.3 - Técnica do Fluxo Relativo

Proposta inicialmente por Srivastava *et al.*,⁸⁴ essa técnica baseia-se na comparação das intensidades dos elétrons espalhados por duas amostras diferentes, sendo um gás cuja DCS absoluta deseja-se conhecer e um gás cuja DCS absoluta já esteja bem estabelecida na literatura (gás padrão). Mede-se as intensidades de espalhamento separadamente e em sequência no mesmo aparato experimental,

comparando-as, *a posteriori*, com o uso da razão

$$\frac{\dot{N}_{n,U}(E_0, \Theta)}{\dot{N}_{n,S}(E_0, \Theta)} = \frac{\text{DCS}_{n,U}(E_0, \Theta) V_{\text{eff,U}}(E_0, \Theta)}{\text{DCS}_{n,S}(E_0, \Theta) V_{\text{eff,S}}(E_0, \Theta)}. \quad (5.3)$$

O índice “U” (do inglês *unknown*) refere-se à amostra em estudo, cuja DCS deseja-se determinar, e “S” (do inglês *standard*) ao gás padrão. Srivastava *et al.*,⁸⁴ Brinkmann e Trajmar⁸⁷ e Nickel *et al.*⁸² analisaram minuciosamente o volume de colisão. É possível mostrar que, caso os volumes de colisão de ambas as amostras gasosas sejam semelhantes, a equação (5.3) reduz-se a

$$\frac{\dot{N}_{n,U}(E_0, \Theta)}{\dot{N}_{n,S}(E_0, \Theta)} = \frac{\text{DCS}_{n,U}(E_0, \Theta) J_U \left(\frac{M_U}{M_S} \right)^{1/2}}{\text{DCS}_{n,S}(E_0, \Theta) J_S}, \quad (5.4)$$

onde J é o fluxo gasoso, e M é a massa molecular das espécies. A equação (5.4) evidencia a necessidade do conhecimento do fluxo de saída do gás do reservatório no intuito de se determinar as seções de choque.

5.4 - Fluxo Gasoso

Como já mencionado o feixe gasoso é produzido por um tubo conectado a um reservatório de gás (vide figura 5.3). Para a maioria dos gases, tais quais N_2 e gases nobres, a medição do fluxo é direta e pode ser executada a partir da variação da pressão no reservatório de gás em função do tempo. Todavia, tratando-se de amostras líquidas com baixa pressão de vapor ou altamente condensáveis, é preciso considerar processos de adsorção e dessorção dos vapores das amostras por todas as seções da antecâmara até a passagem através da agulha.⁸⁸ Em regimes de pressão comumente usados em experimentos de espalhamento, o fluxo obedece uma equação de segunda ordem do tipo⁸⁸⁻⁹¹

$$J = k_1 P + k_2 P^2, \quad (5.5)$$

na qual P é a pressão constante atingida dentro do reservatório após um período de tempo devido ao equilíbrio de afluência e escoamento. As constantes k_1 e k_2 relacionam-se, respectivamente, à efusão do gás e aos processos de colisão binária entre as partículas gasosas.⁸⁸ Elas podem ser obtidas por meio do ajuste da equação

(5.5) para conjuntos experimentais de J e P .

No regime de baixas pressões o termo quadrático pode ser negligenciado, podendo-se simplificar a equação (5.4) para

$$\frac{\dot{N}_{n,U}(E_0, \Theta)}{\dot{N}_{n,S}(E_0, \Theta)} = \frac{\text{DCS}_{n,U}(E_0, \Theta) (k_1 P)_U \left(\frac{M_U}{M_S}\right)^{1/2}}{\text{DCS}_{n,S}(E_0, \Theta) (k_1 P)_S} \quad (5.6)$$

Na seção 6.2, são apresentadas os regimes de pressão empregados neste trabalho, de forma a garantir a aplicabilidade da equação acima.

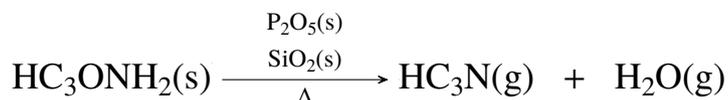
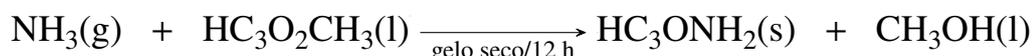
5.5 - Procedimento de Extrapolação e Integração Numérica

Em princípio, as ICSs e MTCSs experimentais podem ser determinadas a partir das DCS através de uma simples quadratura numérica. Antes, no entanto, é preciso realizar a extrapolação dos dados de DCSs nas regiões angulares que não são compreendidas pelos experimentos, isto é, em $\theta < \theta_{\text{exp,i}}$ e $\theta > \theta_{\text{exp,f}}$. Tal processo é arbitrário. Neste trabalho, isso é realizado manualmente acompanhando a tendência dos cálculos teóricos, semelhantemente como aplicado em outros trabalhos do nosso grupo de pesquisa.^{39,41-44,92} A forma das DCSs calculadas pelo ePS foram aproveitadas para as extrapolações em energias de impacto de até 150 eV. Entre 200 e 500 eV, os resultados do ePS foram recorridos em regiões angulares próximas a ângulo zero, ao passo que utilizou-se o IAM para ângulos próximos a 180°. Para as DCSs a 800 eV, os cálculos do IAM foram usados para a extrapolação em todos os intervalos angulares.

5.6 - Descrição da Síntese do Cianoacetileno

Posto que o cianoacetileno (HC_3N) não pode ser adquirido por vias comerciais, o mesmo precisou ser sintetizado. A síntese do (HC_3N) foi realizada em duas etapas: (1) produção do composto precursor, a propinamida (HC_3ONH_2 ; CAS: 7341-96-0), como consequência de uma reação entre amônia e propionato de metila ($\text{HC}_3\text{O}_2\text{CH}_3$; CAS: 922-67-8); (2) obtenção do HC_3N a partir da desidratação da propinamida. As etapas baseiam-se na proposta de Miller e Lemmon⁹³ com ligeira diferenciação tocante à preparação da amônia, que segue a metodologia empregada por Homem *et al.*⁹⁴ Assim, o esquema reacional global dessa síntese é

dado por



Posto que a propinamida é um composto com alta estabilidade, requerendo apenas armazenamento em ambiente fresco, seco e ao abrigo da luz, a etapa 2 pode ser concluída oportunamente à realização das medidas experimentais.

Para conduzir os passos reacionais, um aparato construído conforme a montagem de Mendes⁴⁸ foi gentilmente cedido pelo autor. A figura 5.4 contém uma ilustração do aparato experimental utilizado na concretização das etapas. A montagem, em vidro, foi construída de maneira a possibilitar a existência de duas seções independentes, mas que ainda se conectam por meio de uma válvula central. Cada seção tem sua pressão constantemente monitorada por um manômetro. Duas válvulas laterais permitem a ação de uma bomba de vácuo em todo o sistema, produzindo vácuo da ordem de 10^{-2} Torr. Todas as reações devem ocorrer a baixa pressão para se evitar impurezas. A síntese foi conduzida com a montagem dentro de uma capela para a exaustão de possíveis gases nocivos e a pressão de trabalho nos manômetros foi controlada de forma a variar entre -1 e 0 bar a fim de se maximizar a segurança.

Com a válvula central fechada, o procedimento reacional inicia-se com o despejo de uma solução aquosa de hidróxido de amônio em um balão de fundo redondo posteriormente acoplado a uma das seções. A amostra foi purgada inserindo o recipiente em N_2 líquido e bombeado-o a retirada do ar atmosférico. Seguidamente, o balão foi submerso em um frasco de Dewar contendo uma mistura saturada de cloreto de sódio (NaCl) em água, isopropanol e gelo. O sistema atingiu uma temperatura de cerca de -15°C . Essa ação foi tomada com o intuito de congelar a água da solução e desprender o vapor de NH_3 . Na seção oposta, agora com a válvula central aberta, submeteu-se um outro balão a um banho de nitrogênio líquido com a finalidade de solidificar a amônia e isolá-la. Após a constatação de que a reação não ocorria mais a válvula central foi fechada.

Retirado o balão com solução de NH_4OH restante, um outro balão

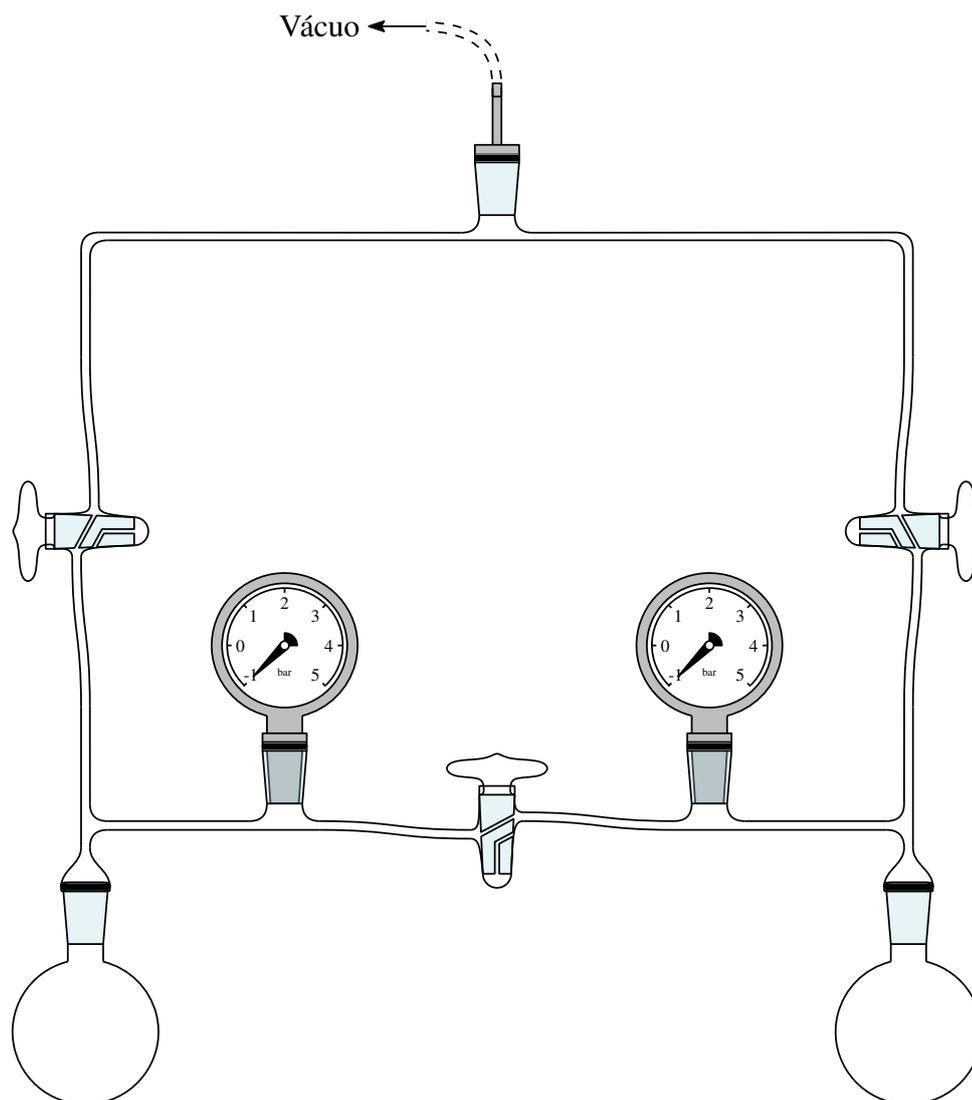


FIGURA 5.4 - Imagem ilustrativa do sistema utilizado para a síntese do cianoacetileno. Fonte: autoria própria.

foi acoplado. Em seu interior, propinoato de metila, um líquido incolor miscível com solventes orgânicos. O ar atmosférico também foi purgado bastantes vezes desse balão. Em seguida, imergiu-se o balão em um reservatório com gelo seco, retirou-se o banho criogênico do balão da seção oposta e abriu-se a válvula central. Em face da temperatura do gelo seco, da ordem de -79°C , na seção precedente, ocorria a liquefação da amônia. Portanto, a reação entre a amônia e propinoato de metila se dá em fase líquida. Depois de um período de 12 h, aproximadamente 3 g de um sólido amarelado misturado com metanol foi produzido. Eliminou-se o metanol por bobeio a vácuo, obtendo-se o precursor do HC_3N .

Iniciando a segunda etapa, pesou-se aproximadamente 1 g do precursor e 10 g de pentóxido de difósforo e ambos foram misturados ao dióxido de

silício em um balão de fundo redondo adaptado com um orifício específico para a inserção de um termômetro. Outros 10 g de P_2O_5 revestiram a superfície dos reagentes predecessores, formando uma camada. O balão então foi acoplado a uma das seções e uma garrafa de vidro moldada com uma válvula de fechamento foi acoplada à outra. O ar atmosférico no interior de ambas as seções foi então bombeado. Uma manta de aquecimento, colocada sob o balão, foi responsável por aumentar gradativamente a temperatura do sistema próxima de $200^\circ C$, enquanto o SiO_2 possibilitou uma distribuição equilibrada da energia térmica aplicada à reação, permitindo a obtenção do HC_3N , capturado na garrafa da seção oposta, usando-se um banho criogênico, através do abrir e fechar da válvula central. Nessa reação o pentóxido de difósforo atua como um agente desidratante, dada sua alta higroscopicidade, convertendo a amida, o precursor, numa nitrila, o cianoacetileno. O aumento de temperatura faz com que a água de hidratação se desligue do P_2O_5 , dessa forma liberando sua ação uma vez mais no precursor. Esse ciclo se repetiu até não se observar mais a produção de HC_3N , constatada pelo não aumento da pressão da seção correspondente.

Ao final das etapas o rendimento foi entre 1 e 1,5 bar de cianoacetileno para 1 g de precursor. É necessário ter extremo cuidado com o controle de temperatura, pois o seu aumento desgovernado pode levar, também, à produção de HCN , um gás de extrema letalidade. Uma fotografia é apresentada na figura 5.5 com a etapa final da síntese e uma amostra obtida ainda na fase sólida.



FIGURA 5.5 - Fotografia da última etapa do esquema reacional com uma amostra obtida na fase sólida. Fonte: autoria própria.

6 - Resultados e Discussão

6.1 - Detalhes Computacionais

Gerar os potenciais de interação requer, antes de mais nada, uma descrição quantomecânica do alvo, seja por meio de funções de Slater, Gaussianas ou conjuntos de funções de base. Uma vasta gama de pacotes computacionais realizam cálculos de estrutura eletrônica utilizando diversos métodos para uma grande variedade de simetrias. O ePS, no entanto, apenas utiliza-se do estado eletrônico do alvo construído como um único determinante a partir dos orbitais. Assim, ele apenas usa os resultados advindos do método Hartree-Fock (HF).

Dessa maneira, as moléculas-alvo em estudo no presente trabalho foram calculadas em nível HF utilizando-se conjuntos de funções de base por meio dos pacotes Firefly,⁹⁵ que é parcialmente baseado no GAMESS (US),⁹⁶ [clorofórmio: TZV(3d)]⁹⁷ e Gaussian 09⁹⁸ (clorobenzeno: cc-pVTZ; cianoacetileno, acetonitrila e ácido isociânico: cc-pVQZ)^{99,100} a partir das geometrias experimentais de equilíbrio (vide tabela 6.1; veja as estruturas moleculares formadas na figura 6.1). As propriedades resultantes desses cálculos estão dispostas na tabela 6.2.

A partir da estrutura eletrônica calculada para as moléculas-alvo, a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ é computada pelo ePS e utilizada como parte da construção dos termos locais da equação (3.3). A interação estático-troca é derivada diretamente dos orbitais moleculares. Uma vez que o potencial de troca depende da função de onda de espalhamento, o potencial modelo de Hara¹⁰⁸ é utilizado como chute inicial do processo iterativo. Uma parcela do cálculo de $U_{CP}(\mathbf{r})$ decorre do cômputo da parte assintótica, onde a polarização da densidade de carga, induzida pela influência do campo elétrico do elétron incidente, é dominante. O campo elétrico resultante é computado em termos das polarizabilidades estáticas do alvo. Outra parcela deriva da escolha de um modelo que descreva a interação de curto alcance oriunda da correlação eletrônica. Neste trabalho, optou-se pela seleção do modelo de Perdew e Zunger.¹⁰⁹ A descrição dos fenômenos inelásticos intrínsecos

TABELA 6.1 - Coordenadas cartesianas das moléculas estudadas neste trabalho.

Cianoacetileno				Acetonitrila				Ácido isocianico			
Átomo	Coordenadas (Å) ^a			Átomo	Coordenadas (Å) ^b			Átomo	Coordenadas (Å) ^c		
	x	y	z		x	y	z		x	y	z
N	0,0000	0,0000	1,9018	C	0,0000	0,0000	0,0000	H	1,3770	-1,3334	0,0000
C	0,0000	0,0000	0,7413	C	0,0000	0,0000	1,4580	N	0,4122	-1,0919	0,0000
C	0,0000	0,0000	-0,6351	N	0,0000	0,0000	2,6150	C	0,0000	0,0500	0,0000
C	0,0000	0,0000	-1,8409	H	0,0000	-1,0410	-0,3675	O	-0,5328	1,0846	0,0000
H	0,0000	0,0000	-2,9033	H	0,9016	0,5205	-0,3675				
				H	0,9016	-0,5205	-0,3675				
Cloroformio				Clorobenzeno							
Átomo	Coordenadas (Å) ^d			Átomo	Coordenadas (Å) ^e						
	x	y	z		x	y	z				
C	0,0000	0,0000	0,5231	Cl	0,0000	0,0000	-2,1652	^a Referência 101.			
H	0,0000	0,0000	1,5961	C	0,0000	0,0000	-0,4400	^b Referência 102.			
Cl	0,0000	1,6562	-0,0928	C	0,0000	-1,2170	0,2570	^c Referência 103.			
Cl	1,4343	-0,8281	-0,0928	C	0,0000	1,2170	0,2570	^d Referência 104.			
Cl	-1,4343	-0,8281	-0,0928	C	0,0000	-1,2100	1,6434	^e Referência 105.			
				C	0,0000	1,2100	1,6434				
				C	0,0000	0,0000	2,3451				
				H	0,0000	-2,1429	-0,2970				
				H	0,0000	2,1429	-0,2970				
				H	0,0000	-2,1480	2,1817				
				H	0,0000	2,1480	2,1817				
				H	0,0000	0,0000	3,4265				

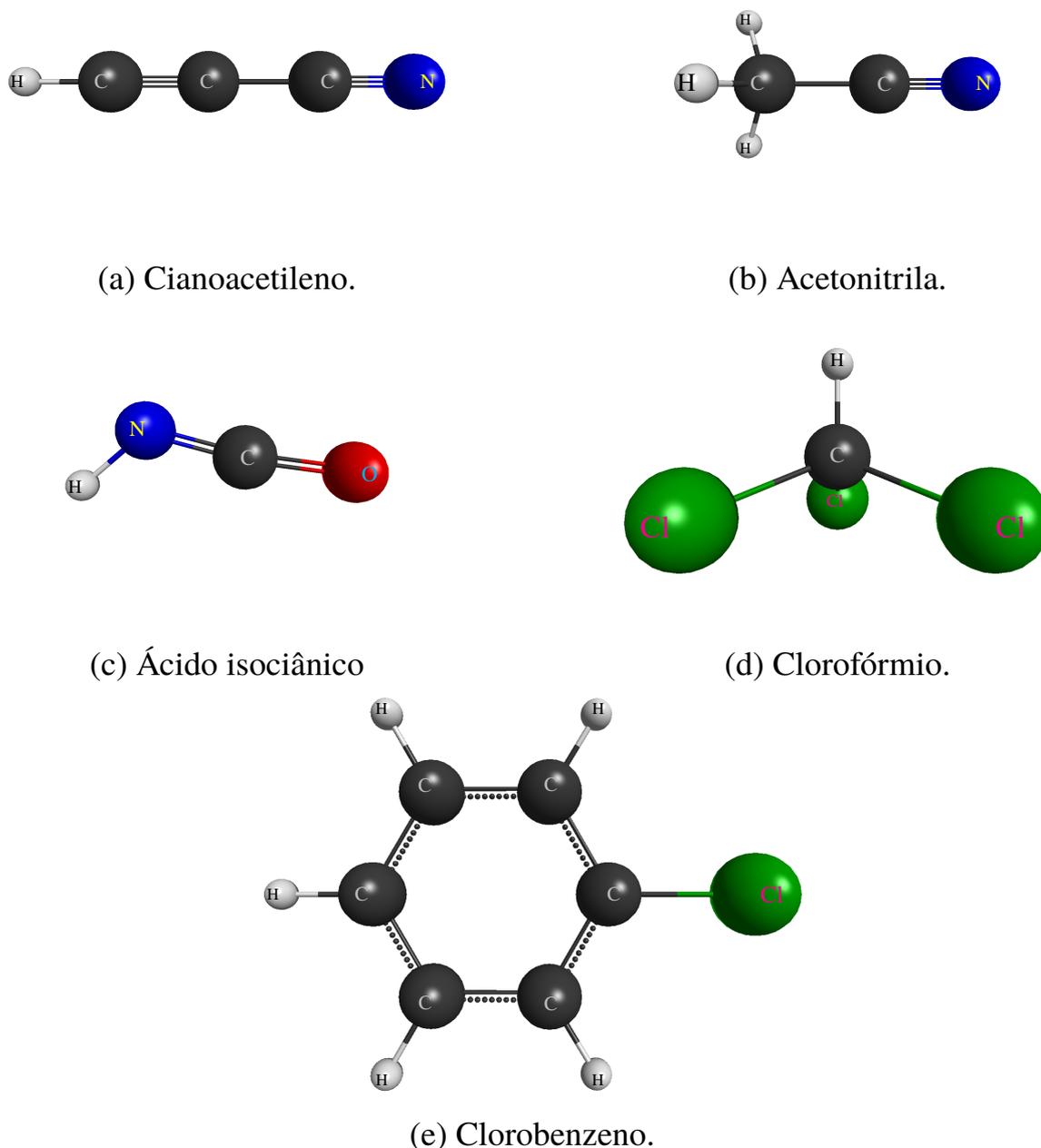


FIGURA 6.1 - Estruturas tridimensionais das moléculas estudadas neste trabalho. Fonte: geradas com o programa wxMacMolPlt.¹⁰⁶

ao $U_{ab}(\mathbf{r})$ foi realizada, no presente trabalho, com o SQFSM de Lee *et al.*,⁷⁶ uma versão melhorada do QFSM3 de Staszewska *et al.*⁷⁵ Ambos os modelos requerem as IE1s experimentais moleculares: 11,62 eV¹¹⁰ (cianoacetileno), 12,2 eV¹¹¹ (acetonitrila), 11,595 eV¹¹² (ácido isociânico), 11,37 eV¹¹³ (clorofórmio) e 9,08 eV¹¹⁴ (clorobenzeno). Uma maior descrição do cálculo dos potenciais de interação pode ser encontrada no anexo A.1. Em vista do dipolo das moléculas estudadas (veja

TABELA 6.2 - Propriedades moleculares resultantes dos cálculos de estrutura eletrônica.

Molécula	Energia total (u.a.)	Momento dipolo (D)	Componentes diagonais do tensor de polarizabilidade (u.a.)		
			α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}
Cianoacetileno	-168,61	4,17	23,538	23,538	66,808
Acetonitrila	-131,98	4,24	22,723	22,723	37,803
Ácido isociânico	-167,84	2,24	17,822	28,458	14,164
Clorofórmio	-1416,98	1,26	58,840 ^a	58,840 ^a	43,340 ^a
Clorobenzeno	-689,72	1,86	43,241	80,368	101,798

^a Referência 107.

a tabela 6.2), foi aplicada a técnica da complementação de Born (*Born-closure*), descrita na seção 3.2, exceto para a molécula de HNCO, para a qual, infelizmente, não foi possível. Os cálculos realizados nessa abordagem serão referidos como estático-troca-polarização-absorção completado com Born (SEPAB).

Uma vez que a expansão em termos de funções adaptadas à simetria precisa ser truncada em um número finito de ondas parciais, os grupos pontuais moleculares e parâmetros de truncamento empregados nos cálculos são apresentados na tabela 6.3. Também é possível ver o número máximo de iterações atribuído

TABELA 6.3 - Alguns parâmetros usados nos cálculos com o ePS.

Molécula	Simetria	Número de ondas parciais ^{a,b}	Número de iterações	Programa
Cianoacetileno	$C_{\infty v}$	$l_{\max} = 40$	15	ePSE3
Acetonitrila	C_{3v}	$l_{\max} = 30$	15	ePSE3
Ácido isociânico	C_s	$l_{\max} = 30$	15	ePSE3
Clorofórmio	C_{3v}	$l_{\max} = 30$	10	ePSD
Clorobenzeno	C_{2v}	$l_{\max} = 40$	10	ePSD

^a Número de ondas parciais em $U_1(\mathbf{r})$: $2l_{\max}$.

^b Número de ondas parciais em T_{fi} : $l_{\max} = 20$ para E_0 abaixo de 50 eV e $l_{\max} = 30$ a partir de 50 eV.

e o pacote computacional aplicado.

No tocante ao IAM, os potenciais modelos de Salvat *et al.*¹¹⁵ e Furness

e McCarthy foram utilizados para a descrição dos potenciais estático e de troca, respectivamente.¹¹⁶ A contribuição devido à correlação-polarização advém do modelo de Perdew e Zunger.¹⁰⁹ Foi utilizado o QFSM3 de Staszewska al.⁷⁵ na construção do potencial de absorção. Ademais, as polarizabilidades estáticas, energias de excitação média e IE1s atômicas, bem como as geometrias moleculares foram retiradas da literatura.^{101-105,117}

6.2 - Detalhes Experimentais

Além do HC₃N, outras duas amostras moleculares, o CHCl₃ e o C₆H₅Cl, foram medidas experimentalmente e tiveram diversas seções de choque determinadas. Em ambos espectrômetros utilizados no presente trabalho, a fase gasosa dessas duas moléculas foi obtida a partir de uma alíquota da fase líquida ($\geq 98\%$ de pureza), obtidas comercialmente, inserida em um pequeno frasco, o qual foi ligado a um sistema de manuseio de gás.⁸⁸ Vários ciclos de congelamento-bombeio-descongelamento foram executados a fim de se eliminar o ar atmosférico e outros contaminantes voláteis. A presença de contaminação foi periodicamente averiguada com uso de um espectrômetro de massa do tipo quadrupolo, acoplado à câmara de medidas, e constatada em ser desprezível. As pressões no reservatório de gás, isto é, as pressões medidas com o emprego do Baratron para as amostras e os gases de referência foram mantidas abaixo de 0,2 e 0,5 Torr, respectivamente, de forma a garantir a aplicação da equação (5.6). Na tabela 6.4 são listados os gases de referência utilizados.

Visto que o HC₃N não foi obtido comercialmente, o espectrômetro de massa utilizado para monitorar as impurezas foi empregado na verificação da qualidade da amostra produzida. O resultado pode ser verificado na figura 6.2, onde compara-se com resultados já existentes na literatura.¹²¹ O pico máximo se encontra $m/z = 51$, o que é bem reproduzido pelo presente espectro. Ressalta-se que o quadrupolo utilizado neste trabalho está descalibrado para razões massa/carga de maior ordem, tornando o pico em m/z igual a 51, na verdade, menor em magnitude do que de fato é. Por conta disso, não há dúvidas que a qualidade da amostra de HC₃N está bastante adequada para a realização das medidas de seções de choque, em detrimento das impurezas averiguadas no presente espectro.

Outrossim, os erros associados às medidas de DCSs são de 17% para

TABELA 6.4 - Gases-padrão utilizados na normalização em escala absoluta das medições de distribuição angular dos elétrons espalhados elasticamente por algumas moléculas em estudo.

Molécula em estudo	Gás-padrão	Energia incidente (eV)
Clorofórmio	N ₂ ^a	20 e 30
	Ar ^b	50 e 800
	Ar ^c	100–500
Clorobenzeno	N ₂ ^a	20–50
	Ar ^b	100, 200, 500 e 800
	Ar ^c	150, 300 e 400
Cianoacetileno	N ₂ ^a	20

^a Referência 118. ^b Referência 119.

^c Referência 120.

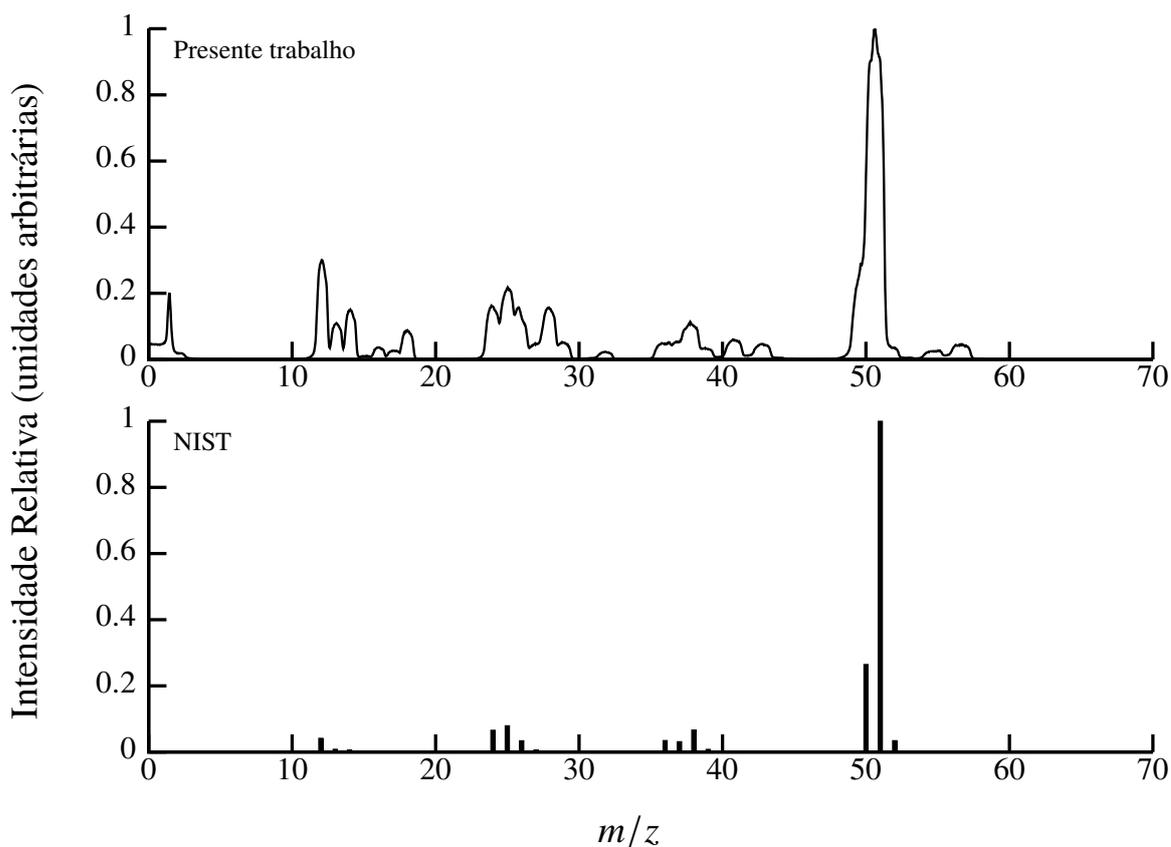


FIGURA 6.2 - Espectro de massa experimental da molécula de cianoacetileno. O presente foi obtido no modo corrente e o do NIST está no modo centroide.

as energias de 20, 30 e 800 eV, 21% para 50 eV e 11% para as outras energias, nos casos do CHCl_3 e $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$. As ICSs e MTCSs têm erros típicos da ordem aproximadamente 15% para o clorobenzeno. Para molécula de clorofórmio, as ICSs não foram obtidas, somente MTCSs, com erros de 20%. Apenas as DCSs foram medidas para o HC_3N : à energia incidente de 20 eV e com erro de 22%.

6.3 - Seções de Choque das Moléculas Não Cloradas

6.3.1 - Cianoacetileno

O grupo das cianopoliinas [HC_xN ($x = 3, 5, 7, \dots$)] é formado por moléculas cujo cianoacetileno, o membro mais simples, foi encontrado não só em nuvens moleculares interestelares,^{28,29} mas também na atmosfera de Titã,¹²² o maior satélite natural do planeta Saturno.

Dos estudos acerca de colisões de elétrons com o cianoacetileno, os pioneiros foram os de Dibeler *et al.*,¹²³ Büchler e Vogt¹²⁴ e Harland,¹²⁵ os quais mediram potenciais de aparecimento e entalpias para diversos fragmentos iônicos por espectrometria de massa. Posteriormente, Giomere e Field¹²⁶ realizaram experimentos de DEA e Ranković *et al.*¹²⁷ reportaram um trabalho experimental averiguando estados ressonantes do HC_3N em termos de espectroscopia por perda de energia de elétrons. No âmbito da teoria, Sommerfeld e Knecht¹²⁸ investigaram propriedades da captura eletrônica com a abordagem do potencial de absorção complexo, e Chourou e Orel¹²⁹ estudaram a DEA por intermédio de uma aproximação que consiste na propagação dependente do tempo de pacotes de onda. Sebastianelli e Gianturco,¹³⁰ utilizando uma aproximação baseada na SCE, calcularam ICSs elásticas e sondaram o efeito do aumento da separação interatômica em eventos de captura eletrônica. Kaur *et al.*,¹³¹ realizaram cálculos de DCSs, ICSs e MTCSs elásticas usando matriz \mathbb{R} (RMat), e de seções de choque de ionização total (TICSs) num amálgama entre o formalismo potencial óptico complexo esférico multicêntrico (MSCOP) e o método da contribuição da ionização potencial complexo de espalhamento (CSPic). Gilmore e Field¹²⁶ ainda calcularam TICSs na aproximação do encontro binário (BEB). Recentemente, Ellis-Gibblings *et al.*¹³² reportaram um estudo teórico-experimental da ionização por impacto de elétrons.

Na figura 6.3 são apresentadas as SEPAB-ePSE3-DCSs elásticas para energias de impacto entre 2 e 15 eV. Os resultados são comparados aos cálculos

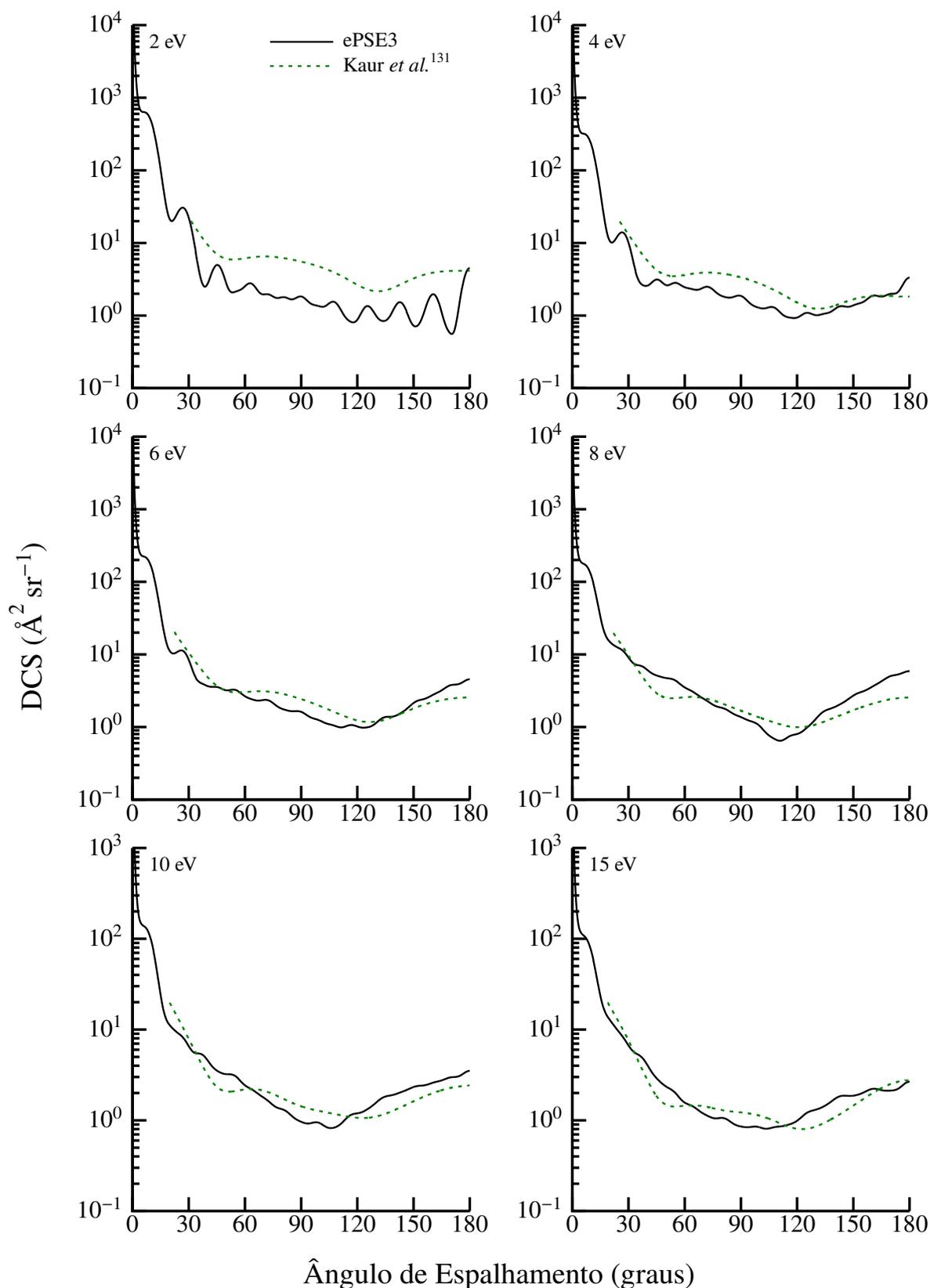


FIGURA 6.3 - DCSs elásticas para colisões e^- - HC_3N na faixa de 2 a 15 eV.

da RMat, em nível estático-troca-polarização completado com Born (SEPB), de Kaur *et al.*¹³¹ Não há conjuntos experimentais de DCSs disponíveis para essa faixa

energética. As oscilações aparentes são decorrentes da necessidade de inclusão mais ondas parciais à expansão. Esse acréscimo, porém, acarreta num aumento considerável na demanda por recursos computacionais, principalmente em alvos de baixas simetrias (*e.g.*, C_1 , C_2 , C_s). Uma maneira de contornar essa dificuldade seria dividir a tarefa computacional em quantidades maiores de núcleos de processamento (ou máquinas) diferentes. Contudo, a quantidade máxima disponível de núcleos para os presentes cálculos foi de 4. A RMat, uma poderosa metodologia para se determinar seções de choque em baixas energias de impacto, por outro lado, não apresenta tais características de natureza não física. Em detrimento das oscilações, os presentes cálculos se mostram promissores ao reproduzir, de uma maneira geral, a forma e magnitude das DCSs de Kaut *et al.*¹³¹

Até a pandemia da COVID-19, DCSs elásticas experimentais para uma ampla faixa angular foram presentemente obtidas apenas em 20 eV. Esses dados estão dispostos na figura 6.4, juntamente com os presentes cálculos teóricos. A forma do conjunto de dados experimentos é bem reproduzida pelo ePSE3.

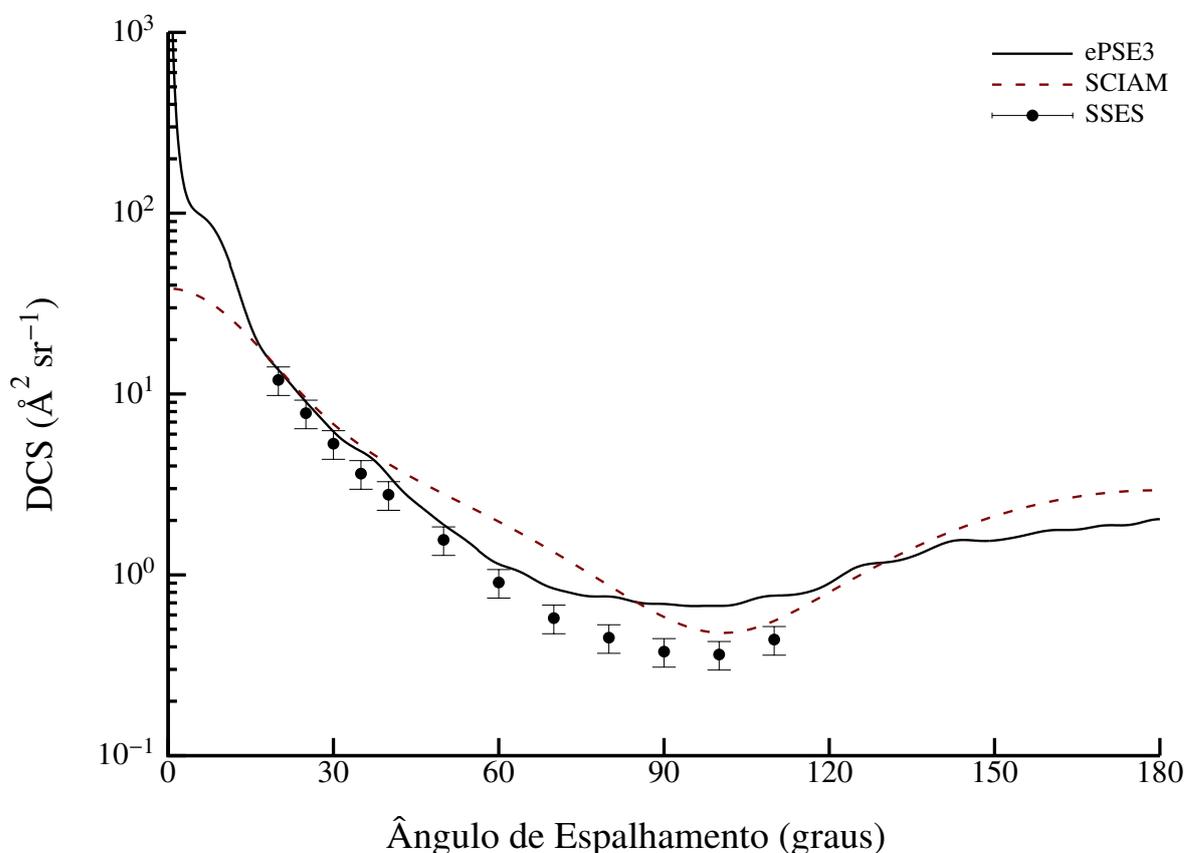


FIGURA 6.4 - O mesmo que a figura 6.3, mas a 20 eV.

Porém acima de 60° resultados teóricos distanciam-se a magnitudes maiores.

Essa discrepância pode ter duas origens: (1) o potencial de absorção gerado pelo SQFSM é fraco para energias incidentes não muito distantes da IE1 molecular, ou seja, está subestimando a profundidade do potencial, levando a uma descrição inadequada dos efeitos dos canais de excitação sobre o espalhamento elástico;³⁶ (2) a quantidade de dados experimentais é insuficiente para validar a acurácia do fator de normalização. As SEPA-SCIAM-DCSs, em contrapartida, apenas coincidem com os resultados experimentais nas regiões de ângulos pequenos e grandes. Adicionalmente, pelo fato de não haver correção dipolar, as magnitudes são significativamente menores em relação aos valores das SEPAB-ePSE3-DCSs à medida que $\theta \rightarrow 0$.

DCSs elásticas também foram calculadas para E_0 de 100–500 eV (vide figura 6.5) com o ePSE3 e SCIAM. Novamente, não há dados experimentais disponíveis na faixa de energia em questão. Devido à natureza multicêntrica do potencial de interação no SCIAM, essa metodologia representa bem a dinâmica de colisão e⁻-molécula em energias de impacto a partir de 100 eV, faixa energética na qual o elétron penetra mais profundamente o alvo, produzindo resultados acurados e tornando-o um bom modelo para comparação. Assim sendo, observa-se uma ótima concordância tanto em forma quanto em magnitude entre ambos conjuntos de resultados teóricos, indicando o ePSE3 está eficientemente computando os efeitos de absorção.

A figura 6.6 ilustra as ICSs e MTCSs elásticas em uma ampla faixa de E_0 (0,1–1000 eV). Inclusive, estão os resultados teóricos de Kaur *et al.*¹³¹ É possível notar dois máximos nas curvas das SEPAB-ePSE3-ICSs (um em $E_0 \approx 0,625$ eV, outro em $E_0 \approx 7,4$ eV), os quais são atribuídos a estruturas de ressonância associadas a processos de captura eletrônica²⁴ que decaem no canal elástico. Uma explicação mais significativa está desenvolvida na seção 6.3.4. Kaur *et al.*¹³¹ também reportaram essas estruturas, todavia deslocadas em energia, devido às abordagens distintas ao se tratar os efeitos de correlação eletrônica. Ademais, a aplicação da complementação de Born aumenta significativamente as ICSs, mais afetadas pelo espalhamento em ângulos pequenos, podendo, muitas vezes, mascarar as ressonâncias em energias mais baixas, como se vê resultados de Kaur *et al.*¹³¹ As SEPAB-ePSE3-ICSs subestimam sistematicamente SEPAB-RMat-ICSs de Kaur *et al.*¹³¹ em todas as energias. O mesmo ocorre com as ICSs do SCIAM. Por outro lado, os resultados do ePSE3 exibem boa concordância geral em relação

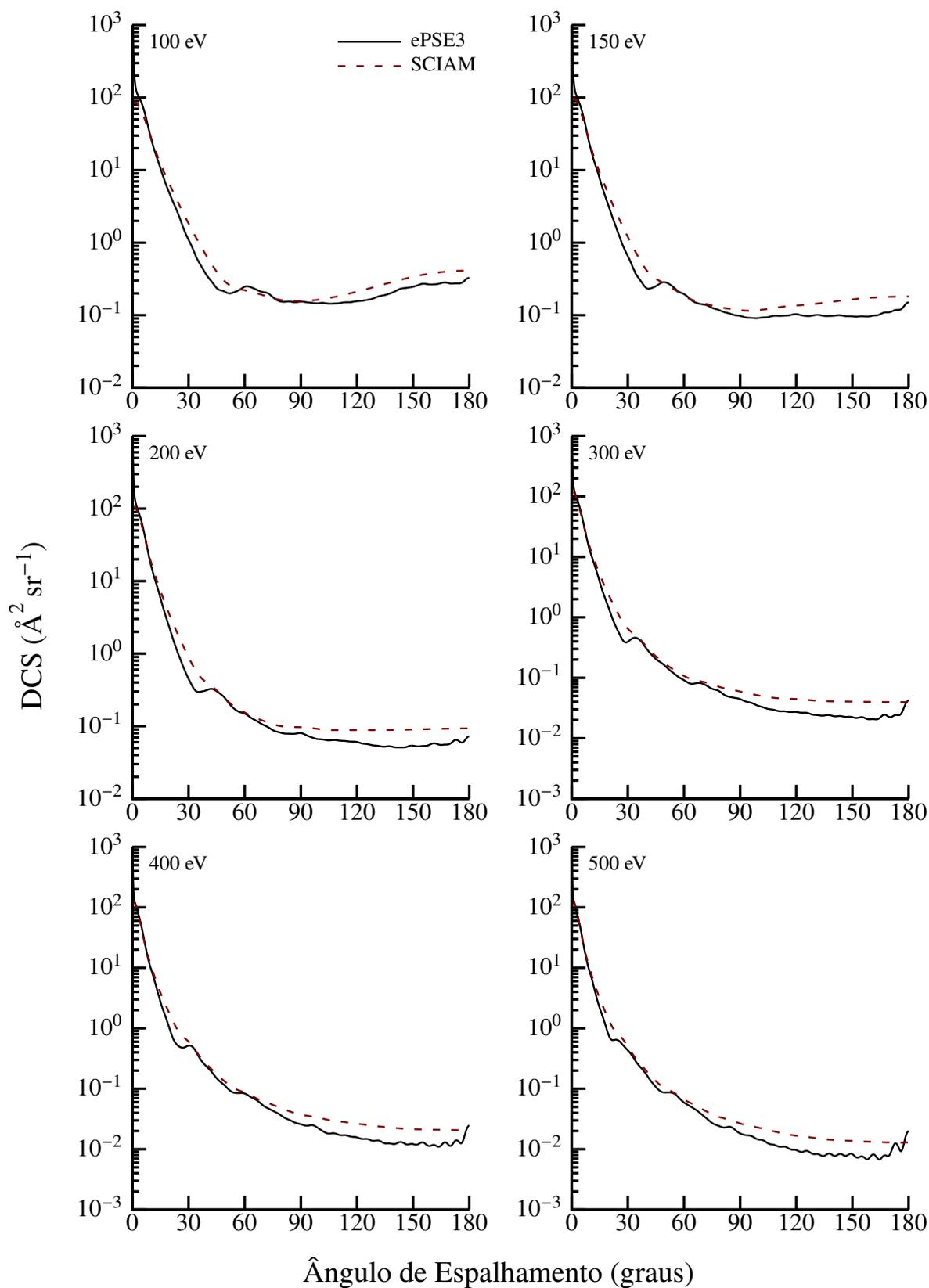


FIGURA 6.5 - O mesmo que a figura 6.3, mas de 100 a 500 eV

aos resultados do SCIAM.

As SEPAB-ePSE3-MTCSs ostentam as mesmas ressonâncias (0,625 eV

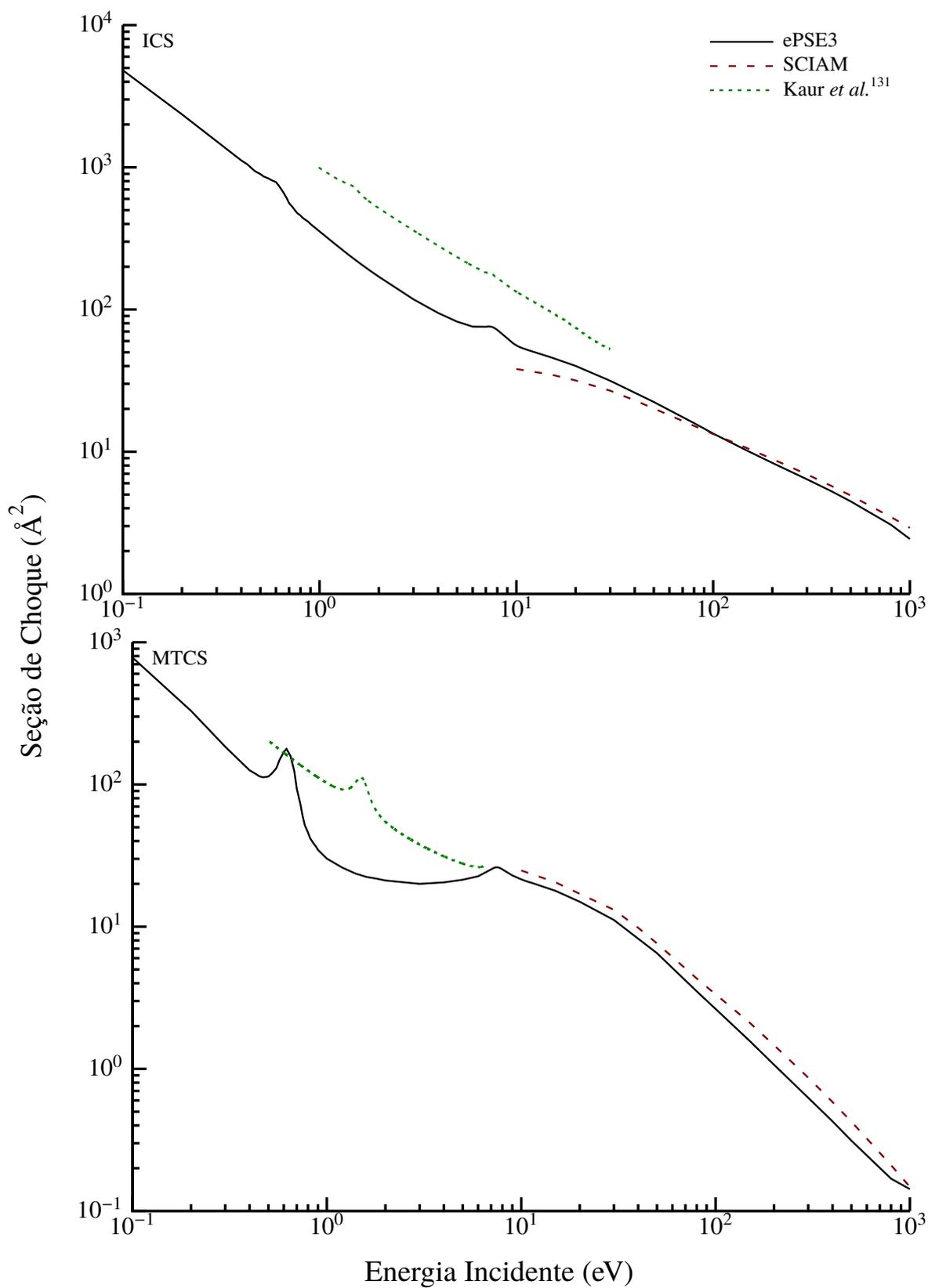


FIGURA 6.6 - ICSs e MTCSs elásticas para colisões e^- - HC_3N na faixa de 0,1 a 1000 eV.

e 7,4 eV), porém mais pronunciadas, em virtude do fator $[1 - \cos(\theta)]$, o qual as torna pouco influenciadas pelo espalhamento em ângulos pequenos. Ainda assim, elas subestimam sistematicamente SEPAB-RMat-MTCSs de Kaur *et al.*¹³¹ Apenas a ressonância em 1,51 eV é observada nos resultados de Kaur *et al.*¹³¹, resultado da menor faixa de E_0 coberta pelos cálculos. Acidentalmente, a consonância entre as SEPAB-ePSE3-MTCSs e SEPA-SCIAM-MTCSs é boa.

É possível tomar vantagem das ICSs ao separá-las em termos das diferentes simetrias que compõem do grupo pontual do alvo, como está ilustrado na figura 6.7. Além dos resultados teóricos de Kaur *et al.*¹³¹ (obtidos em nível SEP), também foram incluídas as SEP-SCE-ICSs de Sebastinelli e Gianturco.¹³⁰ Nota-se que a presente ressonância em torno $E_0 = 0,625$ eV está atribuída ao canal de espalhamento $^2\Pi$, ao passo que aquela apreciada em $E_0 \approx 7,4$ eV é resultado do canal $^2\Sigma + ^2\Pi$, sendo o último mais dominante. Não há quaisquer contribuições da simetria Δ para o surgimento das estruturas ressonantes. Os presentes resultados para a componente Σ estão em excelente acordo com os demais resultados disponíveis na literatura. Para a componente Π as presentes ICSs estão deslocadas para regiões de mais baixa energia em relação às demais por consequência de diferentes abordagens concernentes ao tratamento da correlação eletrônica. Outrossim, os presentes resultados para a componente Δ subestimam os demais conjuntos.

Também foram calculadas TACSs para o espalhamento de elétrons por cianoacetileno. Na figura 6.8, estão expostos os presentes resultados, juntamente com as CSPic-TICSs de Kaur *et al.*¹³¹ e as BEB-TICSs de Gilmore e Field¹²⁶ para fins de comparação. As presentes ePSE3-TACSs subestimam os CSPic-TICSs de Kaur *et al.*¹³¹ para E_0 de até 70 eV. Ao passo que as TACSs englobam todos os canais inelásticos abertos (excitações e ionizações) e as TICSs apenas descrevem os canais de ionização, esperava-se que as TACSs superestimassem as TICSs, pela contribuição das excitações nessa faixa de energias ser relevante às TACSs. Um comportamento muito similar é evidenciado nas BEB-TICSs de Gilmore e Field.¹²⁶ Isso pode indicar que o SQFSM ainda está fraco nessa região energética. Em contrapartida, Kaur *et al.*¹³¹ calcularam as TICS a partir de um fator $R(E_0) = \text{TICS}/\text{TACS}$ cujos valores variam de $0 \leq R(E_0) \leq 1$.¹³³⁻¹³⁵ Possivelmente, os valores atribuídos a esse fator estejam originando TICSs maiores do que de fato são. Em adição, os cálculos BEB necessitam das energias

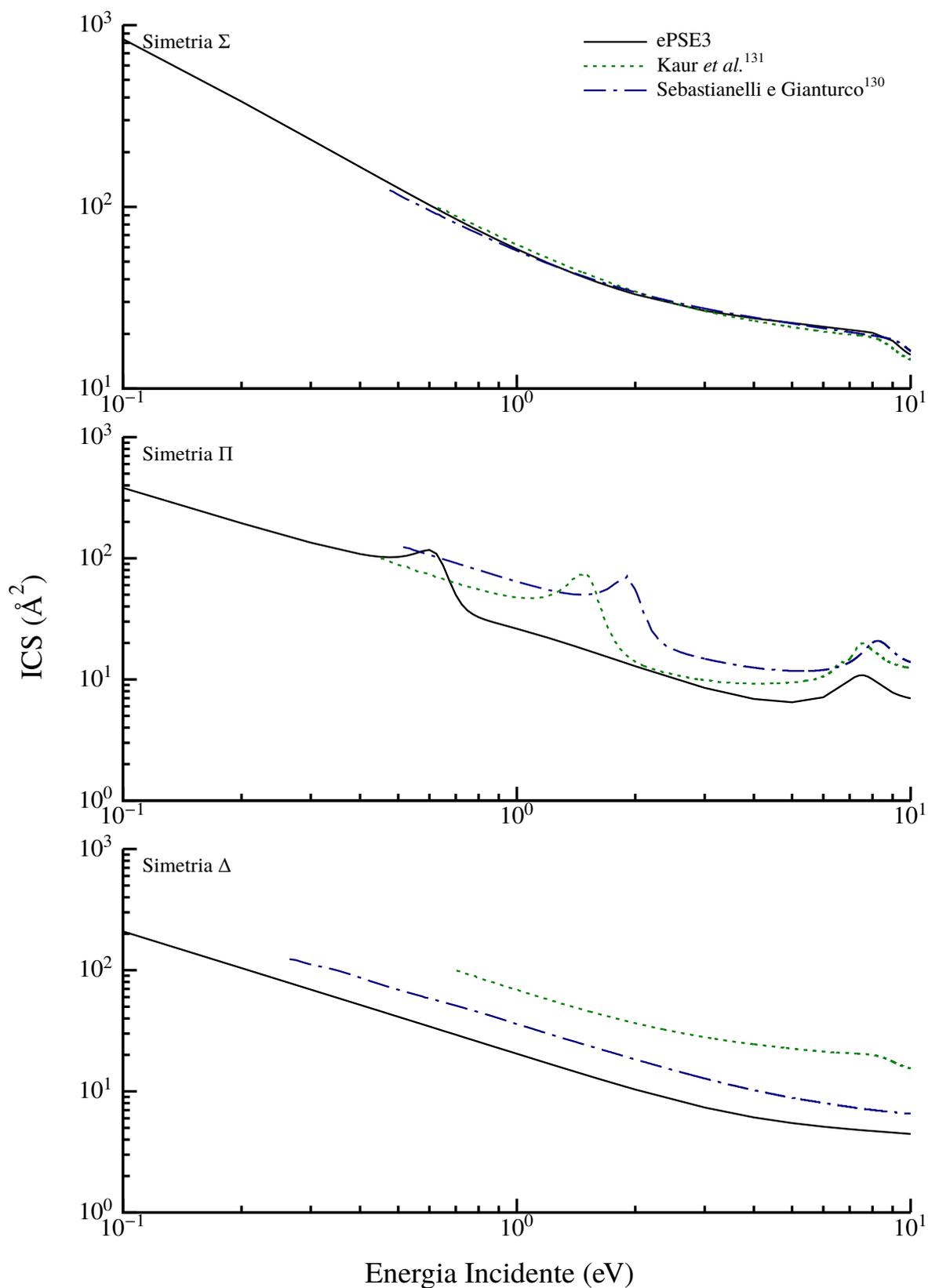


FIGURA 6.7 - ICSs parciais elásticas para colisões e^- -HC₃N na faixa de 0,1 a 10 eV.

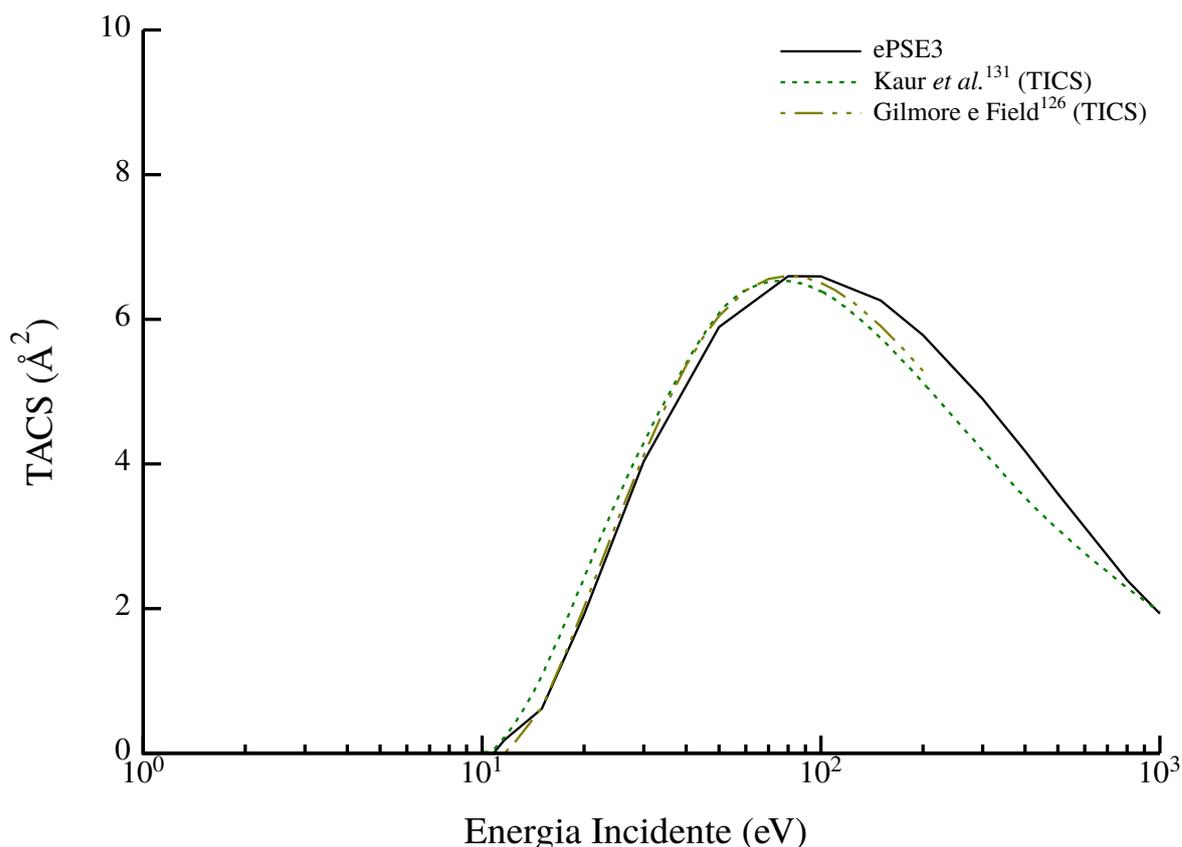


FIGURA 6.8 - TACSs para colisões e^- -HC₃N na faixa de 1 a 1000 eV.

orbitais e energias cinéticas médias por orbital. Uma vez que Gilmore e Field¹²⁶ computaram essas propriedades em nível HF/6-311++G(d,p) e HF/6-311G(d,p), respectivamente, isso pode ter gerado resultados equivocados de TICSs. Em torno da região de máximo, as curvas se cruzam e as TACSs passam a apresentar um melhor comportamento.

6.3.2 - Acetonitrila

Também chamada de cianeto de metila, é a nitrila orgânica mais simples. Amplamente usada como solvente em síntese química e em cromatografia líquida de alta eficiência, a acetonitrila foi identificada em nuvens moleculares interestelares por Solomon *et al.*^{30,136} e na atmosfera de Titã.¹³⁷

Investigações experimentais de colisões e^- -CH₃CN compreendem excitações vibracionais¹³⁸⁻¹⁴⁰ e DEA,^{141,142} juntamente com a determinação de DCSs, ICSs e MTCSs elásticas¹⁴³ e TICSs.^{144,145} Trabalhos teóricos, como os de Fujimoto *et al.*¹⁴⁶ e Maioli e Bettega,¹⁴⁷ encarregaram-se de calcular DCSs e ICSs para o espalhamento elástico de elétrons de baixas energias, os quais aplicaram, respec-

tivamente, RMat e multicanal de Schwinger implementado com pseudopotenciais (SMCPP). Ademais, Bart *et al.*,¹⁴⁴ utilizando o modelo BEB, e Kaur *et al.*,¹³³ numa combinação do MSCOP com o CSPic, reportaram TICs.

São apresentadas, na figura 6.9, as DCSs para colisões eletrônicas elásticas em E_0 de 0,7 a 15 eV. Simultaneamente, são mostrados os resultados teóricos do SMCPP de Maioli e Bettega¹⁴⁷ e da RMat de Fujimoto *et al.*,¹⁴⁶ ambos em nível SEPAB. Ademais, estão presentes os dados experimentais de Zawadzki e Khakoo.¹⁴³ Há uma excelente concordância quantitativa entre as presentes SEPAB-ePSE3-DCSs e os resultados experimentais. De uma maneira geral, os cálculos também consonam tanto em forma quanto em magnitude com as demais aproximações teóricas, de modo que, a despeito das oscilações de natureza não física, o ePSE3 é capaz de representar bem a dinâmica da colisão e^- -CH₃CN nessas energias de impacto.

Os gráficos da figura 6.10 mostram as DCSs elásticas em $E_0 = 100$ –500 eV calculadas usando o ePSE3 e SCIAM. Não há dados experimentais nesse faixa de energética. A consonância entre as DCSs de ambas abordagens teóricas salienta a efetividade da execução dos cálculos dos efeitos de absorção pelo ePSE3. Esse fato tem ainda mais impacto quando se atenta para os grupos pontuais distintos das moléculas até então apresentadas ($C_{\infty v}$ e C_{3v} , respectivamente).

Resultados das ICSs e MTCSs obtidos para energias de impacto entre 0,1 e 1000 eV são mostrados na figura 6.11. Estão incorporados nos gráficos os resultados teóricos de Maioli e Bettega¹⁴⁷ e Fujimoto *et al.*¹⁴⁶ e os dados provenientes dos experimentos de Zawadzki e Khakoo.¹⁴³ As SEPAB-ePSE3-ICSs estão sistematicamente superestimando todos os conjuntos de resultados já disponíveis. Não obstante, as SEPAB-ePSE3-ICSs mostram boa concordância com as SEPA-SCIAM-ICSs em energias acima de 100 eV. Embora a consonância entre as SEPAB-ePSE3-DCSs e as DCSs experimentais de Zawadzki e Khakoo.¹⁴³ seja notável, o mesmo não pode ser dito das ICSs, uma vez que os presentes resultados teóricos estão completados com Born. Por outro lado, há boa concordância entre as SEPA-SCIAM-ICSs e os dados experimentais. Em adição, Fujimoto *et al.*¹⁴⁶ reportaram duas estruturas ressonantes (2,38 e 6,28 eV, respectivamente) e foram corroborados, posteriormente, por Maioli e Bettega¹⁴⁷ (2,22 e 7 eV, respectivamente). Ainda que estejam deslocadas em energia por conta das metodologias distintas ao se computar os efeitos de correlação eletrônica, ambos os trabalhos

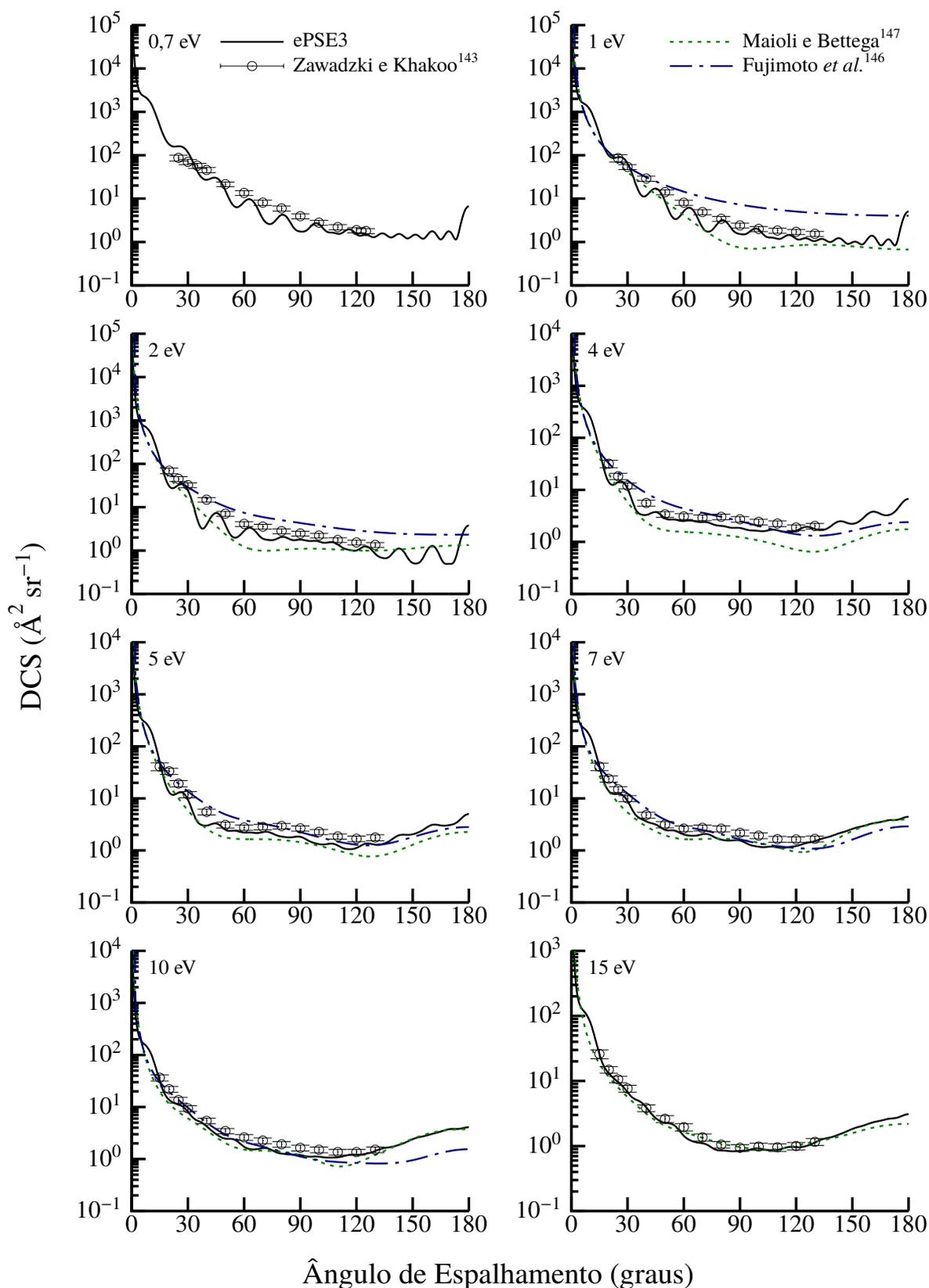


FIGURA 6.9 - DCSs elásticas para colisões e^- - CH_3CN na faixa de 0,7 a 15 eV.

atribuíram essas ressonâncias como sendo provenientes dos canais 2E e 2A_1 , respectivamente. As presentes SEPAB-ePSE3-ICSs reproduzem essas ressonâncias

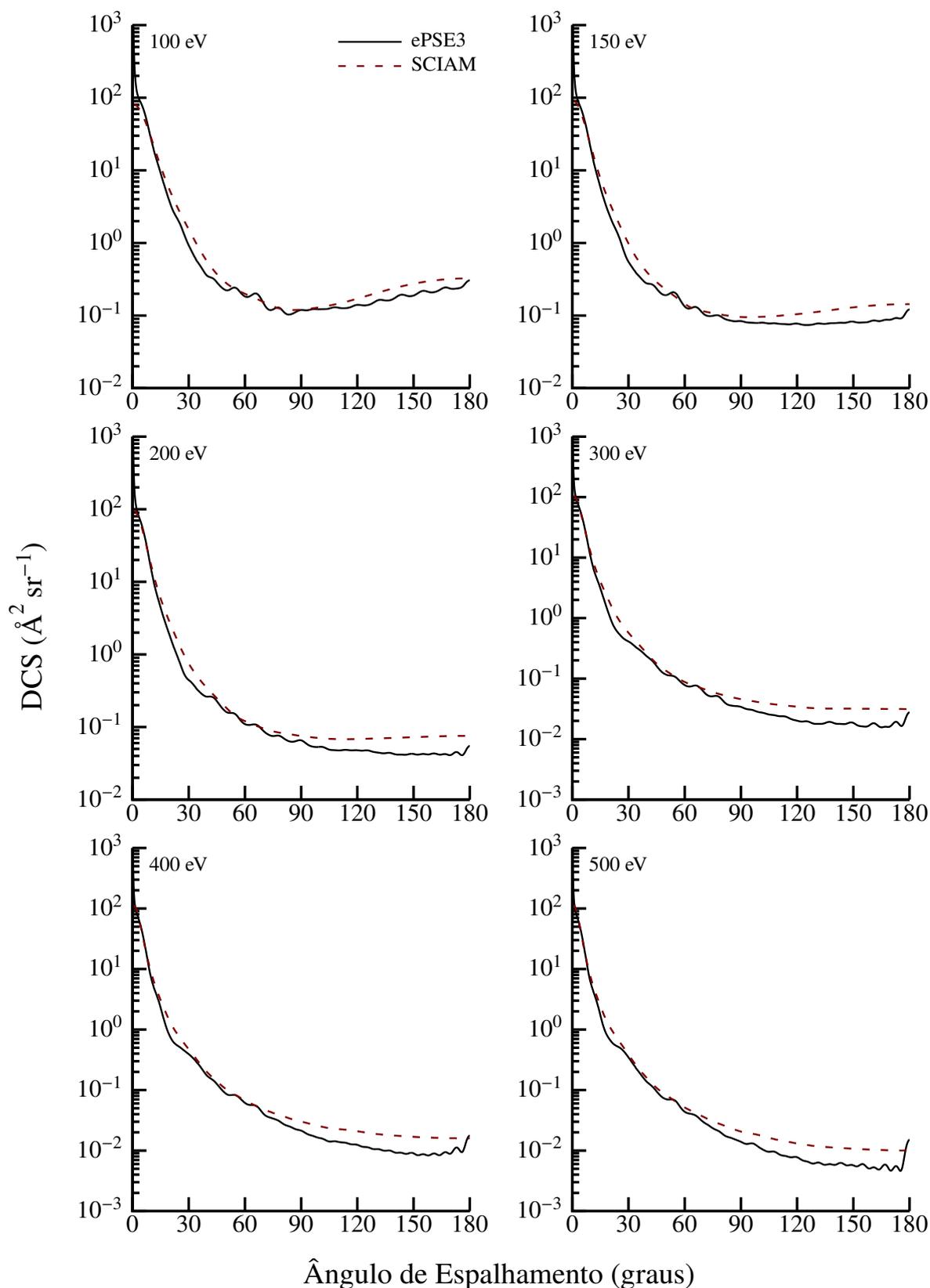


FIGURA 6.10 - O mesmo que a figura 6.9, mas de 100 a 500 eV

(3,4 e 7 eV, respectivamente), e, de acordo com as ICSs parciais, são advindas das mesmas componentes de simetria. Nota-se que as ressonâncias também são cons-

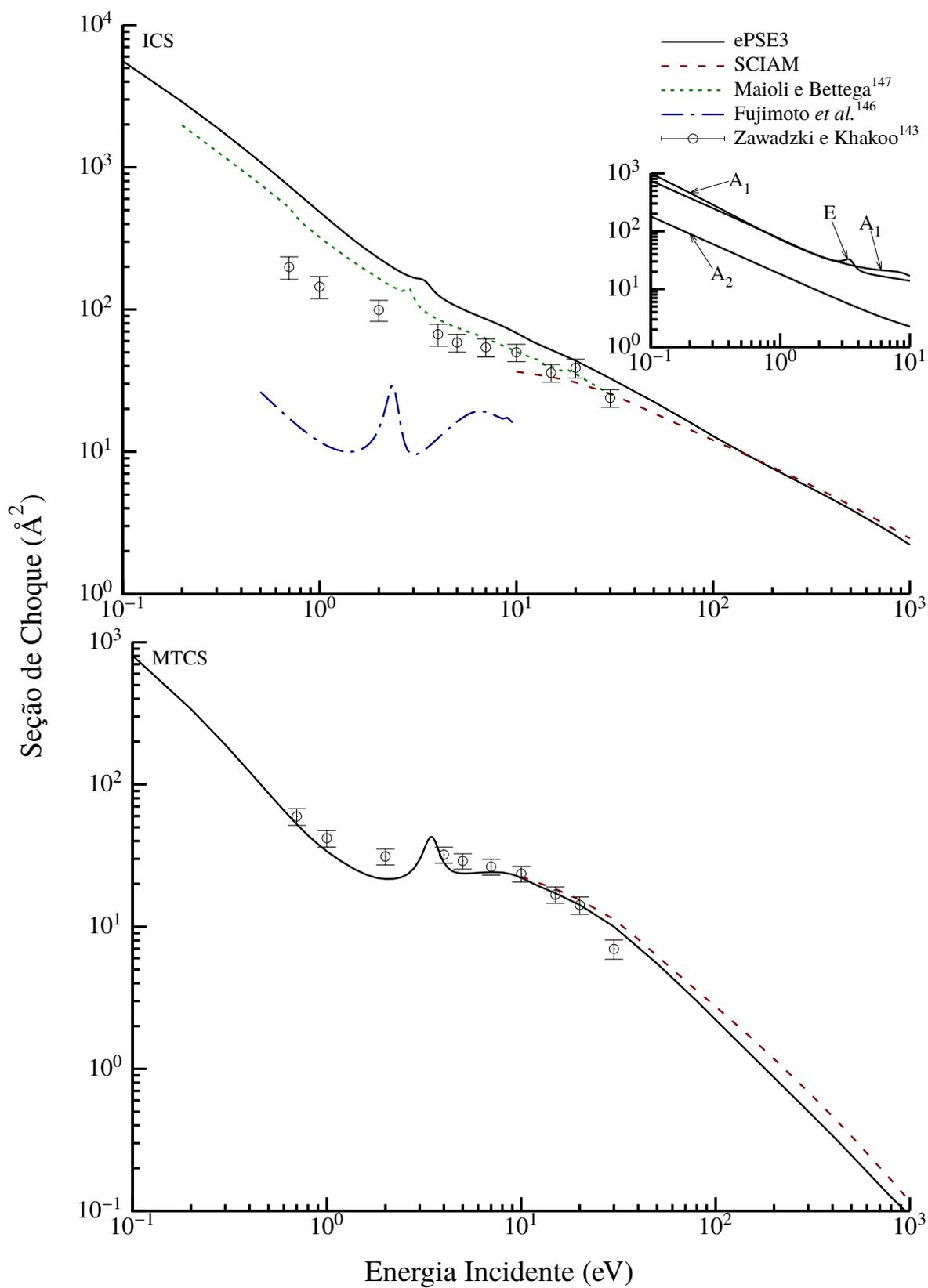


FIGURA 6.11 - ICSs e MTCSs elásticas para colisões e^- -CH₃CN na faixa de 0,1 a 1000 eV.

tatadas nas SEPAB-ePSE3-MTCSs, as quais estão em boa conformidade com as MTCSs experimentais de Zawadzki e Khakoo¹⁴³ e com as SEPA-SCIAM-MTCSs.

A figura 6.12 mostra as ePSE3-TACSs calculadas neste trabalho, as quais são comparadas às TICSs computadas por Kaur e Antony¹³³ e por Bart *et al.*¹⁴⁴ Ainda, estão inclusas TICSs medidas por Bart *et al.*¹⁴⁴ e, recentemente,

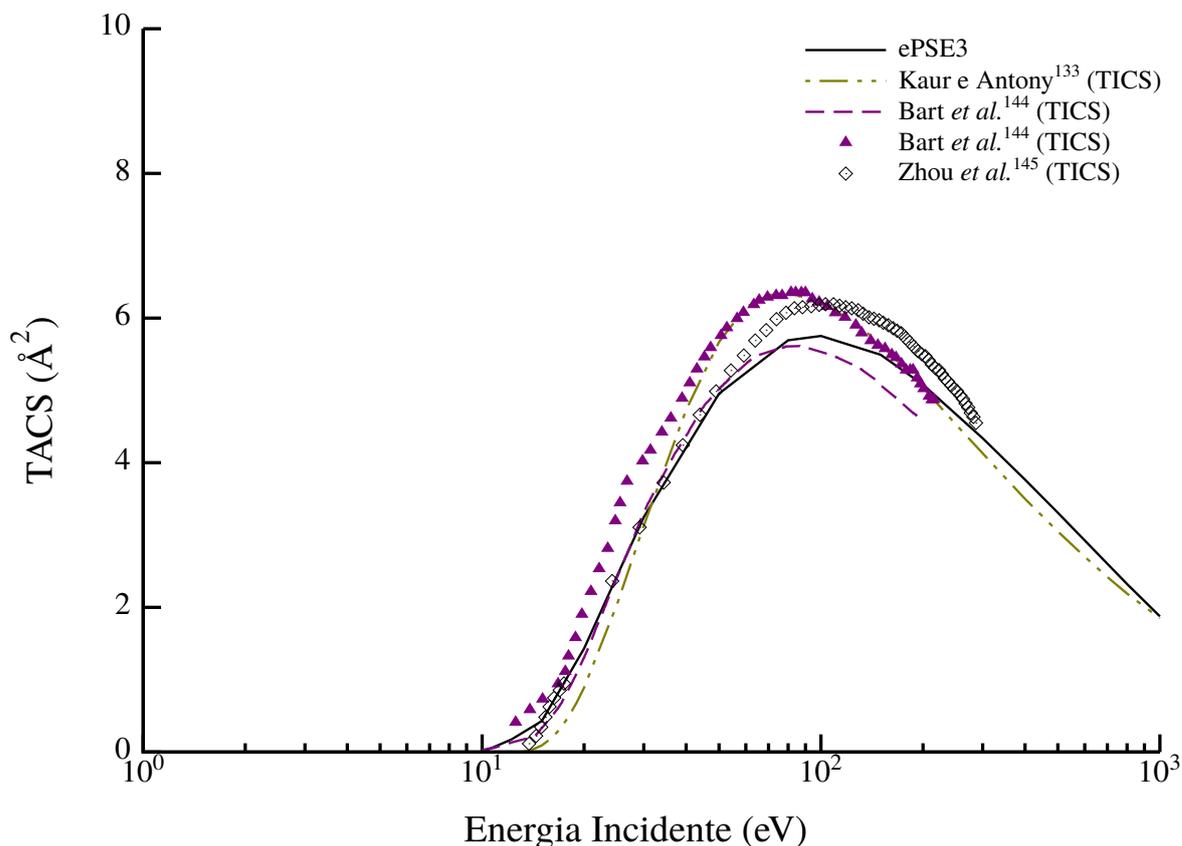


FIGURA 6.12 - TACSs para colisões e^- - CH_3CN na faixa de 1 a 1000 eV.

por Zhou *et al.*¹⁴⁵ As presentes TACSs encontram-se acima das TICSs de Kaur e Antony¹³³ até energias em torno de 30 eV, a partir da qual as curvas se cruzam, e ePSE3-TACSs passam a subestimar as CSPic-TICSs. Acima de 200 eV as curvas se cruzam novamente. O valor de $R(E_0)$ utilizado por Kaur e Antony¹³³ pode estar gerando TICSs substancialmente maiores. As BEB-TICSs de Bart *et al.*¹⁴⁴ apresentam um comportamento similar em relação às ePSE3-TACSs, entretanto os cruzamentos ocorrem por volta de 25 eV e 70 eV, nessa ordem, e a diferença é menos pronunciada. Não está especificado qual foi o nível de cálculo utilizado por Bart *et al.*¹⁴⁴ para a obtenção das energias orbitais e energias cinéticas médias por orbital, necessárias ao BEB. Por outro lado, comparando as presentes TACSs às TICSs experimentais de Bart *et al.*,¹⁴⁴ observa-se que as

TACSs subestimam as TICSs em aproximadamente todas energias do conjunto, ao passo que os experimentos de Zhou *et al.*¹⁴⁵ são subestimados em energias acima de 50 eV. Não está claro o porquê dessa discrepância.

6.3.3 - Ácido Isociânico

O ácido isociânico é um composto tautômero do ácido ciânico (HOCN). Está presente em nevoeiros contaminados por fumaça, no tabaco de cigarros e, também, em ambientes extraterrestres.^{31,148}

Os únicos trabalhos realizados acerca de impacto de elétrons com HNCO são os estudos de DEA de Zawadzki *et al.*,¹⁴⁹ os quais relataram um trabalho conjunto teórico-experimental, e, recentemente, os cálculos de ICSs e MTCSs elásticas, seções de choque de excitação e dissociação de Modak e Antony,¹⁵⁰ cuja realização foi alcançada com o método RMat.

Foram calculadas, neste trabalho, seções de choque para o espalhamento elástico de elétrons pela molécula de ácido isociânico na faixa de 0,1–1000 eV. Não existem dados experimentais dessas propriedades para a molécula em questão. Assim, a figura 6.13 apenas apresenta os resultados das presentes SEPA-ePSE3-DCSs e das SEPA-SCIAM-DCSs. Boa concordância é observada entre ambos conjuntos de DCSs, o que implica numa ótima funcionalidade do potencial de absorção implementado no ePSE3 também em alvos cujo grupo pontual é C_s .

Em face da escassez de dados experimentais, as presentes SEPA-ePSE3-ICSs/MTCSs elásticas são comparadas às SEPb-RMat-ICSs/MTCSs calculadas por Modak e Antony¹⁵⁰ e às presentes SEPA-SCIAM-ICSs/MTCSs (vide figura 6.14), todas para o espalhamento elástico e^- -HNCO. As SEPA-ePSE3-ICSs revelam três ressonâncias em aproximadamente 2,9, 4,3 e 14 eV, respectivamente. Modak e Antony¹⁵⁰ também reportaram as primeiras duas estruturas, mas deslocadas para 2 e 3,54 eV, respectivamente, em virtude das diferentes abordagens concernentes à descrição da correlação eletrônica. As SEPA-ePSE3-ICSs subestimam SEPb-RMat-ICSs em toda a faixa energética. Em contra partida a concordância entre os resultados gerados pelo ePSE3 e SCIAM é excelente. É evidenciado também nas SEPA-ePSE3-MTCSs as três ressonâncias reportadas neste trabalho para o HNCO. Semelhantemente, Modak e Antony¹⁵⁰ também reportaram tais ressonâncias. Os presentes SEPA-ePSE3-MTCSs ainda subestimam

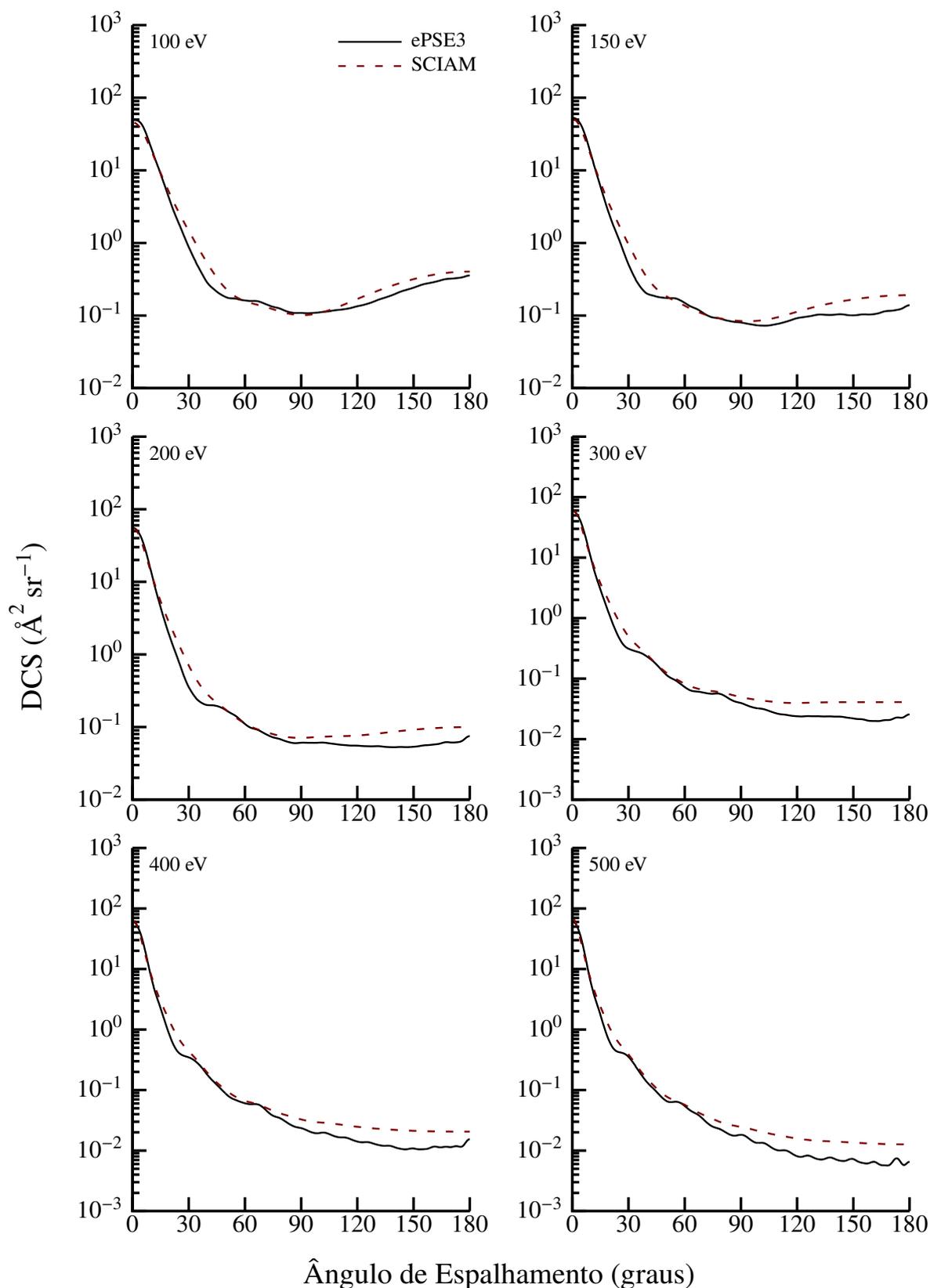


FIGURA 6.13 - DCSs elásticas para colisões e^- -HNCO na faixa de 100 a 500 eV.

SEPB-RMat-MTCSs para todas as energias compreendidas pelas respectivas metodologias teóricas, mas a concordância como as SEPA-SCIAM-MTCSs é melhor.

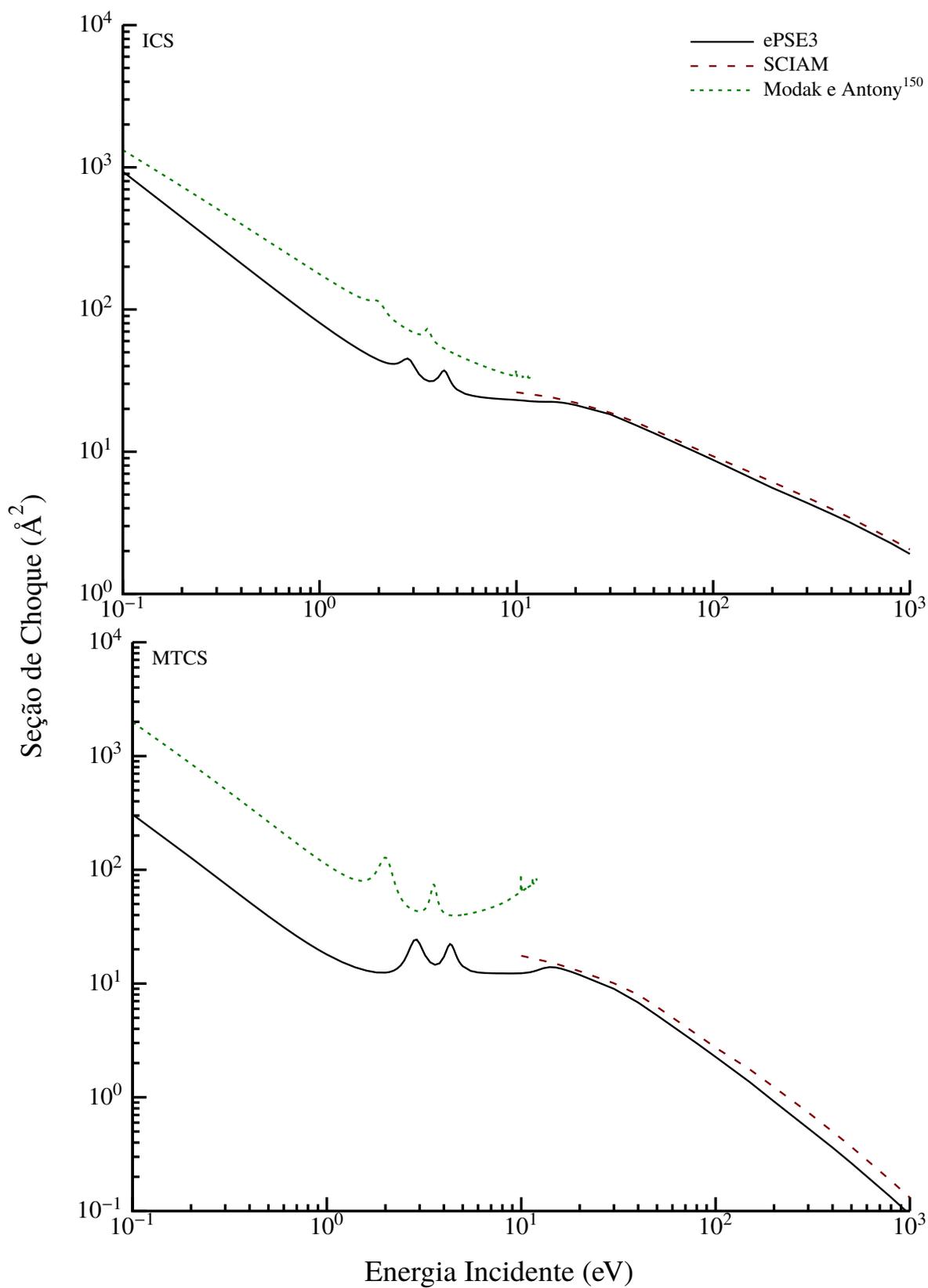


FIGURA 6.14 - ICSs e MTCSs elásticas para colisões e^- -HNCO na faixa de 0,1 a 1000 eV.

A figura 6.15 ilustra as ICSs parciais elásticas obtidas via ePSE3, as quais são comparadas aos resultados de Modak e Antony.¹⁵⁰ Fica evidente,

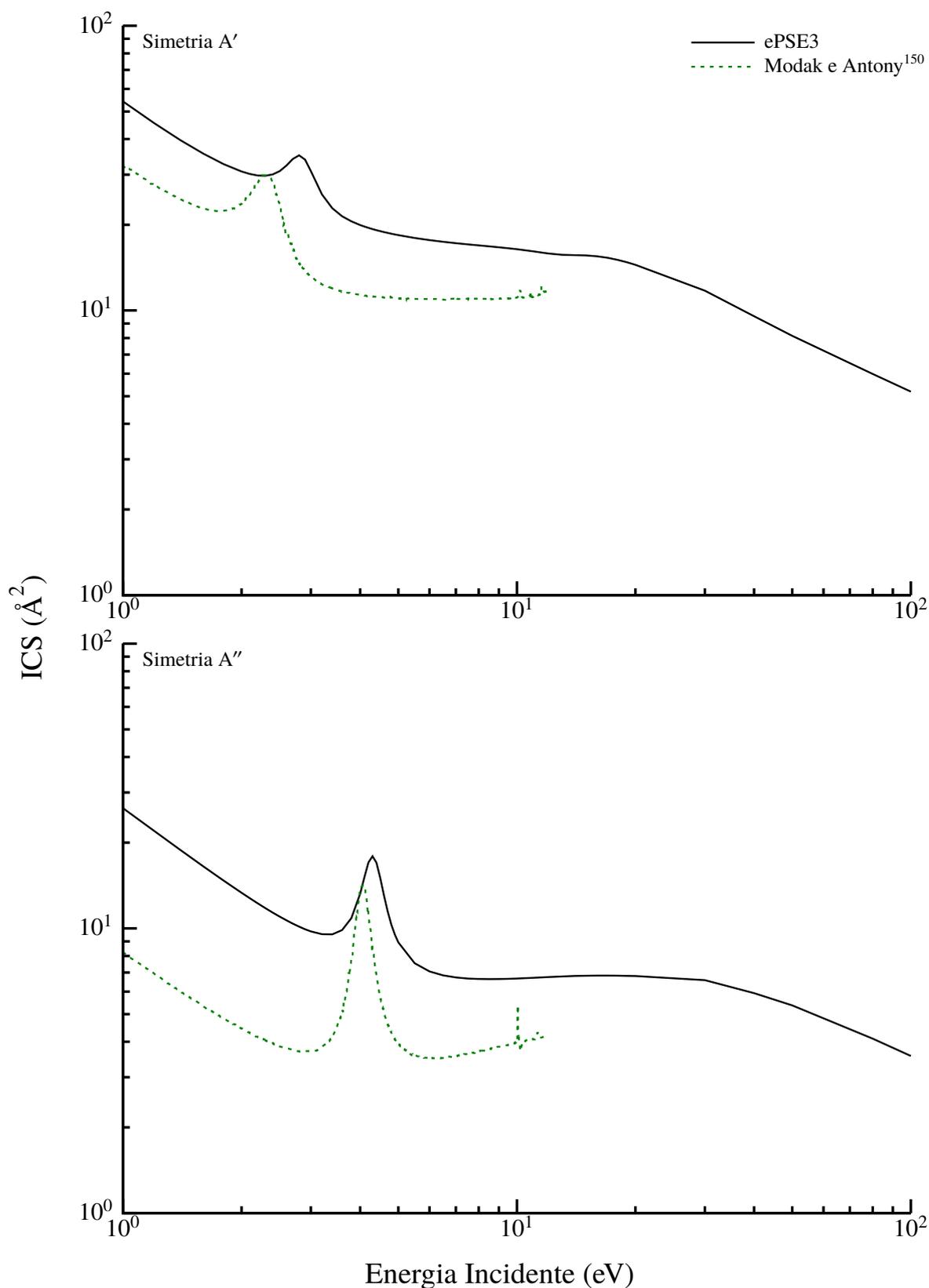


FIGURA 6.15 - ICSs parciais elásticas para colisões e^- -HNCO na faixa de 1 a 100 eV.

ao analisar as curvas, que a ressonância mostrada em torno de $E_0 = 2,9$ eV é proveniente do canal de espalhamento $^2A'$, ao passo que aquela observada por volta de $E_0 = 4,3$ eV advém do canal $^2A''$. Isso é, ainda, ratificado por Modak e Antony.¹⁵⁰ Adicionalmente, a ressonância em 14 eV é composta por uma superposição de estados ressonantes em ambas as simetrias, isto é, $^2A' + ^2A''$.

Na figura 6.16, são comparadas as ePSE3-TACSs às presentes BEB-TICSs. As presentes TACSs apresentam um comportamento esperado em relação

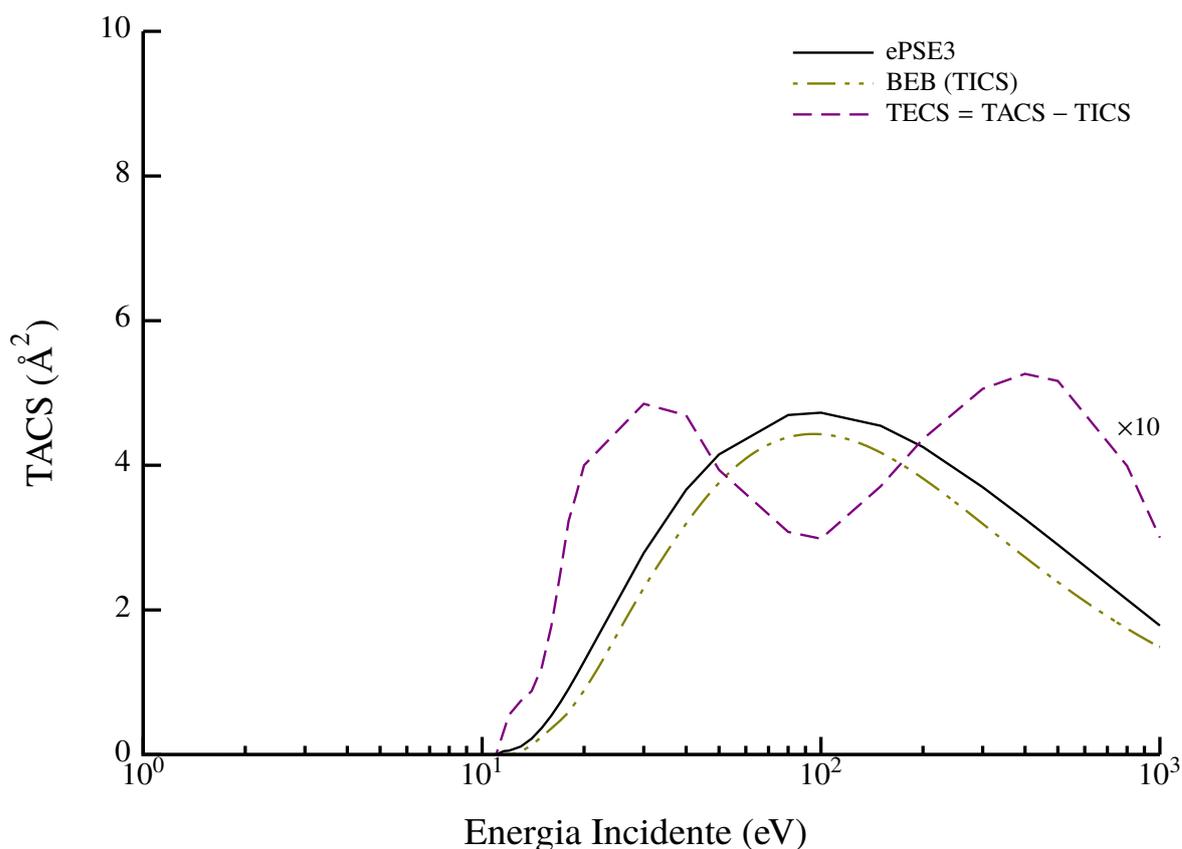


FIGURA 6.16 - TACSs para colisões e^- -HNCO na faixa de 1 a 1000 eV.

às TICSs para todas as energias cobertas pelos cálculos. Esse comportamento está de acordo com a teoria de Born-Bethe, na qual as ionizações não podem dominar o espalhamento inelástico em detrimento das excitações, pois as dependências de ambas em energias altas é muito similar [$\propto \ln(E_0)/E_0$].¹⁵¹ Cálculos realizados por Blanco *et al.*¹⁵² apontaram, mesmo para $E_0 > 500$ eV, que a razão média entre TICSs e TACSs foi de $0,62 \pm 0,01$ para colisões e^- -tungstênio (W), ou seja, ainda há contribuição das excitações. Ao subtrair as TACSs das TICSs, gera-se as TECSs, também mostrada na figura 6.16 (os valores foram multiplicados por um fator de 10 para aprimorar a visualização), as quais apresentam dois máximos

(30 e 400 eV, respectivamente), indicando que os cálculos do BEB, por terem sido realizados a partir das energias orbitais moleculares obtidas em nível HF/cc-pVTZ, podem não estar representando devidamente os canais de ionização.

6.3.4 - Estudo das Ressonâncias

Quando um elétron interage com um átomo ou molécula, ele pode ser temporariamente capturado por um orbital vazio, formando um estado iônico metaestável. Um dos possíveis mecanismos de captura está relacionado à forma do potencial do alvo, cuja frequência natural de oscilação de um dado nível está relacionada à função de onda específica. O elétron, representado por uma onda plana, também possui uma frequência de oscilação. Uma vez que a frequência de oscilação da onda esteja em fase com a função de onda em um determinado estado ligado, formar-se-á um estado ressonante cuja energia é dada em termos do negativo da afinidade eletrônica, também chamado energia de captura (AE), do nível em questão, no caso, um orbital atômico/molecular. Isso é resultado de uma combinação do potencial do alvo neutro com a barreira centrífuga, $l(l + 1)/r^2$: uma parcela do potencial efetivo, $U_{\text{eff}}(r) = U(r) + l(l + 1)/r^2$, da equação de Schrödinger para as componentes da expansão em ondas parciais [vide equação (3.30)]. A figura 6.17 mostra o comportamento de $U_{\text{eff}}(r)$ para um poço de potencial quadrado finito (rudimentarmente representando um orbital). A barreira centrífuga, repulsiva, aumenta à medida que l torna-se maior, o que diminui a contribuição do potencial espalhador. Assim sendo:

- Quando $l = 0$, a onda apenas “enxerga” o poço;
- Quando $l > 0$, a partícula “vê” o potencial efetivo e:
 - Caso $E_0 = E'_0$, é diretamente espalhada;
 - Caso $E_0 = E''_0$, pode tunelar, ser momentaneamente aprisionada pelo alvo e, depois de um determinado tempo, espalhada.

Ressonâncias originadas a partir desse mecanismo são conhecidas como ressonâncias de forma. Como a probabilidade de se encontrar a partícula dentro do potencial é alta, isso é evidenciado pelo aumento da seção de choque em torno da energia de captura.

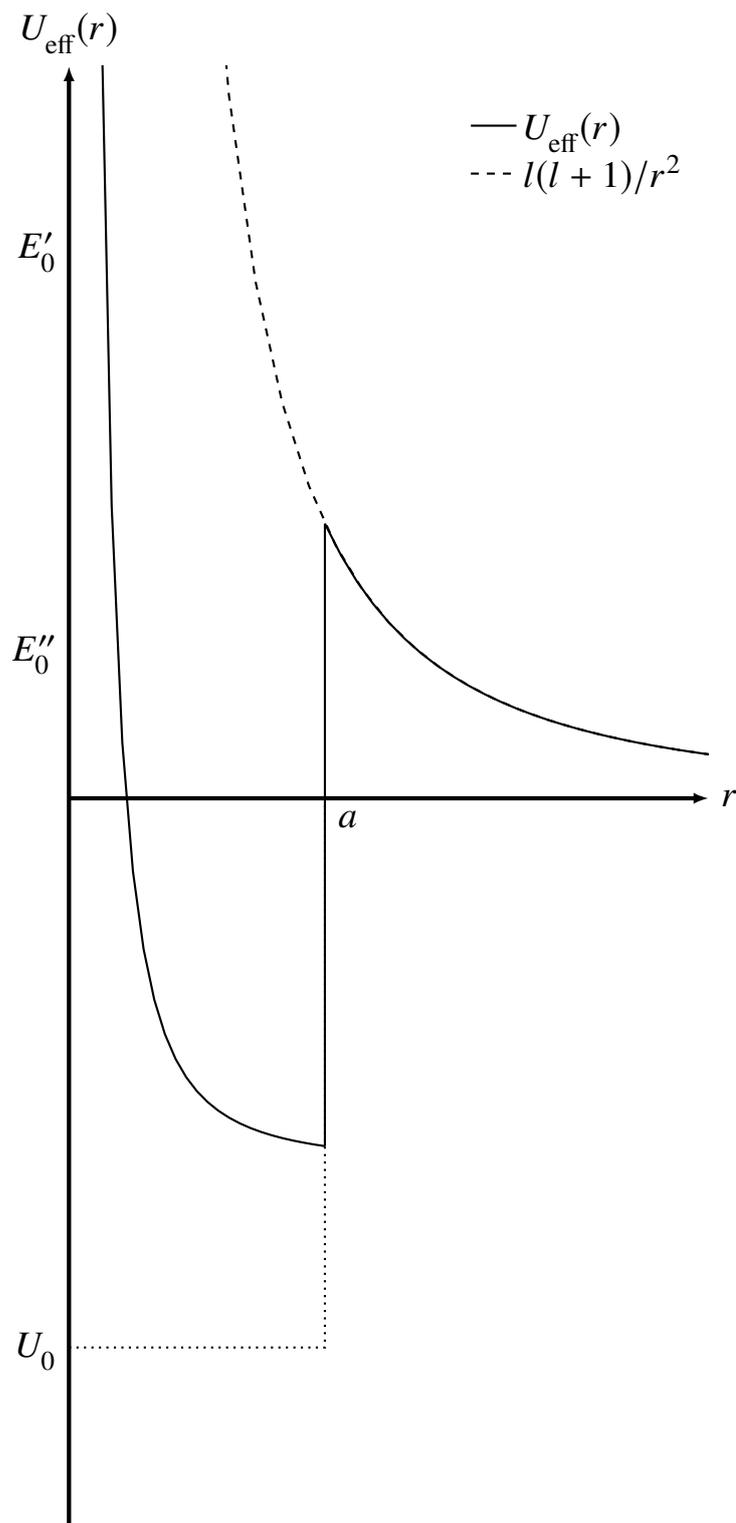


FIGURA 6.17 - Variação do potencial efetivo em função da distância radial para um poço quadrado com profundidade U_0 . E'_0 e E''_0 são possíveis energias cinéticas do elétron incidente e a é a largura do poço. Fonte: adaptada da referência 23.

Uma lei de escala baseada no teorema de Koopmans permite a inter-

relação entre a AE experimental e a energia orbital (OE) calculada:¹⁵³

$$AE = aOE + b. \quad (6.1)$$

A partir de um levantamento de dados de moléculas cujas AEs experimentais sejam conhecidas na literatura e dos cálculos de suas OEs, traça-se um gráfico AE vs. OE. Um ajuste linear é efetuado a fim de se obter os coeficientes a e b . Por fim, a equação gerada permite estimar a AE experimental de moléculas desprovidas de dados na literatura. Ressalta-se, porém, que estados de vida curta podem ocasionar ressonâncias com larguras da ordem de vários eV, dificultando a designação do centro. Ainda, em alguns casos, o centro pode estar deslocado devido à sobreposição de dois ou mais estados ressonantes. Por exemplo, ressonâncias do tipo σ^* .¹⁵⁴ Portanto, aqui, serão apresentadas apenas OEs para os orbitais do tipo π^* , ϵ_{π^*} , pois tendem a ser estreitas e bem definidas energeticamente, assim como as assinaladas neste trabalho em 0,625 e 7,4 eV (HC₃N), 3,4 eV (CH₃CN) e 2,9 e 4,3 eV (HNCO).

A tabela 6.5 mostra as AEs e ϵ_{π^*} obtidas para as moléculas até então apresentadas no presente trabalho e, para fins de comparação, outras moléculas que possuem grupamentos e/ou ligações químicas semelhantes [e.g., o ácido cianídrico contém um grupo nitrila, assim como no HC₃N e CH₃CN; na piridina (C₅H₅N) e dióxido de carbono (CO₂), respectivamente, há ligações do tipo C=N e C=O, semelhantemente ao HNCO]. Os valores disponíveis na tabela 6.5 foram plotados no gráfico denotado pela figura 6.18. Uma média foi realizada às moléculas que têm mais de uma medida de AE para o orbital em questão. Outrossim, o ajuste linear através dos dados experimentais gerou uma equação com $R^2 = 0,9786$. A inserção dos valores de ϵ_{π^*} calculados para o HNCO na equação linear, tendo em vista que não há dados experimentais disponíveis, resulta em AEs iguais a 2,56 e 4,59 eV, respectivamente. Os números são próximos aos apresentados pelos presentes cálculos computacionais (2,9 e 4,3 eV).

A lei de escala se mostra promissora para a averiguação das ressonâncias. Ressalta-se, entretanto, a necessidade de dados experimentais para essa molécula. Metodologias de síntese aplicadas, assim como no caso do HC₃N, podem tornar essa realização bastante factível.

TABELA 6.5 - AEs determinadas experimentalmente e ϵ_{π^*} calculadas.

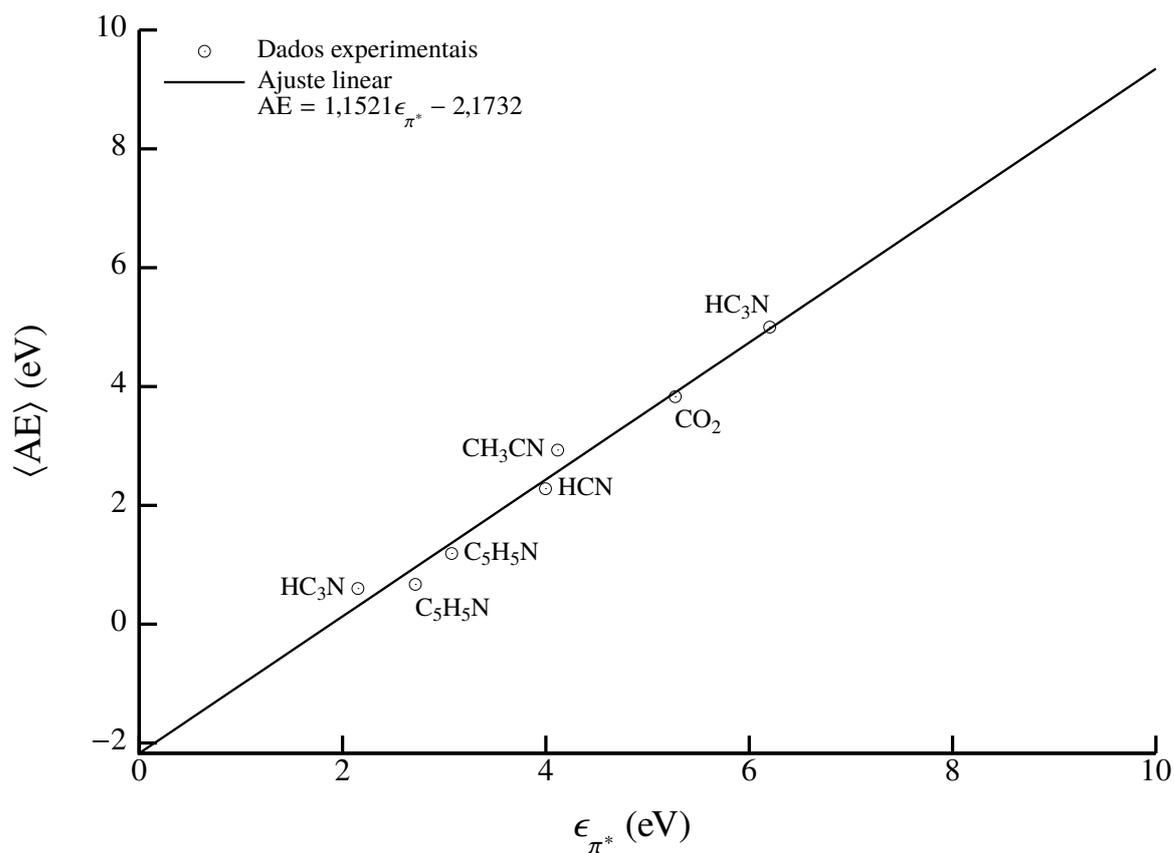
Molécula	Energia de captura (eV)	Energia orbital (eV) ^a
Cianoacetileno	0,60, 5,00 ^b	2,151 (π_1^*), 6,202 (π_2^*)
Acetonitrila	2,80; ^c 2,82; ^d 2,90; ^e 2,84; ^f 3,20; ^g 3,00 ^h	4,116
Ácido isociânico	Não há medidas	4,106 (π_1^*), 5,869 (π_2^*)
Ácido cianídrico	2,30; ^e 2,26 ^f	3,996
Piridina	0,62, 1,20; ⁱ 0,72, 1,18 ^j	2,716 (π_1^*), 3,073 (π_2^*)
Dióxido de carbono	3,80; ^k 3,85; ^l 3,90; ^m 3,80; ⁿ 3,80 ^o	5,272

^a Nível de cálculo: HF/cc-pVQZ. ^b Referência 127. ^c Referência 138.

^d Referência 155. ^e Referência 139. ^f Referência 156. ^g Referência 142.

^h Referência 143. ⁱ Referência 157. ^j Referência 158. ^k Referência 159.

^l Referência 160. ^m Referência 161. ⁿ Referência 162. ^o Referência 163.

FIGURA 6.18 - AEs médias versus ϵ_{π^*} .

6.4 - Seções de Choque das Moléculas Cloradas

6.4.1 - Clorofórmio

O CHCl_3 é frequentemente usado em Química Orgânica como reagente ou solvente. Também é um grande responsável pela diminuição da camada de ozônio. Só no ano de 2015, cerca de 324.000 toneladas foram emitidas na atmosfera,¹⁶⁴ onde pode haver interação com radiação UV para formar radicais livres, que agem como catalisadores em reações em cadeia com o ozônio (O_3). Ademais, esse hidrocarboneto halogenado foi identificado em experimentos de espectrometria de massa por cromatografia em fase gasosa e análise de gás emitido, a partir de análises de amostras em Marte.^{32,33}

Para essa molécula, existem dados experimentais que abrangem processos de DEA na região de baixas energias, tais quais as investigações realizadas por Scheunemann *et al.*,¹⁶⁵ Guerra *et al.*,¹⁶⁶ Matejčík *et al.*,^{167,168} Aflatooni *et al.*,^{169,170} Denifl *et al.*¹⁷¹, e Kopyra *et al.*¹⁷² Por outro lado, Karwasz *et al.*¹⁷³ realizaram medidas de TCSs e Natalense *et al.*¹⁷⁴ calcularam, por meio do SMCPP, DCSs elásticas para energias de até 30 eV, ambos para o espalhamento de elétrons. Recentemente, nosso grupo, em uma colaboração com o Prof. M. A. Khakoo e com o Prof. M. H. F. Bettega (UFPR), publicou um estudo concernindo colisões e^- - CHCl_3 elásticas.⁴³ Especificamente, foram reportados resultados teóricos e experimentais de DCS e MTCSs para uma ampla faixa energética (0,5 a 1000 eV).

DCSs para colisões elásticas e^- - CHCl_3 para E_0 de 0,5 a 30 eV são apresentadas na figura 6.19. Os conjuntos de dados experimentais da CSUF estão exibidos, assim como os presentes dados obtidos, em 20 e 30 eV, na UFSCar. Ainda, resultados teóricos determinados via ePSD, em nível SEPAB, estão ilustrados junto aos resultados teóricos obtidos na UFPR com o SMCPP, em nível SEPAB. Em 0,5 e 1 eV, as oscilações de caráter não físico estão presentes nas SEPAB-ePSD-DCSs. A contribuição dos modos vibracionais resolvidos nos experimentos da CSUF varia de 5 a 7%, em ângulos de espalhamento pequenos e 20% em ângulos grandes, com aparente independência em relação à E_0 . Os cálculos teóricos, ao contrário, são vibracionalmente não resolvidos, ou seja, uma contribuição de canais vibracionais elásticos e inelásticos. Em 0,5 eV, as SEPAB-SMCPP-DCSs reproduzem bem a forma dos dados experimentais, porém subestimam sistematicamente sua magnitude. As SEPAB-ePSD-DCSs reproduzem razoavelmente bem

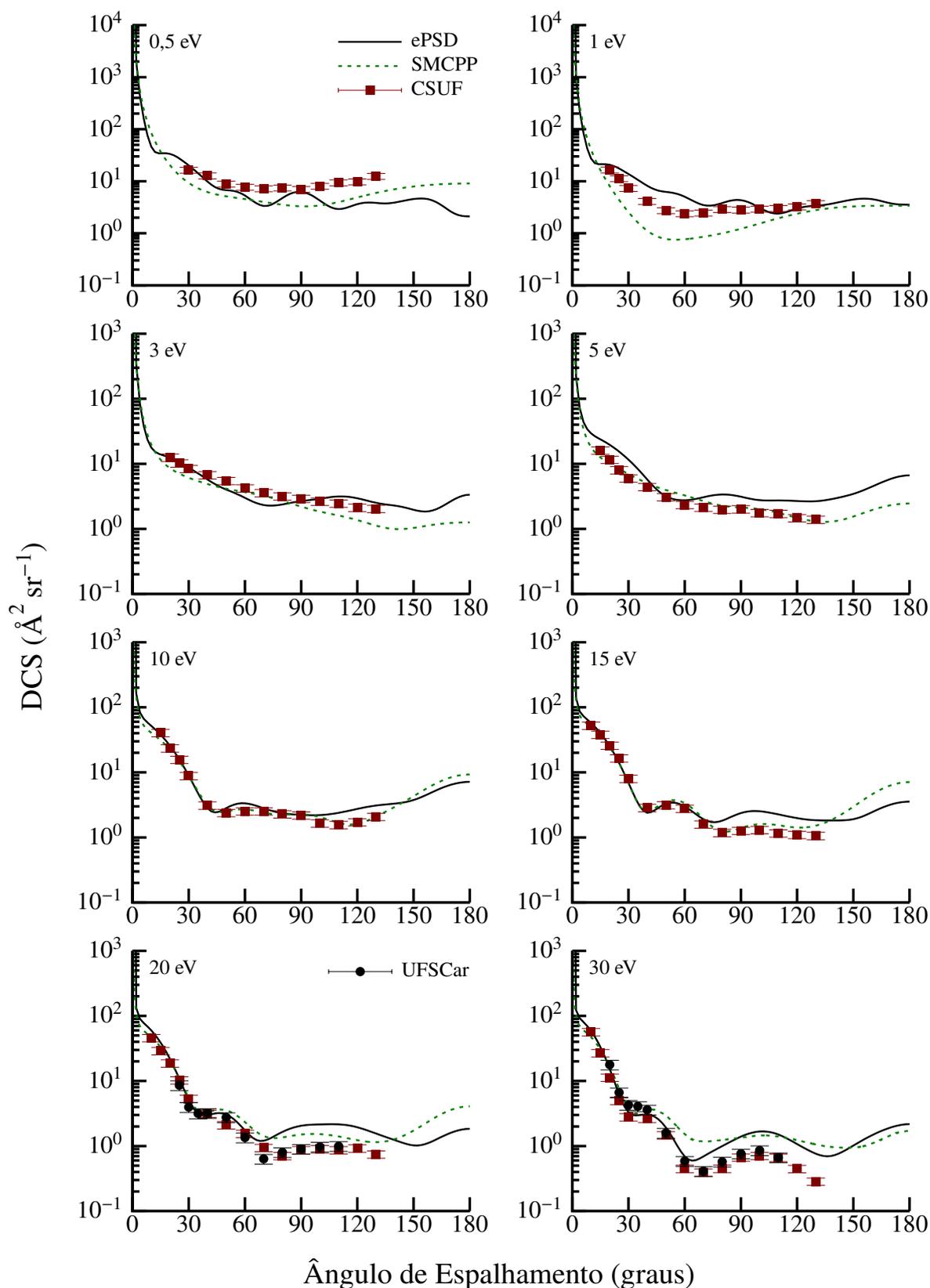


FIGURA 6.19 - DCSs elásticas para colisões e^- - CHCl_3 na faixa de 0,5 a 30 eV.

a forma das DCSs experimentais e, quantitativamente, apresenta bom acordo em ângulos de até 60° , a partir do qual passa a subestimar os resultados experimentais.

Em 1 eV, os cálculos do SMCPP ainda subestimam os dados experimentais, enquanto que há concordância entre os resultados teóricos do ePSD e os resultados experimentais em ângulos pequenos e grandes, superestimando-os em ângulos intermediários. Com o aumento da energia do elétron incidente, há uma melhora significativo entre os resultados das abordagens teóricas. Em 3 eV, há boa concordância entre SEPAB-ePSD-DCSs e os experimentos, contudo os resultados obtidos via SMCPP subestimam as DCSs medidas em ângulos acima de 90° . Distintamente, as SEPAB-SMCPP-DCSs mostram excelente consonância em relação aos dados experimentais, ao passo que as presentes SEPAB-ePSD-DCSs os superestimam. Nessas energias tão baixas, a dinâmica da interação e^- -molécula é altamente afetada pelos potenciais de longo alcance. Em E_0 de 20 e 30 eV, uma excelente consonância, tanto em forma quanto em magnitude, é observado entre os conjuntos de DCSs medidas. Os dados experimentais da UFSCar são vibracionalmente não resolvidos, logo espera-se que eles sejam 5 a 20% maiores, o que parece ser verdade para a maioria dos pontos. Ademais, a comparação dos resultados teóricos com os experimentos mostram, de uma forma geral, uma razoável concordância qualitativa e quantitativa.

Na figura 6.20, as DCSs experimentais de 50 a 500 eV são comparadas às DCSs determinadas a partir do ePSD e do IAM. Há uma boa concordância entre as presentes SEPAB-ePSD-DCSs e as DCSs experimentais, particularmente em ângulos de até 80° , em E_0 de 50–150 eV. Não obstante, um mínimo profundo localizado em torno de 110° é apresentado pelos dados experimentais e pelos cálculos do IAM, comportamento de uma onda p . Contudo esse mínimo é mais raso nas SEPA-ePSD-DCSs. Isso ocorre, possivelmente, porque em E_0 da ordem de centenas de eV e acima o elétron incidente tende a penetrar mais profundamente na molécula, de tal maneira que a interação e^- -núcleo se torna dominante. Adicionalmente, as SEPA-IAM-DCSs, de 50 a 200 eV, reproduzem muito bem o comportamento qualitativo dos dados experimentais, mas encontram-se geralmente acima em magnitude. Em energias incidentes maiores, o acordo é potencializado.

São apresentadas, na figura 6.21, as MTCSs para E_0 de 0,1 a 1000 eV. Aqui, comparam-se os conjuntos de dados experimentais realizados na UFSCar e CSUF, assim como os resultados teóricos provenientes do ePSD e SMCPP, em nível SEPAB e SEP, respectivamente, e IAM. Observa-se, nas SEP-SMCPP-

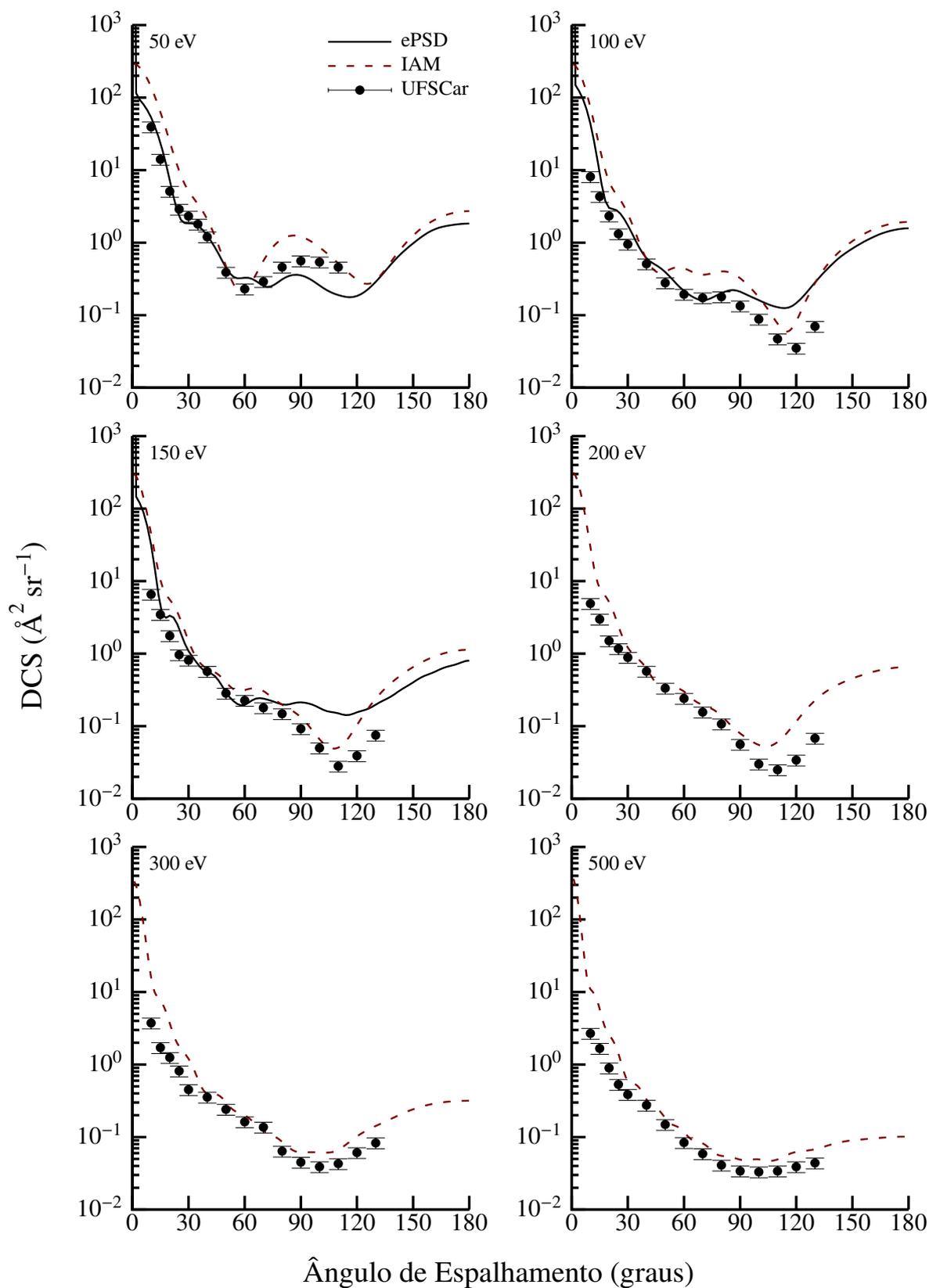


FIGURA 6.20 - O mesmo que a figura 6.19, mas de 50 a 500 eV.

MTCSs, a presença de três picos localizados, respectivamente, em 0,5, 2 e 8 eV. Os dois últimos são corroborados pelas MTCSs experimentais da CSUF. Todavia,

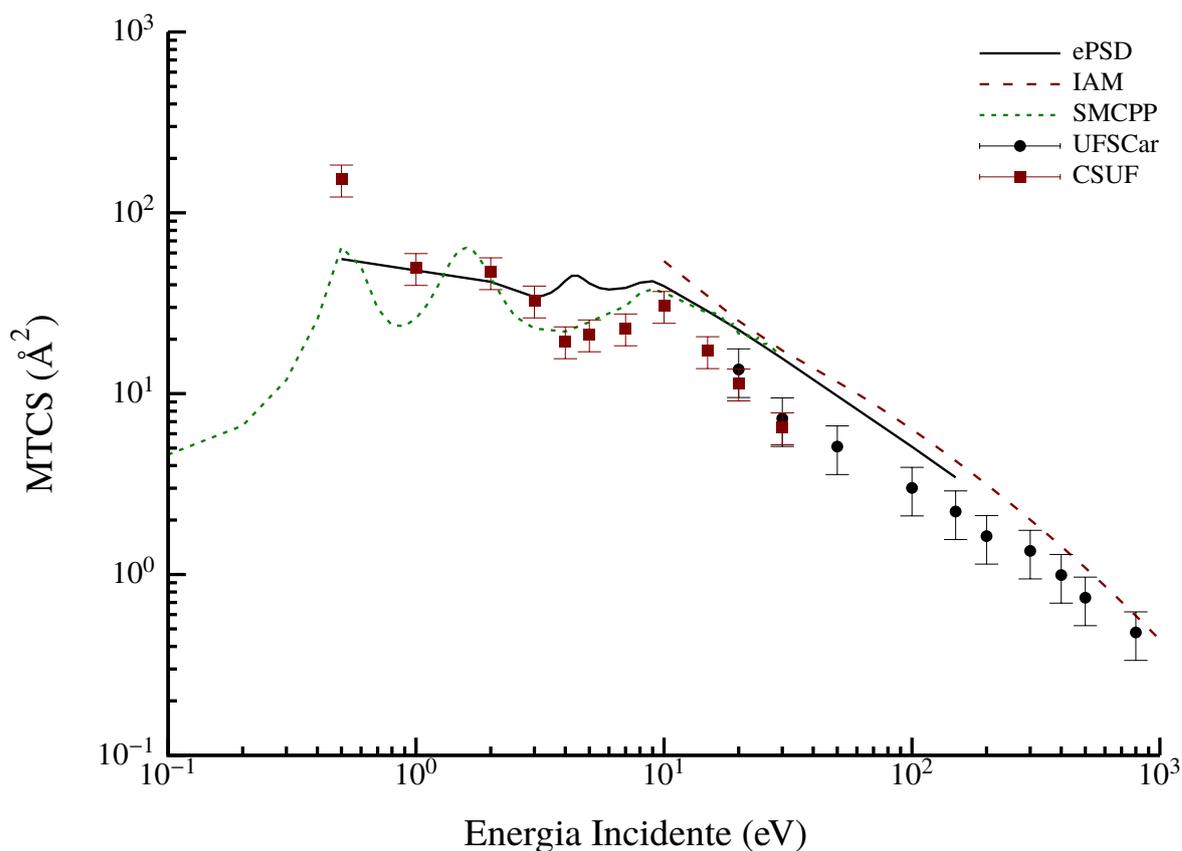


FIGURA 6.21 - MTCSs elásticas para colisões e^- - CHCl_3 na faixa de 0,1 a 1000 eV.

a presença da ressonância apreciada em 0,5 eV é inconclusiva experimentalmente, em razão da quantidade de dados experimentais não varrer completamente a região mencionada, senão pelo único ponto em 0,5 eV. As SEPAB-ePSD-MTCSs também mostram estruturas de ressonância, porém apenas duas (próximas a 4 e 8 eV, respectivamente). A estrutura em aproximadamente 4 eV corresponde àquela observada em 2 eV, computada pelo SMCPP. Os efeitos de correlação eletrônica, aparentemente mais profundos no SMCPP, deslocam as ressonâncias para menores energias. De maneira geral, há uma boa consonância quantitativa entre os dados experimentais e os conjuntos de resultados teóricos. Entretanto, as SEPA-IAM-MTCSs superestimam substancialmente as MTCSs experimentais.

As estruturas ressonantes (4 e 8 eV) também podem ser vistas no gráfico das SEPAB-ePSD-TCSs (vide figura 6.22), as quais são comparadas às presentes SEPA-IAM-TCSs e às TCSs experimentais de Karwasz *et al.*¹⁷³ Os resultados advindos das diferentes abordagens teóricas subestimam sistematicamente os dados de Karwasz *et al.*¹⁷³ Por sua vez, as TCS do IAM superestimam as presentes em energias de 80 eV, a partir da qual passam a apresentar boa

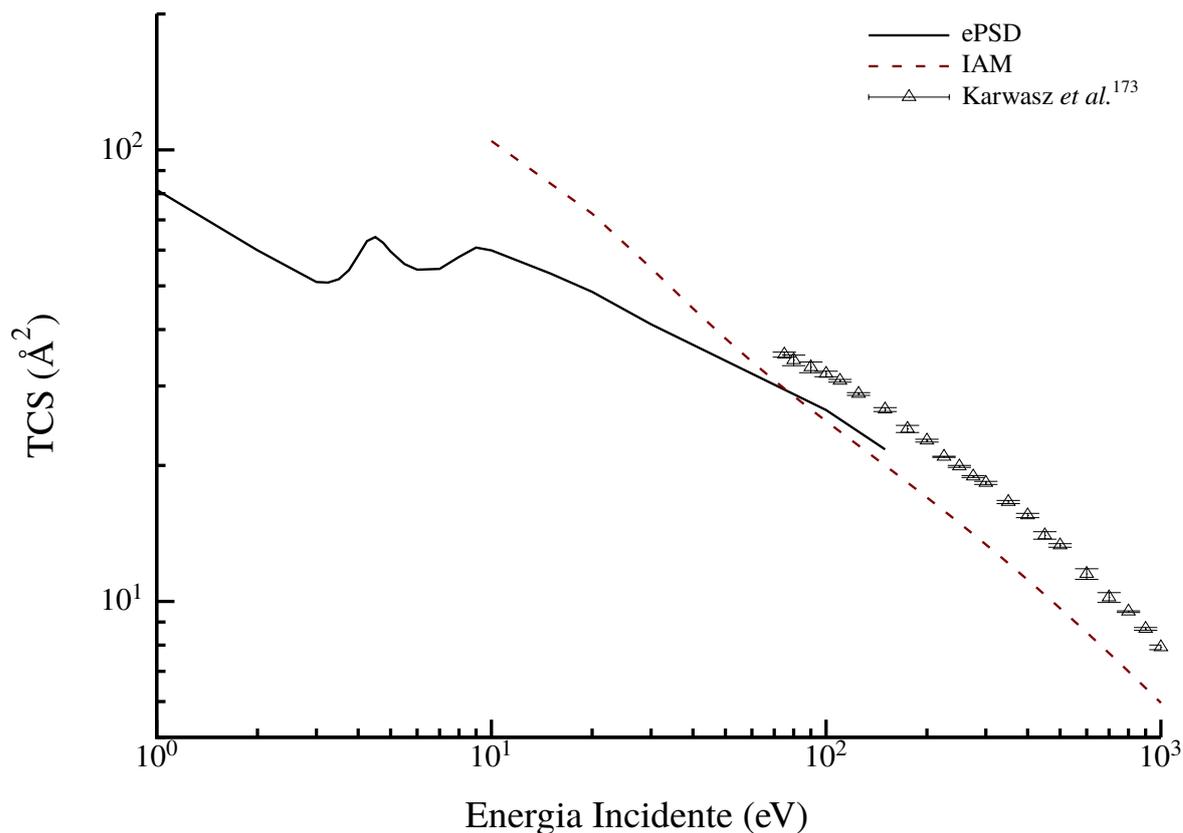


FIGURA 6.22 - TCSs para colisões e^- - CHCl_3 na faixa de 1 a 1000 eV.

concordância.

6.4.2 - Clorobenzeno

Na indústria, o clorobenzeno é utilizado na fabricação de diversos pesticidas ou como solvente de tintas e desengraxante de materiais automotivos. Todavia, é um composto tóxico,¹⁷⁵ conseqüentemente, nocivo à saúde. Além disso foi detectado em condritos carbonáceos⁴ e, assim como o CHCl_3 , também foi identificado em análises de amostras em Marte.⁵

Do ponto de vista experimental, Burrow e colaboradores estudaram, em vários trabalhos, processos de DEA para o $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ empregando espectroscopia por transmissão de elétrons, e os resultados dos trabalhos foram resumidos por Modelli e Venuti.¹⁷⁶ Em adição, uma investigação mais detalhada acerca de DEA foi reportada por Skalický *et al.*¹⁷⁷ TCSs por impacto de elétrons foram determinadas por Lunt *et al.*¹⁷⁸ e Makochekanwa *et al.*,¹⁷⁹ mas em faixas de E_0 muito distintas (0,03–2,5 eV e 0,3–1000 eV, respectivamente). As primeiras medidas de DCSs foram efetuadas por Barbosa *et al.*¹⁸⁰ para o espalhamento elástico de elétrons, as

quais compreenderam E_0 de 8, 10, 20, 30 e 50 eV. Da perspectiva teórica, Barbosa *et al.*¹⁸⁰ também incluíram no trabalho cálculos computacionais executados com o SMCPP, e as DCSs experimentais foram normalizadas em escala “absoluta” por meio desses resultados. Um estudo recente, realizado por Prajapati *et al.*,¹⁸¹ incluiu cálculos computacionais de DCSs, MTCSs, coeficientes de velocidade, excitações eletrônicas verticais, DEA, TICSs e TCSs. Na determinação das TCSs, foram aplicados RMat (energias de 0,1 a 20 eV) e MSCOP (acima da IE1 até 5000 eV). Nosso grupo de pesquisa, também em colaboração com o grupo da CSUF, reportou seções de choque teóricas e experimentais de colisões elásticas de elétrons com C_6H_5Cl para E_0 de 1 a 800 eV. Estritamente, os resultados relatados foram de DCSs, ICSs e MTCS.

As DCSs elásticas de 1 a 30 eV para colisões $e^- - C_6H_5Cl$ são ilustradas na figura 6.23. Dados experimentais do grupo da CSUF nessa faixa de energias incidentes são comparados aos resultados dos experimentos realizados na UFSCar (20 e 30 eV) e às DCSs experimentais de Barbosa *et al.*¹⁸⁰ Do ponto de vista teórico, as SEPAB-ePSD-DCSs e SEPB-SMCPP-DCSs, também de Barbosa *et al.*,¹⁸⁰ bem como as SEPA-IAM-DCSs, são apresentadas. A concordância entre os dados experimentais da UFSCar e os de Barbosa *et al.*¹⁸⁰ é excelente em 8 e 10 eV. Em relação aos dados experimentais de 1 a 3 eV, as SEPAB-ePSD-DCSs apresentam valores maiores em magnitude para ângulos menores a 40° , mas o acordo se vê significativamente potencializado em energias de 5 a 10 eV. Ademais, as SEPB-SMCPP-DCSs¹⁸⁰ em energias de 3 a 10 eV também estão em muito boa conformidade com as DCSs medidas, com destaque para 10 eV, onde todos os conjuntos teóricos e experimentais estão em excelente concordância. Em 20 eV, os resultados experimentais da UFSCar e CSUF apresentam ótimo acordo entre si em, essencialmente, todas as distribuições angulares varridas pelas medidas. Os dados experimentais da CSUF acompanham tantos as presentes SEPAB-ePSD-DCSs quanto as SEPB-SMCPP-DCSs de Barbosa *et al.*¹⁸⁰ em até 20° , enquanto que os dados de Barbosa *et al.*¹⁸⁰ estão substancialmente abaixo em magnitude. A partir de 40° , os resultados de ambas as abordagens teóricas estão superestimando os conjuntos experimentais, os quais estão todos em excelente concordância entre si. Em $E_0 = 30$ eV, os dados dos experimentos da UFSCar e CSUF encontram-se entre todos os resultados de Barbosa *et al.*¹⁸⁰ em ângulos de até 20° . Em 60° e acima, as DCSs de Barbosa *et al.*¹⁸⁰ jazem superestimando os dados

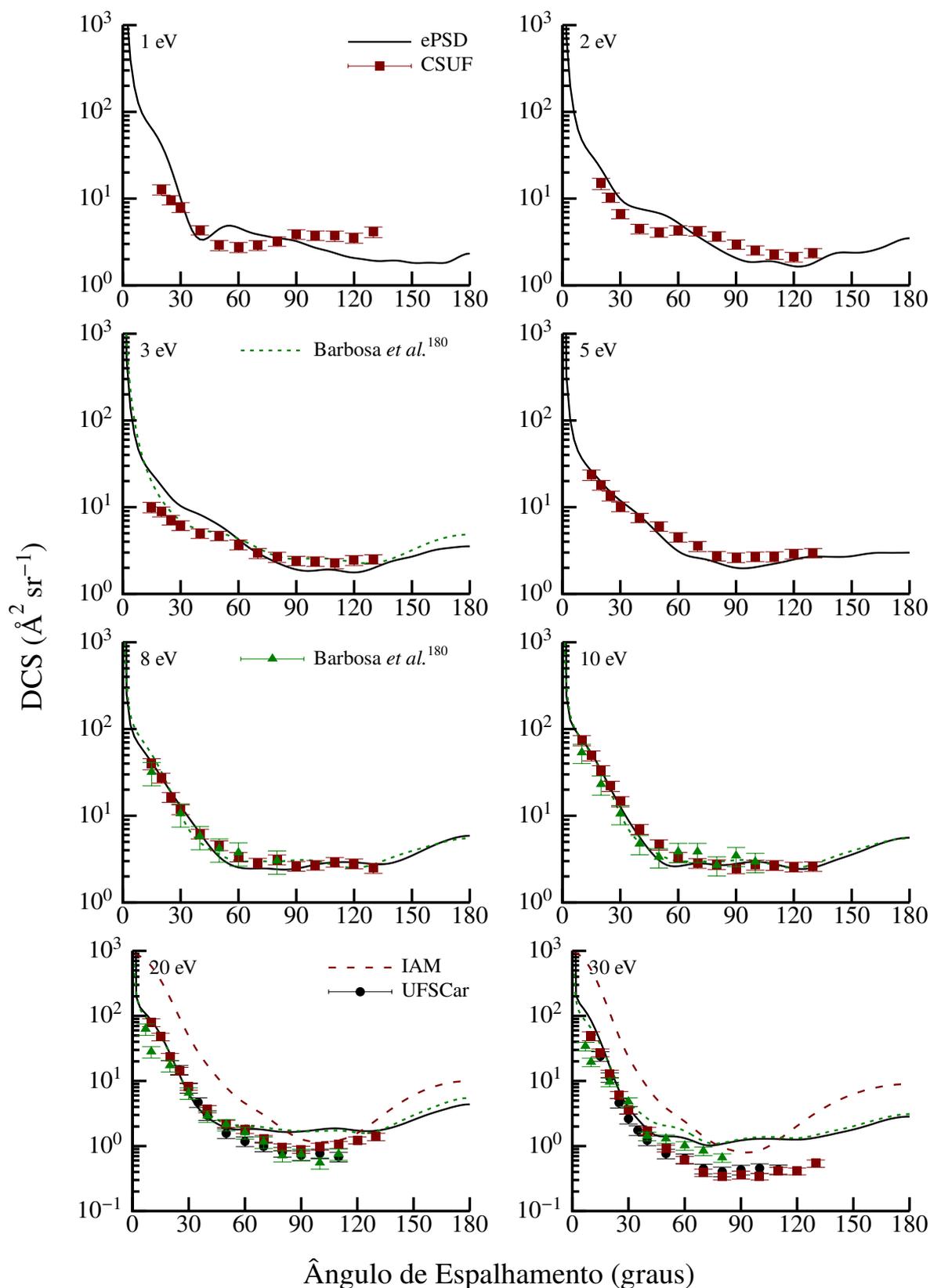


FIGURA 6.23 - DCSs elásticas para colisões e^- - C_6H_5Cl na faixa de 1 a 30 eV.

experimentais. Adicionalmente, tanto em 20 eV quanto 30 eV, as presentes SEPA-IAM-DCSs discordam fortemente dos demais resultados teóricos, bem como das

DCSs medidas. Isso já era esperado, posto que é um modelo inadequado ao se descrever sistemas de espalhamento de elétrons por moléculas em $E_0 < 100$ eV. No caso de espalhamento por um alvo atômico, no entanto, esse modelo é exato para quaisquer E_0 .

A figura 6.24 mostra as DCSs obtidas para energias na faixa de 50 a 500 eV. Conjuntamente, estão dispostos os presentes dados experimentais na UFSCar, CSUF e por Barbosa *et al.*,¹⁸⁰ às DCSs teóricas do ePSD e IAM, e às SEPAB-SMCPDCSs de Barbosa *et al.*¹⁸⁰ A 50 eV, é possível notar uma excelente concordância entre todos os resultados dos experimentos. Percebe-se, também, uma boa consonância entre as SEPA-IAM-DCSs e as SEPAB-SMCPDCSs em ângulos maiores que 50° . Adicionalmente, os resultados teóricos superestimam os experimentais em regiões angulares a partir de 40° . A boa concordância experimental para as energias até então abordadas é encorajador, principalmente pelo fato dos experimentos da UFSCar e CSUF serem realizados através da RFT sob diferentes configurações.⁴⁴ A 100 eV, há uma boa conformidade qualitativa entre as SEPA-IAM-DCSs em comparação aos demais resultados, ainda que estejam superestimando os dados experimentais. As presentes SEPAB-ePSD-DCSs também superestimam as DCSs experimentais, mas para ângulos a partir de 40° . Pode ser visto no gráfico a 150 eV, uma boa concordância qualitativa entre as SEPA-IAM-DCSs e os resultados experimentais da UFSCar, com melhoramento da concordância quantitativa à medida que E_0 aumenta (200–500 eV). Ainda em 150 eV, uma ótima consonância entre as SEPAB-ePSD-DCSs e os dados experimentais em ângulos abaixo de 50° é observado.

Na figura 6.25, expõem-se as ICSs e MTCSs elásticas para energias na faixa de 0,1–1000 eV. Nela, há a comparação entre os resultados das medidas experimentais (UFSCar e CSUF) e dos resultados teóricos [ePSD, IAM e SMCP (Barbosa *et al.*¹⁸⁰)]. Nota-se uma excelente consonância entre as ICSs UFSCar e CSUF. As SEPAB-ePS-ICSs apresentam boa conformidade quando comparadas às SEPAB-SMCP-ICSs. Entretanto, os resultados de ambas as abordagens teóricas superestimam os dados experimentais, senão entre 2 e 10 eV, onde a concordância é melhor para os resultados do SMCP, e entre 7 e 10 eV, onde a concordância é melhor para os resultados do ePSD. Outrossim, a larga ressonância descrita em aproximadamente 10 eV pelas SEPAB-ePS-ICSs é bem corroborada pelos dados dos experimentos. Apesar das SEPA-IAM-ICSs superestimarem as

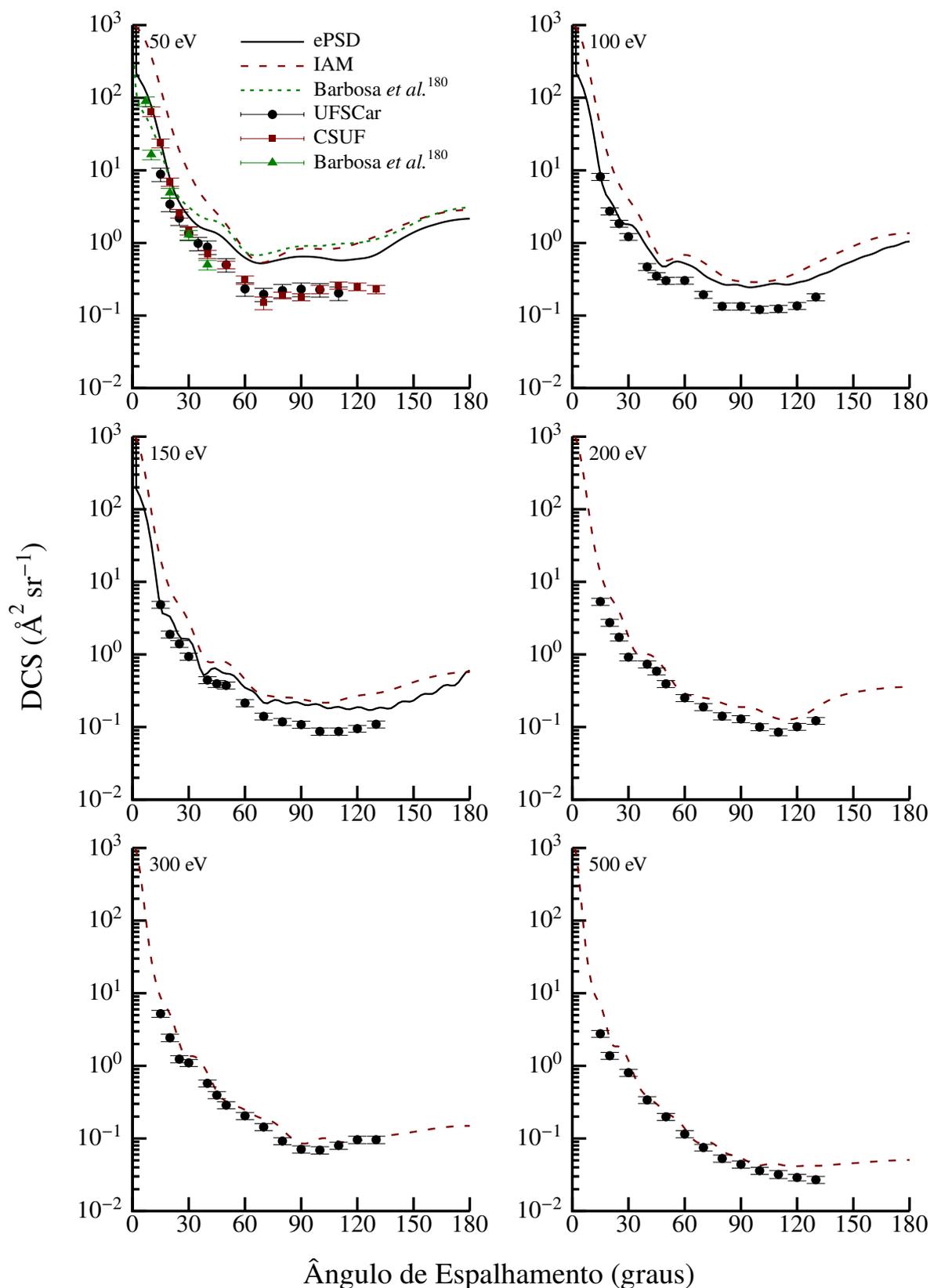


FIGURA 6.24 - O mesmo que a figura 6.23, mas de 50 a 500 eV.

ICSs experimentais em todas as energias comparadas, elas apresentam um bom acordo qualitativo. Tangentes às MTCS, observa-se bastante consonância entre os

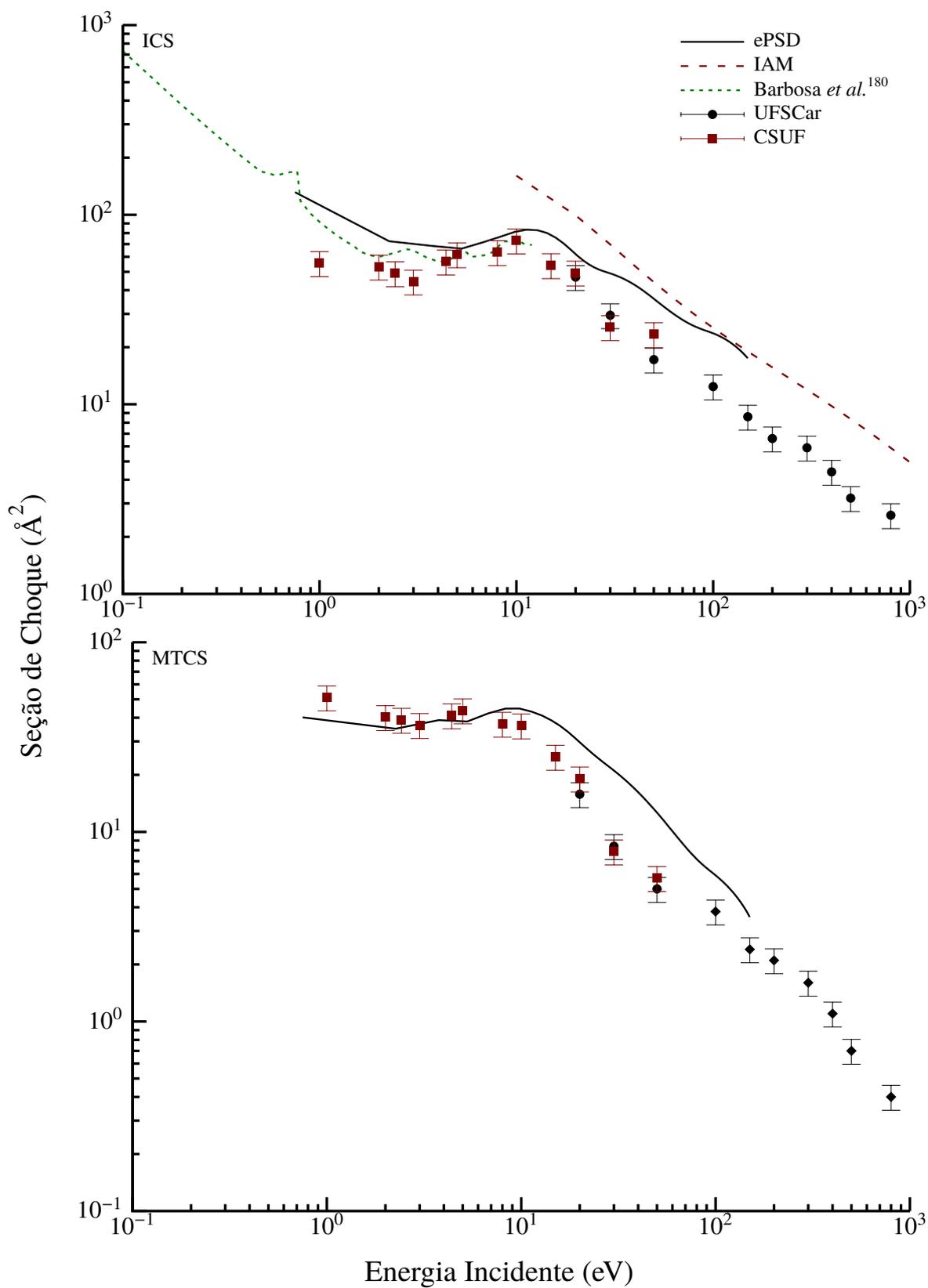


FIGURA 6.25 - ICSs e MTCSs elásticas para colisões e^- - C_6H_5Cl na faixa de 0,1 a 1000 eV.

presentes resultados do ePSD e os experimentais para energias abaixo de 10 eV. Acima dessa E_0 , os resultados teóricos estão maiores em magnitude, até 100 eV, a partir da qual passa a apresentar uma consonância razoável.

Por fim, a figura 6.26 exhibe o gráfico das TCSs para E_0 de 1 a 1000 eV. Os resultados calculados através do ePSD e do IAM são comparados

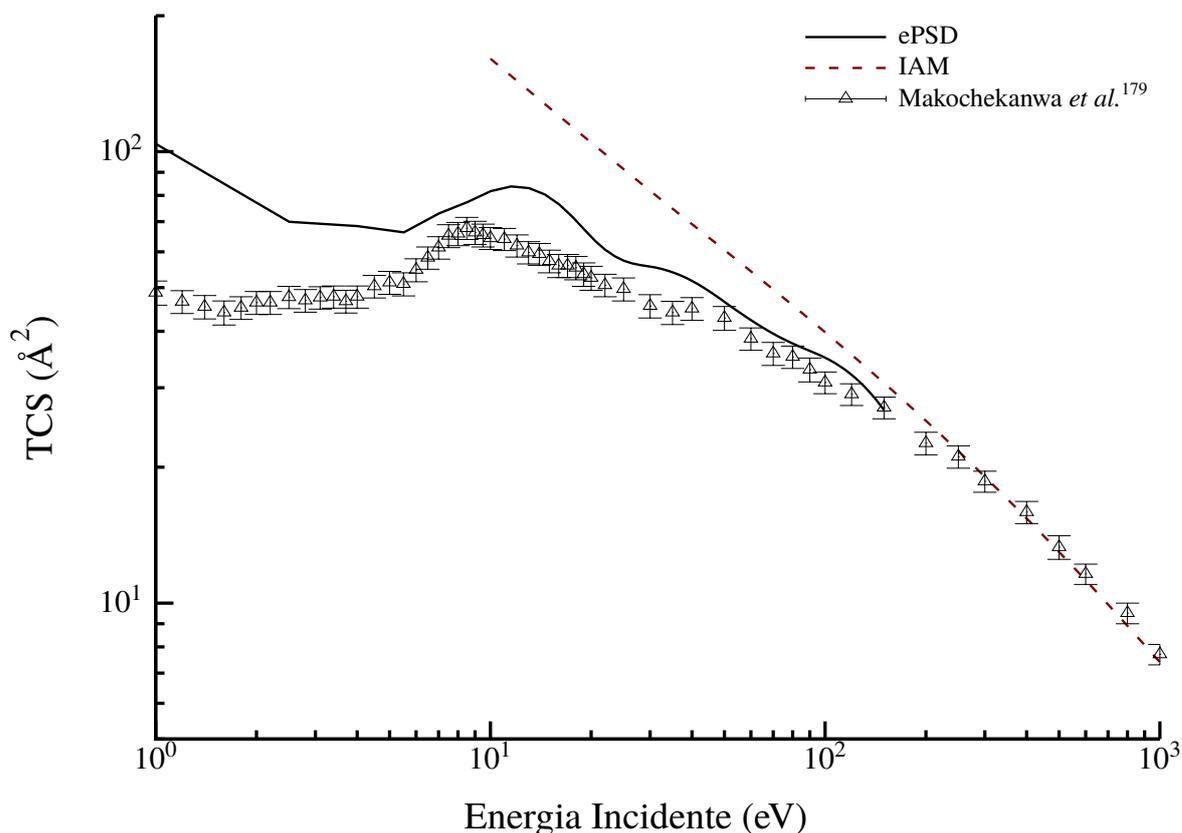


FIGURA 6.26 - TCSs para colisões e^- -C₆H₅Cl na faixa de 1 a 1000 eV.

aos experimentos de Makochekanwa *et al.*¹⁷⁹ As presentes SEPAB-ePSD-TCSs estão superestimando as medidas para energias de até 40 eV. Possivelmente, pela aplicação da complementação de Born nos cálculos. Todavia, o acordo é melhorado a partir de 50 eV. Ainda, a estrutura de ressonância em torno de 10 eV, a mesma exibida pelas ICSs da CSUF, também é apontada pelas SEPAB-ePSD-TCSs e ratificada pelas TCSs experimentais de Makochekanwa *et al.*¹⁷⁹ As SEPA-IAM-TCSs, porém, superestimam os outros conjuntos de resultados até 200 eV, mas apresenta um excelente acordo com as medidas de Makochekanwa *et al.*¹⁷⁹ a partir de 300 eV.

7 - Conclusões

No presente trabalho, foi realizada uma investigação teórica e experimental do espalhamento elástico de elétrons por moléculas de HC_3N , CH_3CN , HNCO , CHCl_3 e $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$. As DCSs, ICSs, MTCSs, TCSs e TACSs foram determinadas para E_0 de 0,1 a 1000 eV. Em suma, pôde-se verificar que:

- **Cianoacetileno:** de uma maneira geral, os presentes resultados teóricos estão em conformidade com os de Kaur *et al.*,¹³¹ principalmente em energias de 6, 8, 10 e 15 eV. Para energias a partir de 20 eV, a comparação é realizada com o SCIAM e os dados experimentais disponíveis. Os resultados são encorajadores, pois nota-se uma implementação adequada do potencial de absorção às rotinas do ePSE3. Apesar das DCSs do ePSE3 estarem reproduzindo a forma das medidas, é necessário que haja um maior conjunto de medidas em diferentes energias para a verificação do fator de normalização e da validade do modelo teórico. As ICSs e MTCSs calculadas mostram duas estruturas ressonantes em 0,625 e 7,4 eV. A primeira ressonância provém da simetria Π e a segunda de uma superposição das simetrias Σ e Π . A existência das duas estruturas ressonantes são corroboradas por Sebastianelli e Gianturco¹³⁰ e Kaur *et al.*¹³¹ As TACSs calculadas destoam do TICSs calculadas por Gilmore e Field¹²⁶ e Kaur *et al.*¹³¹ Espera-se que o presente estudo incentive futuros trabalhos a explorar e/ou propor novas metodologias para a síntese de moléculas que não podem ser adquiridas comercialmente para o estudo de colisões eletrônicas, assim como foi feito neste trabalho para o HC_3N . Isso poderia abrir espaço para investigações de moléculas mais complexas e inéditas.
- **Acetonitrila:** pela comparação das SEPAB-ePSE3-DCS com os dados experimentais de Zawadzki e Khakoo¹⁴³ em 0,7 a 15 eV, fica evidente que o ePSE3 está concebendo tanto a forma quanto a magnitude das DCSs medidas e devidamente representando a dinâmica da interação e^- - CH_3CN . Ademais, a conformidade com os resultados teóricos de Fujimoto *et al.*¹⁴⁶ e Maioli e Bettega¹⁴⁷ é muito

boa para diversas energias. Quando comparadas às SEPA-SCIAM-DCSs a 100–500 eV, a consonância dos presentes resultados do ePSE3 também é excelente, novamente destacando o sucesso na implementação do potencial de absorção. Os resultados das SEPAB-ePSE3-ICSs e SEPAB-ePSE3-MTCSs também são encorajadores, visto que a concordância com os experimentos é notável, apesar dos dados experimentais não demonstrarem as estruturas ressonantes, aa quia os cálculos reproduzem em torno de 3,4 e 7 eV, respectivamente, e as atribuem às simetrias E e A_1 , respectivamente. A existência dessas ressonâncias é sustentada pelos trabalhos de Fujimoto *et al.*¹⁴⁶ e Maioli e Bettega.¹⁴⁷ As presentes TACSs computadas apresentam um comportamento inesperado em relação às TICSs de Bart *et al.*,¹⁴⁴ Kaur e Antony¹³³ e Zhou *et al.*¹⁴⁵

- **Ácido isociânico:** a comparação das presentes SEPA-ePSE3-DCSs com as SEPA-SCIAM-DCSs a 100–500 eV evidencia a reprodutibilidade dos cálculos com absorção. Dessa forma, o ePSE3 se torna uma poderosa ferramenta, capaz de realizar cálculos para uma ampla quantidade de energias e simetrias. Infelizmente, não há quaisquer conjuntos de resultados experimentais de seções de choque para essa molécula. Entretanto, Modak e Antony¹⁵⁰ efetuaram cálculos computacionais, aos quais as presentes ICSs e MTCSs são comparadas. A existência das estruturas ressonantes encontradas nos resultados do ePSE3, em 2,9 e 4,3 eV, respectivamente, são ratificadas por Modak e Antony.¹⁵⁰ Conforme a separação em termos das simetrias, as presentes ressonâncias são de caráter A' e A'' , respectivamente. Os presentes cálculos ainda mostraram a presença de uma ressonância em torno de 14 eV como uma superposição de ambas as simetrias. Adicionalmente, a lei de escala aplicada ao estudo das ressonâncias de mais baixa energia dá indícios que a posição das ressonâncias experimentais estariam em aproximadamente 2,56 e 4,59 eV, em ótima consonância aos presentes cálculos. As TACSs estão em boa concordância com as presentes TICSs.
- **Clorofórmio:** a confiabilidade entre os presentes experimentos é sustentada pela boa concordância entre as DCSs logradas na UFSCar e CSUF. DCSs e MTCSs teóricas também foram computadas manejando o SEP-SMCP (0,5–30 eV), SEPAB-ePSD (0,5–150 eV) e SEPA-IAM (50–800 eV). A comparação entre os resultados calculados e experimentais mostrou que o SMCP e ePSD são capazes de reproduzir amplamente bem os dados medidos para energias de até 10 eV. As

DCSs do IAM também estão em bom consenso com as experimentais em energias maiores que 100 eV. Ainda, os cálculos do SMCPP anunciaram a ocorrência de três ressonâncias centradas em 0,5, 2 e 8 eV, respectivamente. As últimas duas foram confirmadas pelos dados experimentais. Por fim, espera-se que as DCSs deste trabalho possam contribuir para fornecer dados de colisões eletrônicas para o modelamento e aprofundamento da compreensão da física subjacente nos processos de processamento por plasma frio, uma vez que as seções de choque são necessárias para a determinação das constantes de velocidade; e estimular futuros estudos desse alvo.

- Clorobenzeno: os presentes dados experimentais de DCSs (UFSCar e CSUF) apresentam, em sua maioria, boa concordância com os de Barbosa *et al.*,¹⁸⁰ exceto em pequenos ângulos de espalhamento a 20, 30 e 50 eV, onde as discrepâncias, em alguns casos, ultrapassam fatores de 2. Em contrapartida, em ângulos grandes a consonância dos resultados presente trabalho com os de Barbosa *et al.*¹⁸⁰ é muito boa. A validade das medidas executadas é justificada por intermédio da comparação das respectivas DCSs, embora os aparatos experimentais sejam significativamente distintos. Assim, até certo ponto, esclarece as possibilidades de diferenças sistemáticas nas aplicações da RFT, seja pela produção do feixe de gasoso por uma abertura ou uma agulha hipodérmica. Em adição, cálculos computacionais foram efetuados por meio de duas ferramentas diferentes, a saber, SEPAB-ePSD (1 a 150 eV) e SEPA-IAM (20 a 500 eV). A boa conformidade entre os presentes dados experimentais e teóricos, juntamente com os cálculos teóricos de Barbosa *et al.*,¹⁸⁰ em um vasto conjunto de energias de impacto é entusiasmante. Os resultados do presente estudo, podem ser úteis para o modelamento de processos de transferência de energia a compostos benzenóides, que são, contemporaneamente, considerados de importância ambiental.

8 - Referências

1. GREENBERG, J. M. Chemical evolution in space — a source of prebiotic molecules. **Advances in Space Research**, v. 3, n. 9, p. 19–33, 1983.
2. ÖBERG, K. I. Photochemistry and astrochemistry: photochemical pathways to interstellar complex organic molecules. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 17, p. 9631–9663, 2016.
3. MCGUIRE, B. A. 2018 census of interstellar, circumstellar, extragalactic, protoplanetary disk, and exoplanetary molecules. **The Astrophysical Journal Supplement Series**, v. 239, n. 2, p. 17, 2018.
4. STUDIER, M. H.; HAYATSU, R.; ANDERS, E. Organic compounds in carbonaceous chondrites. **Science**, v. 149, n. 3691, p. 1455–1459, 1965.
5. FREISSINET, C.; GLAVIN, D. P.; MAHAFFY, P. R.; MILLER, K. E.; EIGENBRODE, J. L.; SUMMONS, R. E.; BRUNNER, A. E.; BUCH, A.; SZOPA, C.; ARCHER JR, P. D.; FRANZ, H. B.; ATREYA, S. K.; BRINCKERHOFF, W. B.; CABANE, M.; COLL, P.; CONRAD, P. G.; DES MARAIS, D. J.; DWORKIN, J. P.; FAIRÉN, A. G.; FRANÇOIS, P.; GROTZINGER, J. P.; KASHYAP, S.; TEN KATE, I. L.; LESHIN, L. A.; MALESPIN, C. A.; MARTIN, M. G.; MARTINTORRES, F. J.; MCADAM, A. C.; MING, D. W.; NAVARRO-GONZÁLEZ, R.; PAVLOV, A. A.; PRATS, B. D.; SQUYRES, S. W.; STEELE, A.; STERN, J. C.; SUMNER, D. Y.; SUTTER, B.; ZORZANO, M.-P. Organic molecules in the Sheepbed Mudstone, Gale crater, Mars. **Journal of Geophysical Research: Planets**, v. 120, n. 3, p. 495–514, 2015.
6. SWAIN, M. R.; VASISHT, G.; TINETTI, G. The presence of methane in the atmosphere of an extrasolar planet. **Nature**, v. 452, n. 7185, p. 329–331, 2008.
7. GREAVES, J. S.; RICHARDS, A. M. S.; BAINS, W.; RIMMER, P. B.; SAGAWA, H.; CLEMENTS, D. L.; SEAGER, S.; PETKOWSKI, J. J.; SOUSA-SILVA, C.; RANJAN, S.; DRABEK-MAUNDER, E.; FRASER, H. J.; CARTWRIGHT, A.; MUELLER-WODARG, I.; ZHAN, Z.; FRIBERG, P.; COULSON, I.; LEE, E.; HOGE, J. Phosphine gas in the cloud decks of Venus. **Nature Astronomy**, v. 5, n. 7, p. 655–664, 2021.
8. NUGROHO, S. K.; KAWAHARA, H.; GIBSON, N. P.; DE MOOIJ, E. J. W.; HIRANO, T.; KOTANI, T.; KAWASHIMA, Y.; MASUDA, K.; BROGI, M.;

- BIRKBY, J. L.; WATSON, C. A.; TAMURA, M.; ZWINTZ, K.; HARAKAWA, H.; KUDO, T.; KUZUHARA, M.; HODAPP, K.; ISHIZUKA, M.; JACOBSON, S.; KONISHI, M.; KUROKAWA, T.; NISHIKAWA, J.; OMIYA, M.; SERIZAWA, T.; UEDA, A.; VIEVARD, S. First detection of hydroxyl radical emission from an exoplanet atmosphere: high-dispersion characterization of WASP-33b using Subaru/IRD. **The Astrophysical Journal Letters**, v. 910, n. 1, p. L9, 2021.
9. BELLOCHE, A.; MENTEN, K. M.; COMITO, C.; MÜLLER, H. S. P.; SCHILKE, P.; OTT, J.; THORWIRTH, S.; HIERET, C. Detection of amino acetonitrile in Sgr B2(N). **Astronomy & Astrophysics**, v. 492, n. 3, p. 769–773, 2008.
10. BELLOCHE, A.; GARROD, R. T.; MÜLLER, H. S. P.; MENTEN, K. M.; COMITO, C.; SCHILKE, P. Increased complexity in interstellar chemistry: detection and chemical modeling of ethyl formate and *n*-propyl cyanide in Sagittarius B2(N). **Astronomy & Astrophysics**, v. 499, n. 1, p. 215–232, 2009.
11. GREENBERG, J. M. Cosmic dust and our origins. **Surface Science**, v. 500, n. 1–3, p. 793–822, 2002.
12. HERBST, E. Three milieux for interstellar chemistry: gas, dust, and ice. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 8, p. 3344–3359, 2014.
13. MENDOZA, E.; LEFLOCH, B.; LÓPEZ-SEPULCRE, A.; CECCARELLI, C.; CODELLA, C.; BOECHAT-ROBERTY, H. M.; BACHILLER, R. Molecules with a peptide link in protostellar shocks: a comprehensive study of L1157. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, v. 445, n. 1, p. 151–161, 2014.
14. CUPPEN, H. M.; WALSH, C.; LAMBERTS, T.; SEMENOV, D.; GARROD, R. T.; PENTEADO, E. M.; IOPPOLO, S. Grain surface models and data for astrochemistry. **Space Science Reviews**, v. 212, n. 1, p. 1–58, 2017.
15. DAINTITH, J.; GOULD, W. (Ed.). **The Facts on File: Dictionary of Astronomy**. 5. ed. Nova York (NY), Estados Unidos da América: Facts on File, Inc., 2015. (Facts on File Science Library).
16. INOKUTI, M. Radiation Physics as a Basis of Radiation Chemistry and Biology. *In*: DATZ, S. (Ed.). **Applied Atomic Collision Physics: Condensed Matter**. [S.l.]: Elsevier, 1983. v. 4, cap. 3, p. 179–236.
17. BOUDAÏFFA, B.; CLOUTIER, P.; HUNTING, D.; HUELS, M. A.; SANCHE, L. Resonant formation of dna strand breaks by low-energy (3 to 20 ev) electrons. **Science**, v. 287, n. 5458, p. 1658–1660, 2000.
18. MASON, N. J.; NAIR, B.; JHEETA, S.; SZYMAŃSKA, E. Electron induced chemistry: a new frontier in astrochemistry. **Faraday Discussions**, v. 168, p. 235–247, 2014.

19. CODELLA, C.; CECCARELLI, C.; CASELLI, P.; BALUCANI, N.; BARONE, V.; FONTANI, F.; LEFLOCH, B.; PODIO, L.; VITI, S.; FENG, S.; BACHILLER, R.; BIANCHI, E.; DULIEU, F.; JIMÉNEZ-SERRA, I.; HOLDSHIP, J.; NERI, R.; PINEDA, J. E.; PON, A.; SIMS, I.; SPEZZANO, S.; VASYUNIN, A. I.; ALVES, F.; BIZZOCCHI, L.; BOTTINELLI, S.; CAUX, E.; CHACÓN-TANARRO, A.; CHOUDHURY, R.; COUTENS, A.; FAVRE, C.; HILY-BLANT, P.; KAHANE, C.; AL-EDHARI, A. J.; LAAS, J.; LÓPEZ-SEPULCRE, A.; OSPINA, J.; OYA, Y.; PUNANOVA, A.; PUZZARINI, C.; QUENARD, D.; RIMOLA, A.; SAKAI, N.; SKOUTERIS, D.; TAQUET, V.; TESTI, L.; THEULÉ, P.; UGLIENGO, P.; VASTEL, C.; VAZART, F.; WIESENFELD, L.; YAMAMOTO, S. Seeds of life in space (SOLIS)-II. Formamide in protostellar shocks: Evidence for gas-phase formation. **Astronomy & Astrophysics**, v. 605, p. L3, 2017.
20. RUAUD, M.; GORTI, U. A three-phase approach to grain surface chemistry in protoplanetary disks: Gas, ice surfaces, and ice mantles of dust grains. **The Astrophysical Journal**, v. 885, n. 2, p. 146, 2019.
21. BAIANO, C.; LUPI, J.; TASINATO, N.; PUZZARINI, C.; BARONE, V. The role of state-of-the-art quantum-chemical calculations in astrochemistry: Formation route and spectroscopy of ethanimine as a paradigmatic case. **Molecules**, v. 25, n. 12, p. 2873, 2020.
22. SHINGLEDECKER, C. N.; MOLPECERES, G.; RIVILLA, V. M.; MAJUMDAR, L.; KÄSTNER, J. Isomers in interstellar environments. I. The case of *Z*- and *E*-cyanomethanimine. **The Astrophysical Journal**, v. 897, n. 2, p. 158, 2020.
23. JOACHAIN, C. J. **Quantum Collision Theory**. Amsterdã, Países Baixos: North-Holland Publishing Co., 1975. 710 p.
24. FABRIKANT, I. I.; EDEN, S.; MASON, N. J.; FEDOR, J. Recent Progress in Dissociative Electron Attachment: From Diatomics to Biomolecules. *In*: ARI-MONDO, E.; LIN, C. C.; YELIN, S. F. (Ed.). **Advances In Atomic, Molecular, and Optical Physics**. [S.l.]: Elsevier, 2017. v. 66, cap. 9, p. 545–657.
25. BALD, I.; LANGER, J.; TEGEDER, P.; INGÓLFSSON, O. From isolated molecules through clusters and condensates to the building blocks of life. **International Journal of Mass Spectrometry**, v. 277, n. 1–3, p. 4–25, 2008.
26. BÖHLER, E.; WARNEKE, J.; SWIDEREK, P. Control of chemical reactions and synthesis by low-energy electrons. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 24, p. 9219–9231, 2013.
27. KUPPERMANN, A.; GREENE, E. F. Chemical reaction cross sections and rate constants. **Journal of Chemical Education**, v. 45, n. 6, p. 361, 1968.
28. TURNER, B. E. Detection of interstellar cyanoacetylene. **The Astrophysical Journal**, v. 163, p. L35–L39, 1971.

29. DICKINSON, D. F. Detection of interstellar cyanoacetylene at 18 GHz. **Astrophysical Letters**, v. 12, p. 235–236, 1972.
30. SOLOMON, P. M.; JEFFERTS, K. B.; PENZIAS, A. A.; WILSON, R. W. Detection of millimeter emission lines from interstellar methyl cyanide. **The Astrophysical Journal**, v. 168, p. L107–L110, 1971.
31. SNYDER, L. E.; BUHL, D. Interstellar isocyanic acid. **The Astrophysical Journal**, v. 177, p. 619–623, 1972.
32. GLAVIN, D. P.; FREISSINET, C.; MILLER, K. E.; EIGENBRODE, J. L.; BRUNNER, A. E.; BUCH, A.; SUTTER, B.; JR., P. D. A.; ATREYA, S. K.; BRINCKERHOFF, W. B.; CABANE, M.; COLL, P.; CONRAD, P. G.; COSCIA, D.; DWORKIN, J. P.; FRANZ, H. B.; GROTZINGER, J. P.; LESHIN, L. A.; MARTIN, M. G.; MCKAY, C.; MING, D. W.; NAVARRO-GONZÁLEZ, R.; PAVLOV, A.; STEELE, A.; SUMMONS, R. E.; SZOPA, C.; TEINTURIER, S.; MAHAFFY, P. R. Evidence for perchlorates and the origin of chlorinated hydrocarbons detected by SAM at the Rocknest aeolian deposit in Gale crater. **Journal of Geophysical Research: Planets**, v. 118, n. 10, p. 1955–1973, 2013.
33. LESHIN, L. A.; MAHAFFY, P. R.; WEBSTER, C. R.; CABANE, M.; COLL, P.; CONRAD, P. G.; ARCHER, P. D.; ATREYA, S. K.; BRUNNER, A. E.; BUCH, A.; EIGENBRODE, J. L.; FLESCHE, G. J.; FRANZ, H. B.; FREISSINET, C.; GLAVIN, D. P.; MCADAM, A. C.; MILLER, K. E.; MING, D. W.; MORRIS, R. V.; NAVARRO-GONZÁLEZ, R.; NILES, P. B.; OWEN, T.; PEPIN, R. O.; SQUYRES, S.; STEELE, A.; STERN, J. C.; SUMMONS, R. E.; SUMNER, D. Y.; SUTTER, B.; SZOPA, C.; TEINTURIER, S.; TRAINER, M. G.; WRAY, J. J.; GROTZINGER, J. P. Volatile, isotope, and organic analysis of Martian fines with the Mars curiosity rover. **Science**, v. 341, n. 6153, p. 1238937, 2013.
34. GIANTURCO, F. A.; LUCCHESI, R. R.; SANNA, N. Calculation of low-energy elastic cross sections for electron-CF₄ scattering. **The Journal of Chemical Physics**, v. 100, n. 9, p. 6464–6471, 1994.
35. NATALENSE, A. P. P.; LUCCHESI, R. R. Cross section and asymmetry parameter calculation for sulfur 1s photoionization of SF₆. **The Journal of Chemical Physics**, v. 111, n. 12, p. 5344–5348, 1999.
36. DE SOUZA, G. L. C.; LEE, M.-T.; SANCHES, I. P.; RAWAT, P.; IGA, I.; DOS SANTOS, A. S.; MACHADO, L. E.; SUGOHARA, R. T.; BRESCANSIN, L. M.; HOMEM, M. G. P.; LUCCHESI, R. R. Cross sections for electron scattering by propane in the low- and intermediate-energy ranges. **Physical Review A**, v. 82, n. 1, p. 012709, 2010.
37. LEE, M.-T.; DE SOUZA, G. L. C.; MACHADO, L. E.; BRESCANSIN, L. M.; DOS SANTOS, A. S.; LUCCHESI, R. R.; SUGOHARA, R. T.; HOMEM, M.

- G. P.; SANCHES, I. P.; IGA, I. Electron scattering by methanol and ethanol: a joint theoretical-experimental investigation. **The Journal of Chemical Physics**, v. 136, n. 11, p. 114311, 2012.
38. HOMEM, M. G. P.; IGA, I.; FERRAZ, J. R.; DOS SANTOS, A. S.; MACHADO, L. E.; DE SOUZA, G. L. C.; BRESCANSIN, L. M.; LUCCHESI, R. R.; LEE, M.-T. Theoretical and experimental investigation of electron collisions with dimethyl sulfide. **Physical Review A**, v. 91, n. 1, p. 012713, 2015.
39. HOMEM, M. G. P.; IGA, I.; DA SILVA, L. A.; FERRAZ, J. R.; MACHADO, L. E.; DE SOUZA, G. L. C.; DA MATA, V. A. S.; BRESCANSIN, L. M.; LUCCHESI, R. R.; LEE, M.-T. Theoretical and experimental investigation of electron collisions with acetone. **Physical Review A**, v. 92, n. 3, p. 032711, 2015.
40. DE SOUZA, G. L. C.; DA SILVA, L. A.; DE SOUSA, W. J. C.; SUGOHARA, R. T.; IGA, I.; DOS SANTOS, A. S.; MACHADO, L. E.; HOMEM, M. G. P.; BRESCANSIN, L. M.; LUCCHESI, R. R.; LEE, M.-T. Electron collisions with small esters: a joint experimental-theoretical investigation. **Physical Review A**, v. 93, n. 3, p. 032711, 2016.
41. DA SILVA, L. A.; DA MATA, V. A. S.; DE SOUZA, G. L. C.; IGA, I.; MACHADO, L. E.; LUCCHESI, R. R.; LEE, M.-T.; HOMEM, M. G. P. Electron interaction with dimethyl disulfide in the low- and intermediate-energy range. **Physical Review A**, v. 94, n. 5, p. 052704, 2016.
42. HLOUSEK, B. A.; MARTIN, M. F.; ZAWADZKI, M.; KHAKOO, M. A.; MACHADO, L. E.; LUCCHESI, R. R.; DA MATA, V. A. S.; IGA, I.; LEE, M.-T.; HOMEM, M. G. P. Low to intermediate energy elastic electron scattering from dichloromethane (CH_2Cl_2). **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, v. 52, n. 2, p. 025204, 2018.
43. HLOUSEK, B. A.; MARTIN, M. F.; KHAKOO, M. A.; ZAWADZKI, M.; MOREIRA, G. M.; MAIOLI, L. S.; BETTEGA, M. H. F.; MACHADO, L. E.; DA MATA, V. A. S.; DA SILVA, A. J.; IGA, I.; LEE, M.-T.; HOMEM, M. G. P. Elastic scattering of electrons from chloroform. **Physical Review A**, v. 100, n. 5, p. 052709, 2019.
44. DA MATA, V. A. S.; HLOUSEK, B. A.; BARDELA, F. P.; DA SILVA, A. J.; SAKAAMINI, A.; HOMEM, M. G. P.; KHAKOO, M. A. Elastic electron scattering from chlorobenzene. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, v. 54, n. 3, p. 035201, 2021.
45. MASSEY, H. S. W.; BURHOP, E. H. S.; GILBODY, H. B. **Electronic and ionic impact phenomena**. Oxford, Inglaterra: Clarendon Press, 1969.
46. RAJ, D. A note on the use of the additivity rule for electron-molecule elastic scattering. **Physics Letters A**, v. 160, n. 6, p. 571–574, 1991.

47. BARDELA, F. P.; DA SILVA, A. J.; DA MATA, V. A. S.; HOMEM, M. G. P.; IGA, I.; SUGOHARA, R. T.; FUJIMOTO, M. M. Elastic electron collisions with trimethyl phosphate. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, v. 54, n. 7, p. 075203, 2021.
48. MENDES, L. A. V. **Estudos Fotodinâmicos por Espectroscopia Laser e Radiação Síncrotron: de Pequenos Hidrocarbonetos aos Polímeros**. Tese (Doutorado em Física) — Instituto de Física, Universidade Federal Fluminense, Niterói (RJ), Brasil, 2010.
49. ZETTILI, N. Scattering Theory. *In: Quantum Mechanics: Concepts and Applications*. 2. ed. Chichester, Inglaterra: Wiley, 2009. cap. 11, p. 617–652.
50. KOTLARCHYK, M. Scattering Theory. *In: LINDON, J. C.; TRANTER, G. E.; KOPPENAAL, D. W. (Ed.). Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*. 3. ed. Oxford, Inglaterra: Elsevier, 2017. v. 4, p. 35–43.
51. KOTLARCHYK, M. Cross Sections. *In: HUSSEIN, E. M. A. (Ed.). Radiation Mechanics: Principles and Practice*. Oxford, Inglaterra: Elsevier, 2007. cap. 3, p. 153–245.
52. BEDERSON, B.; KIEFFER, L. J. Total electron-atom collision cross sections at low energies — a critical review. **Reviews of Modern Physics**, v. 43, n. 4, p. 601–640, 1971.
53. MCEACHRAN, R. P.; ELFORD, M. T. The momentum transfer cross section and transport coefficients for low energy electrons in mercury. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, v. 36, n. 3, p. 427–441, 2003.
54. BUCKMAN, S. J.; ELFORD, M. T. Momentum transfer cross sections. *In: ITIKAWA, Y. (Ed.). Interactions of Photons and Electrons with Atoms*. 1. ed. [S.l.]: Springer, 2000, (Landolt-Börnstein — Group I Elementary Particles, Nuclei and Atoms, v. 17A). cap. 2.5, p. 2-35–2-55.
55. MENON, M. J. Topics on high-energy elastic hadron scattering. **Brazilian Journal of Physics**, v. 35, n. 1, p. 100–121, 2005.
56. BRANSDEN, B. H. Potential Scattering. *In: Atomic Collision Theory*. 1. ed. Nova York (NY), Estados Unidos da América: W. A. Benjamin, Inc., 1970, (Lecture Notes and Supplements in Physics, v. 12). p. 1–53.
57. LUCCHESI, R. R.; GIANTURCO, F. A. One-electron resonances in electron scattering from polyatomic molecules. **International Reviews in Physical Chemistry**, v. 15, n. 2, p. 429–466, 1996.
58. LANE, N. F. The theory of electron-molecule collisions. **Reviews of Modern Physics**, v. 52, n. 1, p. 29–119, 1980.

59. BRANSDEN, B. H.; MCDOWELL, M. R. C. Electron scattering by atoms at intermediate energies: I. Theoretical models. **Physics Reports**, v. 30, n. 3, p. 207–303, 1977.
60. GIANTURCO, F. A.; JAIN, A. The theory of electron scattering from polyatomic molecules. **Physics Reports**, v. 143, n. 6, p. 347–425, 1986.
61. RITCHIE, B. Use of two-potential theory in electron-molecule scattering: application to wide-angle e -H₂ scattering at 40 eV. **Physical Review A**, v. 29, n. 1, p. 92–95, 1984.
62. LIPPMANN, B. A.; SCHWINGER, J. Variational principles for scattering processes. I. **Physical Review**, v. 79, n. 3, p. 469, 1950.
63. BURKE, P. G.; CHANDRA, N.; GIANTURCO, F. A. Electron-molecule interactions. IV. Scattering by polyatomic molecules. **Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics**, v. 5, n. 12, p. 2212–2224, 1972.
64. ALTMAN, A. L.; CRACKNELL, A. P. Cubic Harmonics. **Reviews of Modern Physics**, v. 37, p. 19–32, 1965.
65. COHEN-TANNOUDJI, C.; DIU, B.; LALOË, F. **Quantum Mechanics: Angular Momentum, Spin, and Approximation Methods**. 2. ed. Weinheim, Alemanha: Wiley-VCH, 2020. v. 2. 944 p.
66. LUCCHESI, R. R.; MCKOY, V. Padé-approximant corrections to general variational expressions of scattering theory: application to 5σ photoionization of carbon monoxide. **Physical Review A**, v. 28, n. 3, p. 1382–1394, 1983.
67. NEWTON, R. G. Optical theorem and beyond. **American Journal of Physics**, v. 44, n. 7, p. 639–642, 1976.
68. DA MATA, V. A. S.; MENDES, R.; DE SOUZA, G. L. C. Impact of conformation on electron-scattering cross sections for formaldehyde dimers. **Physical Review A**, v. 98, n. 4, p. 042707, 2018.
69. FABRIKANT, I. I. Long-range effects in electron scattering by polar molecules. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, v. 49, n. 22, p. 222005, 2016.
70. CRAWFORD, O. H. Scattering of low-energy electrons from polar molecules. **The Journal of Chemical Physics**, v. 47, n. 3, p. 1100–1104, 1967.
71. GARRETT, W. R. Examination of scattering by a pair of fixed dipolar charges. **Physical Review A**, v. 4, n. 6, p. 2229–2235, 1971.

72. LANDAU, L. D.; LIFSHITZ, E. M. Elastic Collisions. *In: Quantum Mechanics: Non-relativistic Theory*. 3. ed. [S.l.]: Pergamon Press, 1977, (Course of Theoretical Physics, v. 3). cap. 17, p. 504–594.
73. BLANCO, F.; GARCÍA, G. Screening corrections for calculation of electron scattering from polyatomic molecules. **Physics Letters A**, v. 317, n. 5-6, p. 458–462, 2003.
74. 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.
75. 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.
76. LEE, M.-T.; IGA, I.; MACHADO, L. E.; BRESCANSIN, L. M.; Y CASTRO, E. A.; SANCHES, I. P.; DE SOUZA, G. L. C. Improvement on the complex optical potential for electron collisions with atoms and molecules. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 155, n. 1, p. 14–20, 2007.
77. CHO, H.; PARK, Y. S.; Y CASTRO, E. A.; DE SOUZA, G. L. C.; IGA, I.; MACHADO, L. E.; BRESCANSIN, L. M.; LEE, M.-T. A comparative experimental-theoretical study on elastic electron scattering by methane. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, v. 41, n. 4, p. 045203, 2008.
78. DA SILVA, M. B. **Espectroscopia Eletrônica por Perdas de Energia Aplicada ao Estudo de Transições**. Dissertação (Mestrado em Química) — Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos (SP), Brasil, 1999.
79. COMSTOCK, INC. **EG-451 Electron Monochromator Manual**. Oak Ridge (TN), Estados Unidos da América. (EG-451WR-MAN-0593).
80. 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 em Física) — Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos (SP), Brasil, 2002.
81. MOORE, J. H.; DAVIS, C. C.; COPLAN, M. A.; GREER, S. C. **Building Scientific Apparatus**. 4. ed. Cambridge, Inglaterra: Cambridge University Press, 2009.
82. NICKEL, J. C.; ZETNER, P. W.; SHEN, G.; TRAJMAR, S. Principles and procedures for determining absolute differential electron-molecule (atom) scattering cross sections. **Journal of Physics E: Scientific Instruments**, v. 22, n. 9, p. 730, 1989.

83. BARTSCHAT, K.; KUSHNER, M. J. Electron collisions with atoms, ions, molecules, and surfaces: Fundamental science empowering advances in technology. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 113, n. 26, p. 7026–7034, 2016.
84. SRIVASTAVA, S. K.; CHUTJIAN, A.; TRAJMAR, S. Absolute elastic differential electron scattering cross sections in the intermediate energy region. I. H₂. **The Journal of Chemical Physics**, v. 63, n. 6, p. 2659–2665, 1975.
85. SRIVASTAVA, S. K.; CHUTJIAN, A.; TRAJMAR, S. Absolute elastic differential electron scattering cross sections in the intermediate energy region. II. N₂. **The Journal of Chemical Physics**, v. 64, n. 4, p. 1340–1344, 1976.
86. SRIVASTAVA, S. K.; TRAJMAR, S.; CHUTJIAN, A.; WILLIAMS, W. Absolute elastic differential electron scattering cross sections in the intermediate energy region. III. SF₆ and UF₆. **The Journal of Chemical Physics**, v. 64, n. 7, p. 2767–2771, 1976.
87. BRINKMANN, R. T.; TRAJMAR, S. Effective path length corrections in beam-beam scattering experiments. **Journal of Physics E: Scientific Instruments**, v. 14, n. 2, p. 245, 1981.
88. HOMEM, M. G. P.; IGA, I.; SUGOHARA, R. T.; SANCHES, I. P.; LEE, M.-T. Role of adsorption effects on absolute electron-molecule cross-section calibration using the relative flow technique. **Review of Scientific Instruments**, v. 82, n. 1, p. 013109, 2011.
89. SAGARA, T.; BOESTEN, L. On the nonlinear pressure dependence of the flow rate in crossed-beam experiments. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, v. 31, n. 15, p. 3455–3464, 1998.
90. RUGAMAS, F.; ROUNDY, D.; MIKAEIAN, G.; VITUG, G.; RUDNER, M.; SHIH, J.; SMITH, D.; SEGURA, J.; KHAKOO, M. A. Angular profiles of molecular beams from effusive tube sources: I. Experiment. **Measurement Science and Technology**, v. 11, n. 12, p. 1750–1765, 2000.
91. KHAKOO, M. A.; BLUMER, J.; KEANE, K.; CAMPBELL, C.; SILVA, H.; LOPES, M. C. A.; WINSTEAD, C.; MCKOY, V.; DA COSTA, R. F.; FERREIRA, L. G.; LIMA, M. A. P.; F., B. M. H. Low-energy electron scattering from methanol and ethanol. **Physical Review A**, v. 77, n. 4, p. 042705, 2008.
92. BUK, M. V.; BARDELA, F. P.; DA SILVA, L. A.; IGA, I.; HOMEM, M. G. P. Elastic electron scattering from formamide. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, v. 51, n. 9, p. 095201, 2018.

93. MILLER, F. A.; LEMMON, D. H. The infrared and raman spectra of dicyanodiacetylene, $N\equiv C-C\equiv C-C\equiv C-C\equiv N$. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy**, v. 23, n. 5, p. 1415–1423, 1967.
94. HOMEM, M. G. P.; IGA, I.; DE SOUZA, G. L. C.; ZANELATO, A. I.; MACHADO, L. E.; FERRAZ, J. R.; DOS SANTOS, A. S.; BRESCANSIN, L. M.; LUCCHESI, R. R.; LEE, M.-T. Electron collisions with ammonia and formamide in the low-and intermediate-energy ranges. **Physical Review A**, v. 90, n. 6, p. 062704, 2014.
95. GRANOVSKY, A. A. **Firefly version 8**. Moscou, Rússia. Disponível em: <<http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>>.
96. SCHMIDT, M. W.; BALDRIDGE, K. K.; BOATZ, J. A.; ELBERT, S. T.; GORDON, M. S.; JENSEN, J. H.; KOSEKI, S.; MATSUNAGA, N.; NGUYEN, K. A.; SU, S.; WINDUS, T. L.; DUPUIS, M.; MONTGOMERY JR., J. A. General atomic and molecular electronic structure system. **Journal of Computational Chemistry**, v. 14, n. 11, p. 1347–1363, 1993.
97. SCHÄFER, A.; HUBER, C.; AHLRICHS, R. Pully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr. **The Journal of Chemical Physics**, v. 100, n. 8, p. 5829–5835, 1994.
98. FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; SCALMANI, G.; BARONE, V.; MENNUCCI, B.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; CARICATO, M.; LI, X.; HRATCHIAN, H. P.; IZMAYLOV, A. F.; BLOINO, J.; ZHENG, G.; SONNENBERG, J. L.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; VREVEN, T.; MONTGOMERY JR., J. A.; PERALTA, J. E.; OGLIARO, F.; BEARPARK, M.; HEYD, J. J.; BROTHERS, E.; KUDIN, K. N.; STAROVEROV, V. N.; KOBAYASHI, R.; NORMAND, J.; RAGHAVACHARI, K.; RENDELL, A.; BURANT, J. C.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; COSSI, M.; REGA, N.; MILLAM, J. M.; KLENE, M.; KNOX, J. E.; CROSS, J. B.; BAKKEN, V.; ADAMO, C.; JARAMILLO, J.; GOMPERS, R.; STRATMANN, R. E.; YAZYEV, O.; AUSTIN, A. J.; CAMMI, R.; POMELLI, C.; OCHTERSKI, J. W.; MARTIN, R. L.; MOROKUMA, K.; ZAKRZEWSKI, V. G.; VOTH, G. A.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J. J.; DAPPRICH, S.; DANIELS, A. D.; FARKAS, Ö.; FORESMAN, J. B.; ORTIZ, J. V.; CIOŚŁOWSKI, J.; FOX, D. J. **Gaussian 09**. Wallingford (CT), Estados Unidos da América, 2009. Disponível em: <<https://gaussian.com>>.
99. DUNNING JR., T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. **The Journal of Chemical Physics**, v. 90, n. 2, p. 1007–1023, 1989.

100. WOON, D. E.; DUNNING JR., T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 2, p. 1358–1371, 1993.
101. NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database. JOHNSON III, R. D. (Ed.). **Experimental data for HCCCN (Cyanoacetylene)**. Gaithersburg (MD), Estados Unidos da América, Release 19, abril de 2018. (Standard Reference Database Number 101). Disponível em: <<https://cccbdb.nist.gov>>. Acesso em: 12 de fevereiro de 2019.
102. NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database. JOHNSON III, R. D. (Ed.). **Experimental data for CH₃CN (Acetonitrile)**. Gaithersburg (MD), Estados Unidos da América, Release 20, agosto de 2019. (Standard Reference Database Number 101). Disponível em: <<https://cccbdb.nist.gov>>. Acesso em: 23 de outubro de 2019.
103. NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database. JOHNSON III, R. D. (Ed.). **Experimental data for HNCO (Isocyanic acid)**. Gaithersburg (MD), Estados Unidos da América, Release 20, agosto de 2019. (Standard Reference Database Number 101). Disponível em: <<https://cccbdb.nist.gov>>. Acesso em: 24 de janeiro de 2020.
104. NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database. JOHNSON III, R. D. (Ed.). **Experimental data for CHCl₃ (Chloroform)**. Gaithersburg (MD), Estados Unidos da América, Release 18, outubro de 2016. (Standard Reference Database Number 101). Disponível em: <<https://cccbdb.nist.gov>>. Acesso em: 28 de maio de 2018.
105. NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database. JOHNSON III, R. D. (Ed.). **Experimental data for C₆H₅Cl (chlorobenzene)**. Gaithersburg (MD), Estados Unidos da América, Release 19, abril de 2018. (Standard Reference Database Number 101). Disponível em: <<https://cccbdb.nist.gov>>. Acesso em: 02 de abril de 2019.
106. BODE, B. M.; GORDON, M. S. MacMolPlt: a graphical user interface for GAMESS. **Journal of Molecular Graphics and Modelling**, v. 16, n. 3, p. 133–138, 1998.
107. NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database. JOHNSON III, R. D. (Ed.). **Calculated polarizabilities for CHCl₃ (Chloroform): HF/aug-cc-pVTZ**. Gaithersburg (MD), Estados Unidos da América, Release 18, outubro de 2016. (Standard Reference Database Number 101). Disponível em: <<https://cccbdb.nist.gov>>. Acesso em: 28 de maio de 2018.
108. HARA, S. The scattering of slow electrons by hydrogen molecules. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 22, n. 3, p. 710–718, 1967.

109. PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. **Physical Review B**, v. 23, n. 10, p. 5048–5079, 1981.
110. LIAS, S. G. Ionization Energy Evaluation: Propiolonitrile. *In*: LINSTROM, P. J.; MALLARD, W. G. (Ed.). **NIST Chemistry WebBook**. Gaithersburg (MD), Estados Unidos da América: National Institute of Standards and Technology, (Standard Reference Database Number 69). Disponível em: <<https://doi.org/10.18434/T4D303>>. Acesso em: 12 de fevereiro de 2019.
111. LIAS, S. G. Ionization Energy Evaluation: Acetonitrile. *In*: LINSTROM, P. J.; MALLARD, W. G. (Ed.). **NIST Chemistry WebBook**. Gaithersburg (MD), Estados Unidos da América: National Institute of Standards and Technology, (Standard Reference Database Number 69). Disponível em: <<https://doi.org/10.18434/T4D303>>. Acesso em: 23 de outubro de 2019.
112. LIAS, S. G. Ionization Energy Evaluation: Isocyanic acid. *In*: LINSTROM, P. J.; MALLARD, W. G. (Ed.). **NIST Chemistry WebBook**. Gaithersburg (MD), Estados Unidos da América: National Institute of Standards and Technology, (Standard Reference Database Number 69). Disponível em: <<https://doi.org/10.18434/T4D303>>. Acesso em: 24 de janeiro de 2020.
113. LIAS, S. G. Ionization Energy Evaluation: Trichloromethane. *In*: LINSTROM, P. J.; MALLARD, W. G. (Ed.). **NIST Chemistry WebBook**. Gaithersburg (MD), Estados Unidos da América: National Institute of Standards and Technology, (Standard Reference Database Number 69). Disponível em: <<https://doi.org/10.18434/T4D303>>. Acesso em: 28 de maio de 2018.
114. LIAS, S. G. Ionization Energy Evaluation: Benzene, chloro-. *In*: LINSTROM, P. J.; MALLARD, W. G. (Ed.). **NIST Chemistry WebBook**. Gaithersburg (MD), Estados Unidos da América: National Institute of Standards and Technology, (Standard Reference Database Number 69). Disponível em: <<https://doi.org/10.18434/T4D303>>. Acesso em: 02 de abril de 2019.
115. SALVAT, F.; MARTÍNEZ, J. D.; MAYOL, R.; PARELLADA, J. Analytical Dirac-Hartree-Fock-Slater screening function for atoms ($z = 1-92$). **Physical Review A**, v. 36, n. 2, p. 467–474, 1987.
116. FURNESS, J. B.; MCCARTHY, I. E. Semiphenomenological optical model for electron scattering on atoms. **Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics**, v. 6, n. 11, p. 2280–2291, 1973.
117. LIDE, D. R. (Ed.). **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. 90. ed. Boca Raton (FL), Estados Unidos da América, 2010. 2760 p.

118. SHYN, T. W.; CARIGNAN, G. R. Angular distribution of electrons elastically scattered from gases: 1.5–400 eV on N₂. II. **Physical Review A**, v. 22, n. 3, p. 923–929, 1980.
119. DUBOIS, R. D.; RUDD, M. E. Differential cross sections for elastic scattering of electrons from argon, neon, nitrogen and carbon monoxide. **Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics**, v. 9, n. 15, p. 2657–2667, 1976.
120. JANSEN, R. H. J.; DE HEER, F. J.; LUYKEN, H. J.; VAN WINGERDEN, B.; BLAAUW, H. J. Absolute differential cross sections for elastic scattering of electrons by helium, neon, argon and molecular nitrogen. **Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics**, v. 9, n. 2, p. 185–212, 1976.
121. NIST Mass Spectrometry Data Center. WALLACE, W. E. (Dir.). Mass Spectra: Propiolonitrile. In: LINSTROM, P. J.; MALLARD, W. G. (Ed.). **NIST Chemistry WebBook**. Gaithersburg (MD), Estados Unidos da América: National Institute of Standards and Technology, (Standard Reference Database Number 69). Disponível em: <<https://doi.org/10.18434/T4D303>>. Acesso em: 11 de maio de 2019.
122. NIEMANN, H. B.; ATREYA, S. K.; BAUER, S. J.; CARIGNAN, G. R.; DEMICK, J. E.; FROST, R. L.; GAUTIER, D.; HABERMAN, J. A.; HARPOLD, D. N.; HUNTEN, D. M.; ISRAEL, G.; LUNINE, J. I.; KASPRZAK, W. T.; OWEN, T. C.; PAULKOVICH, M.; RAULIN, F.; RAAEN, E.; WAY, S. H. The abundances of constituents of Titan's atmosphere from the GCMS instrument on the Huygens probe. **Nature**, v. 438, n. 7069, p. 779–784, 2005.
123. DIBELER, V. H.; REESE, R. M.; FRANKLIN, J. L. Mass spectrometric study of cyanogen and cyanoacetylenes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 83, n. 8, p. 1813–1818, 1961.
124. BÜCHLER, U.; VOGT, J. Mass spectroscopic study of halocyanoacetylenes: Appearance energies and thermochemical data. **Organic Mass Spectrometry**, v. 14, n. 9, p. 503–506, 1979.
125. HARLAND, P. W. Appearance energies and enthalpies of formation from ionization of cyanoacetylene by 'monochromatic' electron impact. **International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes**, v. 70, n. 2, p. 231–236, 1986.
126. GILMORE, T. D.; FIELD, T. A. Absolute cross sections for dissociative electron attachment to HCCCN. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, v. 48, n. 3, p. 035201, 2015.
127. RANKOVIĆ, M.; NAG, P.; ZAWADZKI, M.; BALLAUF, L.; ŽABKA, J.; POLÁŠEK, M.; KOČIŠEK, J.; FEDOR, J. Electron collisions with cyanoacetylene HC₃N: vibrational excitation and dissociative electron attachment. **Physical Review A**, v. 98, n. 5, p. 052708, 2018.

128. SOMMERFELD, T.; KNECHT, S. Electronic interaction between valence and dipole-bound states of the cyanoacetylene anion. **The European Physical Journal D**, Springer, v. 35, n. 2, p. 207–216, 2005.
129. CHOUROU, S. T.; OREL, A. E. Dissociative electron attachment to HCN, HCCH and HCCCN. v. 300, n. 1, p. 012014, 2011.
130. SEBASTIANELLI, F.; GIANTURCO, F. A. Metastable anions of polyynes: dynamics of fragmentation/stabilization in planetary atmospheres after electron attachment. **The European Physical Journal D**, v. 66, n. 2, p. 1–9, 2012.
131. KAUR, J.; MASON, N.; ANTONY, B. Cross-section studies of cyanoacetylene by electron impact. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, v. 49, n. 22, p. 225202, 2016.
132. ELLIS-GIBBINGS, L.; COOPER, B.; TENNYSON, J.; PRICE, S. D. Electron ionisation of cyanoacetylene: Ionisation cross sections and dication formation. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, 2022. No prelo.
133. KAUR, J.; ANTONY, B. Cross section data for ionization of important cyanides. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 205, p. 74–82, 2015.
134. KAUR, J.; NAGHMA, R.; ANTONY, B. Electron induced ionisation of C₃ to C₆ ethanoates. **RSC Advances**, v. 5, n. 26, p. 20090–20097, 2015.
135. KAUR, J.; ANTONY, B. Electron induced ionization cross sections for astrophysical modelling. **International Journal of Mass Spectrometry**, v. 386, p. 24–31, 2015.
136. HABING, R. J.; MACDONALD, G. H. Methyl cyanide in Orion-KL. **Astronomy & Astrophysics**, v. 252, p. 705–711, 1991.
137. COUSTENIS, A.; SCHMITT, B.; KHANNA, R. K.; TROTTA, F. Plausible condensates in Titan's stratosphere from Voyager infrared spectra. **Planetary and Space Science**, v. 47, n. 10–11, p. 1305–1329, 1999.
138. EDARD, F.; TRONC, M. Resonant vibrational excitation of CH₃CN by low-energy electrons. **Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics**, v. 20, n. 8, p. L265–L269, 1987.
139. EDARD, F.; HITCHCOCK, A. P.; TRONC, M. π^* and σ^* shape resonances in the vibrational excitation of HCN, CH₃CN, and CH₃NC by low-energy electron impact. **Journal of Physical Chemistry**, v. 94, n. 7, p. 2768–2774, 1990.

140. ARFA, M. B.; TRONC, M. Symmetry selection rules vs. vibronic coupling in resonant selective vibrational excitation of polyatomic molecules by electron impact. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 50, n. 1, p. 117–128, 1990.
141. HENI, M.; ILLENBERGER, E. Electron attachment by saturated nitriles, acrylonitrile (C_2H_3CN), and benzonitrile (C_6H_5CN). **International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes**, v. 73, n. 1–2, p. 127–144, 1986.
142. SAILER, W.; PELC, A.; LIMÃO-VIEIRA, P.; MASON, N. J.; LIMTRAKUL, J.; SCHEIER, P.; PROBST, M.; MÄRK, T. D. Low energy electron attachment to CH_3CN . **Chemical Physics Letters**, v. 381, n. 1–2, p. 216–222, 2003.
143. ZAWADZKI, M.; KHAKOO, M. A. Low energy differential elastic electron scattering from acetonitrile (CH_3CN). **The Journal of Chemical Physics**, v. 149, n. 12, p. 124304, 2018.
144. BART, M.; HARLAND, P. W.; HUDSON, J. E.; VALLANCE, C. Absolute total electron impact ionization cross-sections for perfluorinated hydrocarbons and small halocarbons. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 3, n. 5, p. 800–806, 2001.
145. ZHOU, W.; WILKINSON, L.; LEE, J. W. L.; HEATHCOTE, D.; VALLANCE, C. Total electron ionization cross-sections for molecules of astrochemical interest. **Molecular Physics**, v. 117, n. 21, p. 3066–3075, 2019.
146. FUJIMOTO, M. M.; DE LIMA, E. V. R.; TENNYSON, J. Elastic scattering of low-energy electrons by CH_3CN and CH_3NC molecules. **The European Physical Journal D**, v. 69, n. 6, p. 1–8, 2015.
147. MAIOLI, L. S.; BETTEGA, M. H. F. Low-energy-electron scattering by CH_3CN . **The European Physical Journal D**, v. 71, n. 12, p. 1–5, 2017.
148. QUAN, D.; HERBST, E.; OSAMURA, Y.; ROUEFF, E. Gas-grain modeling of isocyanic acid (HNCO), cyanic acid (HOCN), fulminic acid (HCNO), and isofulminic acid (HONC) in assorted interstellar environments. **The Astrophysical Journal**, v. 725, n. 2, p. 2101, 2010.
149. ZAWADZKI, M.; ČÍŽEK, M.; HOUFEK, K.; ČURÍK, R.; FERUS, M.; CIVIŠ, S.; KOČIŠEK, J.; FEDOR, J. Resonances and dissociative electron attachment in HNCO. **Physical Review Letters**, v. 121, n. 14, p. 143402, 2018.
150. MODAK, P.; ANTONY, B. Electron scattering from HNCO. **The European Physical Journal D**, v. 75, n. 2, p. 1–9, 2021.
151. INOKUTI, M. Inelastic collisions of fast charged particles with atoms and molecules — The Bethe theory revisited. **Reviews of Modern Physics**, v. 43, n. 3, p. 297, 1971.

152. BLANCO, F.; DA SILVA, F. F.; LIMÃO-VIEIRA, P.; GARCÍA, G. Electron scattering cross section data for tungsten and beryllium atoms from 0.1 to 5000 eV. **Plasma Sources Science and Technology**, v. 26, n. 8, p. 085004, 2017.
153. STALEY, S. W.; STRNAD, J. T. Calculation of the energies of π^* negative ion resonance states by the use of Koopmans' theorem. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 98, n. 1, p. 116–121, 1994.
154. SHI, X.; STEPHEN, T. M.; BURROW, P. D. Temporary negative ions and vibrational excitation in CH₃Cl and CD₃Cl. **The Journal of Chemical Physics**, v. 96, n. 5, p. 4037–4039, 1992.
155. HITCHCOCK, A. P.; TRONC, M.; MODELLI, A. Electron transmission and inner-shell electron energy loss spectroscopy of acetonitrile, isocyanomethane, methyl thiocyanate, and isothiocyanatomethane. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 93, n. 8, p. 3068–3077, 1989.
156. BURROW, P. D.; HOWARD, A. E.; JOHNSTON, A. R.; JORDAN, K. D. Temporary anion states of hydrogen cyanide, methyl cyanide, and methylene dicyanide, selected cyanoethylenes, benzonitrile, and tetracyanoquinodimethane. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 96, n. 19, p. 7570–7578, 1992.
157. NENNER, I.; SCHULZ, G. J. Temporary negative ions and electron affinities of benzene and *N*-heterocyclic molecules: pyridine, pyridazine, pyrimidine, pyrazine, and *s*-triazine. **The Journal of Chemical Physics**, v. 62, n. 5, p. 1747–1758, 1975.
158. MODELLI, A.; BURROW, P. D. Electron-transmission study of the temporary anion states of substituted pyridines. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 32, n. 3, p. 263–276, 1983.
159. FERCH, J.; MASCHÉ, C.; RAITH, W. Total cross section measurement for e-CO₂ scattering down to 0.07 eV. **Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics**, v. 14, n. 3, p. L97–L100, 1981.
160. HOFFMAN, K. R.; DABABNEH, M. S.; HSIEH, Y.-F.; KAUPPILA, W. E.; POL, V.; SMART, J. H.; STEIN, T. S. Total-cross-section measurements for positrons and electrons colliding with H₂, N₂, and CO₂. **Physical Review A**, v. 25, n. 3, p. 1393–1403, 1982.
161. BUCKMAN, S. J.; ELFORD, M. T.; NEWMAN, D. S. Electron scattering from vibrationally excited CO₂. **Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics**, v. 20, n. 19, p. 5175–5182, 1987.
162. SZMYTKOWSKI, C.; ZECCA, A.; KARWASZ, G.; OSS, S.; MACIAG, K.; MARINKOVIC, B.; BRUSA, R. S.; GRISENTI, R. Absolute total cross sections

for electron-CO₂ scattering at energies from 0.5 to 3000 eV. **Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics**, v. 20, n. 21, p. 5817–5825, 1987.

163. KIMURA, M.; SUEOKA, O.; HAMADA, A.; TAKEKAWA, M.; ITIKAWA, Y.; TANAKA, H.; BOESTEN, L. Remarks on total and elastic cross sections for electron and positron scattering from CO₂. **The Journal of Chemical Physics**, v. 107, n. 17, p. 6616–6620, 1997.
164. FANG, X.; PARK, S.; SAITO, T.; TUNNICLIFFE, R.; GANESAN, A. L.; RIGBY, M.; LI, S.; YOKOUCHI, Y.; FRASER, P. J.; HARTH, C. M.; KRUMMEL, P. B.; MÜHLE, J.; O'DOHERTY, S.; SALAMEH, P. K.; SIMMONDS, P. G.; WEISS, R. F.; YOUNG, D.; LUNT, M. F.; MANNING, A. J.; GRESSENT, A.; PRINN, R. G. Rapid increase in ozone-depleting chloroform emissions from China. **Nature Geoscience**, v. 12, n. 2, p. 89–93, 2019.
165. SCHEUNEMANN, H.-U.; ILLENBERGER, E.; BAUMGÄRTEL, H. Dissociative electron attachment to CCl₄, CHCl₃, CH₂Cl₂ and CH₃Cl. **Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie**, v. 84, n. 6, p. 580–585, 1980.
166. GUERRA, M.; JONES, D.; DISTEFANO, G.; SCAGNOLARI, F.; MODELLI, A. Temporary anion states in the chloromethanes and in monochloroalkanes. **The Journal of Chemical Physics**, v. 94, n. 1, p. 484–490, 1991.
167. MATEJČÍK, Š.; SENN, G.; SCHEIER, P.; KIENDLER, A.; STAMATOVIĆ, A.; MÄRK, T. D. Dissociative electron attachment cross section to CHCl₃ using a high resolution crossed beams technique. **The Journal of Chemical Physics**, v. 107, n. 21, p. 8955–8962, 1997.
168. MATEJČÍK, Š.; FOLTIN, V.; STANO, M.; SKALNÝ, J. D. Temperature dependencies in dissociative electron attachment to CCl₄, CCl₂F₂, CHCl₃ and CHBr₃. **International Journal of Mass Spectrometry**, v. 223, p. 9–19, 2003.
169. AFLATOONI, K.; GALLUP, G. A.; BURROW, P. D. Temporary anion states of dichloroalkanes and selected polychloroalkanes. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 104, n. 31, p. 7359–7369, 2000.
170. AFLATOONI, K.; BURROW, P. D. Total cross sections for dissociative electron attachment in dichloroalkanes and selected polychloroalkanes: the correlation with vertical attachment energies. **The Journal of Chemical Physics**, v. 113, n. 4, p. 1455–1464, 2000.
171. DENIFL, S.; MAURACHER, A.; SULZER, P.; BACHER, A.; MÄRK, T. D.; SCHEIER, P. Free electron attachment to the chloromethane CHCl₃. **International Journal of Mass Spectrometry**, v. 265, n. 2-3, p. 139–145, 2007.

172. KOPYRA, J.; SZAMREJ, I.; GRAUPNER, K.; GRAHAM, L. M.; FIELD, T. A.; SULZER, P.; DENIFL, S.; MÄRK, T. D.; SCHEIER, P.; FABRIKANT, I. I.; BRAUN, B.; RUF, M.-W.; HOTOP, H. Low-energy electron attachment to chloroform (CHCl_3) molecules: a joint experimental and theoretical study. **International Journal of Mass Spectrometry**, v. 277, n. 1–3, p. 130–141, 2008.
173. KARWASZ, G. P.; BRUSA, R. S.; PIAZZA, A.; ZECCA, A. Total cross sections for electron scattering on chloromethanes: formulation of the additivity rule. **Physical Review A**, v. 59, n. 2, p. 1341–1347, 1999.
174. NATALENSE, A. P. P.; BETTEGA, M. H. F.; FERREIRA, L. G.; LIMA, M. A. P. Halogenation effects in electron scattering from CHF_3 , CH_2F_2 , CH_3F , CHCl_3 , CH_2Cl_2 , CH_3Cl , CFCl_3 , CF_2Cl_2 , and CF_3Cl . **Physical Review A**, v. 59, n. 1, p. 879, 1999.
175. BELFROID, A.; SEINEN, W.; VAN GESTEL, K.; HERMENS, J. The acute toxicity of chlorobenzenes for earthworms (*Eisenia andrei*) in different exposure systems. **Chemosphere**, v. 26, n. 12, p. 2265–2277, 1993.
176. MODELLI, A.; VENUTI, M. Temporary π^* and σ^* anions and dissociative electron attachment in chlorobenzene and related molecules. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 105, n. 24, p. 5836–5841, 2001.
177. SKALICKÝ, T.; CHOLLET, C.; PASQUIER, N.; ALLAN, M. Properties of the π^* and σ^* states of the chlorobenzene anion determined by electron impact spectroscopy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 4, n. 15, p. 3583–3590, 2002.
178. LUNT, S. L.; FIELD, D.; HOFFMANN, S. V.; GULLEY, R. J.; ZIESEL, J. P. Very low energy electron scattering in $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ and $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, v. 32, n. 11, p. 2707, 1999.
179. MAKOCHEKANWA, C.; SUEOKA, O.; KIMURA, M. A comparative study of electron and positron scattering from chlorobenzene ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$) and chloropentafluorobenzene ($\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}$) molecules. **The Journal of Chemical Physics**, v. 119, n. 23, p. 12257–12263, 2003.
180. BARBOSA, A. S.; VARELLA, M. T. DO N.; SANCHEZ, S. D'A.; AMEIXA, J.; BLANCO, F.; GARCÍA, G.; LIMÃO-VIEIRA, P.; DA SILVA, F. F.; BETTEGA, M. H. F. Theoretical and experimental study on electron interactions with chlorobenzene: shape resonances and differential cross sections. **The Journal of Chemical Physics**, v. 145, n. 8, p. 084311, 2016.
181. PRAJAPATI, D.; YADAV, H.; VINODKUMAR, M.; LIMBACHIYA, C.; VINODKUMAR, P. C. Electron impact scattering study on chlorobenzene. **Molecular Physics**, v. 117, n. 14, p. 1838–1849, 2019.

182. JAIN, A.; BALUJA, K. L. Total (elastic plus inelastic) cross sections for electron scattering from diatomic and polyatomic molecules at 10–5000 eV: H₂, Li₂, HF, CH₄, N₂, CO, C₂H₂, HCN, O₂, HCl, H₂S, PH₃, SiH₄, and CO₂. **Physical Review A**, v. 45, n. 1, p. 202–218, 1992.
183. KU, H. H. Notes on the use of propagation of error formulas. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, v. 70, n. 4, p. 263–273, 1966.

A - Anexos

A.1 - Potenciais de Interação Utilizados nos Cálculos do ePolyScat

A dinâmica da interação e^- -T é representada por meio de um potencial óptico complexo [vide equação (3.3)]. No entanto, no ePS, a fim de tornar as equações de espalhamento numericamente solucionáveis com considerável diminuição na demanda por recursos computacionais o formalismo *two-potential*, dado pelas equações (3.6) e (3.7) é convocado, cada componente com uma contribuição singular.

O potencial estático, descreve a interação de Coulomb média entre o(s) elétron(s) e núcleo(s) atômico(s) do alvo e o elétron do contínuo:

$$U_{\text{st}}(\mathbf{r}) = 2 \left[- \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_a|} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|} d\mathbf{r}_1 \right]. \quad (\text{A.1})$$

O primeiro termo do lado direito da equação acima representa a atração e^- -núcleo e o segundo a repulsão e^- -elétron. A função $\rho(\mathbf{r})$ é a densidade de carga, dada por

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N N_i |\xi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (\text{A.2})$$

onde N_i é o número de ocupação do orbital ξ_i .

A interação devido à troca, representada por

$$U_{\text{ex}}(\mathbf{r})F(\mathbf{r}) = 2 \sum_{i=1}^N N_i \left[\int \frac{\xi_i^*(\mathbf{r}_1)F(\mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|} d\mathbf{r}_1 \right] \xi_i(\mathbf{r}), \quad (\text{A.3})$$

também chamado de potencial de troca exato, surge como consequência da indistinguibilidade dos elétrons. Observa-se uma clara dependência com a função de onda de espalhamento, $F(\mathbf{r})$, cuja obtenção é efetuada iterativamente. Como chute inicial, adota-se o potencial de troca local, obtido através do modelo de Hara,¹⁰⁸

baseado na aproximação do gás de elétrons livres (FEG):

$$U_{\text{ex}}^{\text{loc}}(\mathbf{r}) = \frac{4k_{\text{F}}}{\pi} \left(\frac{1}{2} + \frac{1 - \eta^2}{4\eta} \ln \left| \frac{1 + \eta}{1 - \eta} \right| \right), \quad (\text{A.4})$$

no qual

$$\eta = \frac{(k_0^2 + 2I + k_{\text{F}}^2)^{1/2}}{k_{\text{F}}}. \quad (\text{A.5})$$

O termo I é tomado como a IE1 do alvo, e

$$k_{\text{F}} = [3\pi^2 \rho(\mathbf{r})]^{1/3} \quad (\text{A.6})$$

é o momento de Fermi.

O potencial de correlação-polarização é composto por duas componentes. O termo de longo alcance representa a polarização da densidade de carga do alvo em resposta à interação com o campo elétrico do elétron do contínuo a distâncias muito grandes do centro espalhador. Dado que o campo elétrico é medido em termos das polarizabilidades isotrópica (α_0) e anisotrópica (α_2), a polarização é descrita por⁶⁰

$$U_{\text{pol}}(\mathbf{r}) = -\frac{\alpha_0}{r^4} - \frac{\alpha_2}{r^4} P_2[\cos(\theta)], \quad (\text{A.7})$$

na qual

$$\alpha_0 = \frac{\alpha_{zz} + \alpha_{xx} + \alpha_{yy}}{3} \quad (\text{A.8})$$

e

$$\alpha_2 = \frac{2\alpha_{zz} - \alpha_{xx} - \alpha_{yy}}{3}. \quad (\text{A.9})$$

O potencial de correlação exerce papel quando o elétron do contínuo penetra o centro espalhador, de modo que cada elétron do alvo sente sua ação instantânea e individualmente, causando grande agitação na densidade de carga. O modelo de Perdew e Zunger,¹⁰⁹ também baseado no FEG, foi adotado para

representar esse fenômeno:

$$U_{\text{cor}}(\mathbf{r}) = 2 \begin{cases} 0,0311 \ln(r_s) - 0,0584 + 0,00133r_s \ln(r_s) - 0,0084r_s, & r_s < 1 \\ \gamma \left(1 + \frac{7}{6}\beta_1 r_s^{1/2} + \frac{4}{3}\beta_2 r_s \right) \\ \frac{\quad}{(1 + \beta_1 r_s^{1/2} + \beta_2 r_s)^2}, & r_s \geq 1 \end{cases}, \quad (\text{A.10})$$

onde $\gamma = -0,1423$, $\beta_1 = 1,0529$, $\beta_2 = 0,3334$, e r_s , o raio eletrônico de Fermi no modelo do FEG, é dado por

$$r_s = \left[\frac{3}{4\pi\rho(\mathbf{r})} \right]^{1/3}. \quad (\text{A.11})$$

O aumento da energia do elétron do contínuo a níveis maiores do que o limiar de excitação do alvo ocasiona eventuais processos inelásticos, também chamados de processos de absorção, que, conseqüentemente, causam a redução do fluxo de elétrons correspondente ao canal elástico. Para representar esses fenômenos é utilizado o SQFSM de Lee *et al.*,⁷⁶ o qual difere do QFSM3 de Staszewska *et al.*⁷⁵ pela inclusão de um fator de escala:

$$U_{\text{ab}}(\mathbf{r}) = -\rho(\mathbf{r})(2T_{\text{loc}})^{1/2} \left(\frac{8\pi k_{\text{F}}^3}{5k_0^2} \right) H(\alpha + \beta - k_{\text{F}}^2)(A + B + C)\zeta, \quad (\text{A.12})$$

onde^{75,182}

$$2T_{\text{loc}} = 2k_0^2 - [U_{\text{st}}(\mathbf{r}) + U_{\text{ex}}(\mathbf{r}) + U_{\text{CP}}(\mathbf{r})] \quad (\text{A.13})$$

é o dobro da energia cinética local do elétron espalhado, e A , B e C são dados por

$$A = \frac{5k_{\text{F}}^3}{\alpha - k_{\text{F}}^2}, \quad (\text{A.14})$$

$$B = \frac{k_{\text{F}}^3[5(k_0^2 - \beta) + 2k_{\text{F}}^2]}{(k_0^2 - \beta)^2} \quad (\text{A.15})$$

e

$$C = 2H(\alpha + \beta - k_0^2) \frac{(\alpha + \beta - k_0^2)^{5/2}}{(k_0^2 - \beta)^2}. \quad (\text{A.16})$$

Nas equações (A.12) e (A.16), $H(x)$ é uma função de Heaviside, tal que

$$H(x) = \begin{cases} 0, & x < 0 \\ 1, & x \geq 0 \end{cases}. \quad (\text{A.17})$$

Staszewska *et al.*⁷⁵ e, *a posteriori*, Jain e Baluja¹⁸² definiram os termos α e β como

$$\alpha = \frac{2k_F^2 + 4(2\Delta - I) - [U_{st}(\mathbf{r}) + U_{ex}(\mathbf{r}) + U_{CP}(\mathbf{r})]}{2} \quad (\text{A.18})$$

e

$$\beta = \frac{2k_F^2 + 4(I - \Delta) - [U_{st}(\mathbf{r}) + U_{ex}(\mathbf{r}) + U_{CP}(\mathbf{r})]}{2}, \quad (\text{A.19})$$

nos quais I , assim como na equação (A.5), é a IE1 do alvo e Δ é a energia de excitação média do alvo.¹⁸² O fator de escala proposto por Lee *et al.*,⁷⁶ a saber,

$$\zeta = 1 + Mk_0r_s - \frac{N}{k_0r_s} \quad (\text{A.20})$$

é um fator adimensional, cujos segundo e terceiro termos do lado direito da equação denotam correções para regiões de baixas e altas densidades eletrônicas, respectivamente. Para uma vasta variedade de alvos, a melhor concordância entre as TCS e TACS teóricas e os dados experimentais foi alcançada definindo $M = 0,12$ e $N = 2,2$, de acordo com Lee *et al.*⁷⁶

A.2 - Análise dos Erros Experimentais

Medidas de observáveis em laboratório estão sujeitas a incertezas, ou seja, não são exatas. A exatidão e precisão dos resultados associados aos experimentos estão sujeitas a flutuações provenientes de diversos fatores inerentes ao tipo de experimento conduzido. Se um processo de medida for repetido inúmeras vezes em condições aproximadamente idênticas, os valores numéricos gerados não serão necessariamente iguais e poderão ser utilizados para compor a estimativa numérica do erro experimental, desde que o processo esteja sob condições de controle estatístico.

Para a estimativa do erro total relacionado às medidas das seções de choque neste trabalho, foi aplicado um procedimento de propagação de erros,¹⁸³ no

qual a incerteza percentual é dada considerando que a variância total é determinada pela soma das variâncias de todas as incertezas experimentais, *i.e.*,

$$\Delta^2 = \sum_{i=1}^m \Delta_i^2. \quad (\text{A.21})$$

Os termos no somatório apresentam erros empíricos associados a vários fatores, dentre eles: distribuição em energia do feixe de elétrons; precisão nominal no ângulo zero; flutuações na pressão amostral no reservatório; medidas relativas [espalhamento pelo feixe de gás e/ou por gases deslocalizados (*background*)]; valores das DCSs do gás padrão; processo de normalização; processo de extrapolação e integração numérica (no caso das ICSs e MTCSs).

Ressalta-se, contudo, que o conceito de exatidão abrange o instrumento, seu ambiente e modo de operação, de modo a “saída” de um equipamento está sujeita à influência de infinitos fatores de “entrada”. Ao definir-se um processo de calibração para o espectrômetro deve-se garantir que as variáveis de “entrada”, as quais são responsáveis pela maior parcela do erro global, estejam aproximadamente constantes dentro de certos limites para que o efeito das demais variáveis dentro do controle estatístico seja pequeno.