

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

**ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA DE MOLÉCULAS
HALOGENADAS**

Adevânia Justino da Silva*

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

Orientador: Prof. Dr. Manoel Gustavo Petrucelli Homem

*Bolsista: CNPq

SÃO CARLOS

2022



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Adevânia Justino da Silva, realizada em 29/09/2022.

Comissão Julgadora:

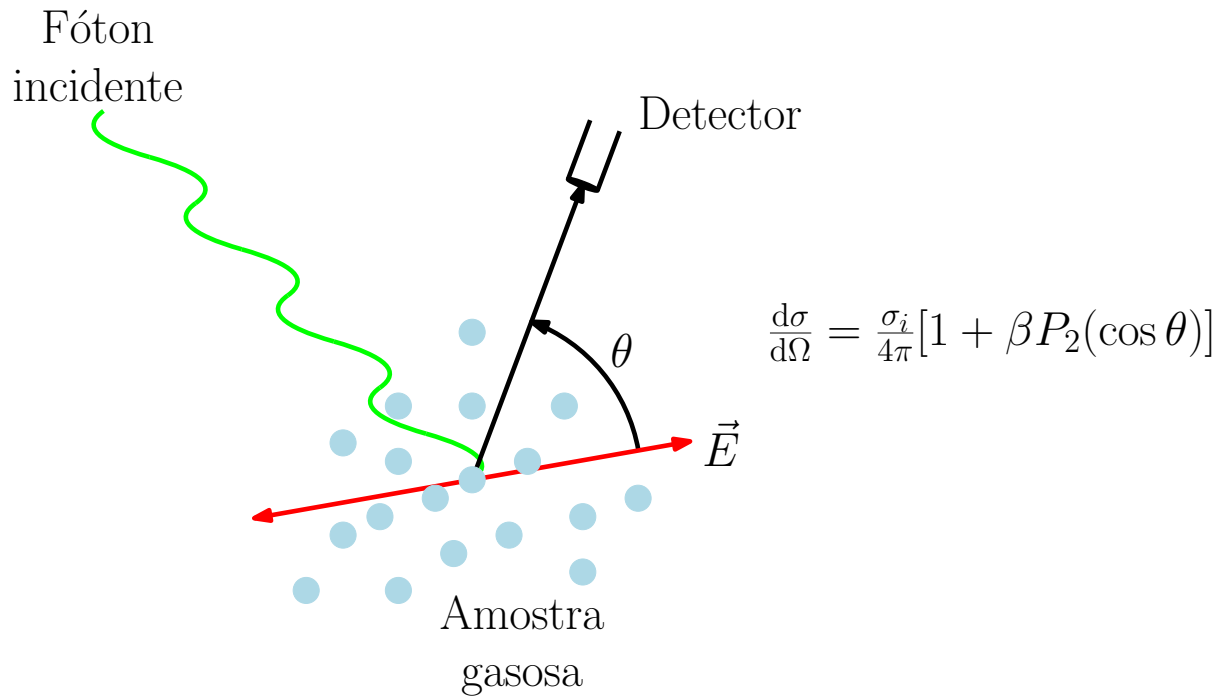
Prof. Dr. Manoel Gustavo Petrucelli Homem (UFSCar)

Profa. Dra. Ana Paula de Lima Batista (UFSCar)

Prof. Dr. Frederico Vasconcellos Prudente (UFBA)

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

Graphical Abstract



Este 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 130554/2021-9.

Agradecimentos

- A Deus, pela oportunidade de existir nesse tempo e espaço e o presente de coexistir com pessoas tão queridas e amadas.
- À minha família, ao meu pai um homem de valor e à minha mãe uma mulher inigualável na sua existência. Ao meu irmão, por ser um exemplo e por mostrar que era possível. À minha tia Ana Cristina por ser amor, abrigo e morada. À minha prima Cecília, pela oportunidade de aprender a estar com ela. À Flávia pelo acolhimento.
- Em especial ao meu marido, por traduzir verdadeiramente a palavra “companheiro” e pelo amor de me permitir.
- Ao meu orientador professor Dr. Manoel Gustavo, pela paciência, resiliência e crença no potencial que eu mesma não julgava existir. Um homem de valor e gentileza permanente.
- Às minhas colegas de trabalho, pela honra da companhia, amizade e apoio. Em especial à Ana, com quem aprendi tanto e me apeguei de forma tão doce e significativa. À Fernanda, pela insubstituível presença e conselhos. E à Nicolý, por ser uma graça de pessoa.
- Aos meus amigos Thabata e Rodrigo e à pequena Melina, por se apresentarem uma família tão compreensiva e amada no caminhar dessa travessia. Aos meus amigos Michel e Eduardo, pelo carinho e conforto que, mesmo sem saber, sempre ajudaram a manter minha sanidade e a cabeça no lugar na posição de um lugar seguro, mostrando que é falta de educação deixar um amigo esperando. À minha amiga querida Pâmela, por entender a minha falta e estar sempre de braços abertos para me receber e ser capaz de me dar presentes tão amados, como meu afilhado. À minha amiga Vanessa, por vencer e superar o insuperável, se tornando, a cada dia, tão admirável.

- A todas essas pessoas, a minha mais sincera gratidão.
- Agradeço à professora Dr. Ione, pelos equipamentos e a estrutura do LCEF que tornou possível a realização deste trabalho.
- À UFSCar, ao departamento de química e ao Programa de Pós-Graduação, pelo espaço e infraestrutura.
- Ao CNPq, pela concessão da bolsa.

Lista de Abreviaturas

EPEE Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons

FOG Força de Oscilador Generalizada

FOO Força de Oscilador Ótica

HF Hartree-Fock

TE *Transmission Energy*
Energia de transmissão

UV Ultravioleta

VOC *Volatile Organic Compound*
Composto Orgânico Volátil

VUV *Vacuum Ultraviolet*
Ultravioleta de Vácuo

Lista de Figuras

2.1	Diagrama esquemático do processo de fotoabsorção por uma molécula e principais canais de decaimento de valência.	5
2.2	Representação esquemática entre a direção de oscilação do campo elétrico da radiação incidente e a direção de ejeção do fotoelétron.	9
2.3	Representação esquemática da distribuição angular dos fotoelétrons, dada pelo parâmetro de assimetria (β), em relação ao vetor de polarização da radiação incidente	10
4.1	Representação genérica dos vetores de colisão em um típico processo de espalhamento de um elétron por uma molécula	17
4.2	Espectrômetro de espalhamento de elétrons	21
4.3	Fotografia mostrando a parte interna do espectrômetro	22
4.4	Fotografia externa da câmara de espalhamento	22
4.5	Detalhes da geometria do analisador de energia de elétrons (AC-901 Comstock) do tipo setor esférico utilizado no presente trabalho	24
5.1	Representação da molécula de CH_2Cl_2 . Figura obtida com o emprego do software MacMolPlot utilizando a geometria experimental.	27
5.2	(a) Espectro de perda de energia de elétrons para a molécula de CH_2Cl_2 obtido na faixa de energia de 5 a 21 eV com $E_0 = 100$ eV e $\theta = 0^\circ$; (b) Espectro de fotoabsorção obtido a partir dos dados de perda de energia de elétrons. A curva em vermelho mostra os dados de Lange <i>et al.</i>	29
5.3	Seções de choque e parâmetros de assimetria para a fotoionização do orbital HOMO da molécula de CH_2Cl_2 levando ao estado iônico ${}^2\text{B}_2$ ($7b_2^{-1}$).	33
5.4	Seções de choque e parâmetros de assimetria para a fotoionização do orbital HOMO-1 da molécula de CH_2Cl_2 levando ao estado iônico ${}^2\text{B}_1$ ($3b_1^{-1}$).	34

5.5	Seções de choque e parâmetros de assimetria para a fotoionização do orbital HOMO–2 da molécula de CH_2Cl_2 levando ao estado iônico 2A_1 ($9a_1^{-1}$). . .	35
5.6	Seções de choque e parâmetros de assimetria para a fotoionização do orbital HOMO–3 da molécula de CH_2Cl_2 levando ao estado iônico 2A_2 ($2a_2^{-1}$). . .	36
5.7	Seções de choque e parâmetros de assimetria para a fotoionização do orbital HOMO–4 da molécula de CH_2Cl_2 levando ao estado iônico 2B_2 ($6b_2^{-1}$). . .	37
5.8	Seções de choque de fotoionização teórica em comparação com os dados experimentais de fotoabsorção para a molécula de CH_2Cl_2	39
5.9	Representação da molécula de CHCl_3 . Figura obtida com o emprego do software MacMolPlot utilizando a geometria experimental.	40
5.10	Seções de choque e parâmetros de assimetria para a fotoionização do orbital HOMO da molécula de CHCl_3 levando ao estado iônico 2A_2 ($2a_2^{-1}$).	44
5.11	Seções de choque e parâmetros de assimetria para a fotoionização do orbital HOMO–1 da molécula de CHCl_3 levando ao estado iônico 2E ($9e^{-1}$).	45
5.12	Seções de choque e parâmetros de assimetria para a fotoionização do orbital HOMO–2 do CHCl_3 levando ao estado 2A_1 ($9a_1^{-1}$).	46
5.13	Seções de choque e parâmetros de assimetria para a fotoionização do orbital HOMO–3 da molécula de CHCl_3 levando ao estado 2E ($8e^{-1}$).	47
5.14	Seções de choque e parâmetros de assimetria para a fotoionização do orbital HOMO–4 do CHCl_3 levando ao estado 2E ($7e^{-1}$).	48
5.15	Seções de choque e parâmetros de assimetria para a fotoionização do orbital HOMO–5 da molécula de CHCl_3 levando ao estado 2A_1 ($8a_1^{-1}$).	49
5.16	Seções de choque e parâmetros de assimetria para a fotoionização do orbital HOMO–6 da molécula de CHCl_3 levando ao estado 2A_1 ($7a_1^{-1}$).	50
5.17	Seções de choque parciais para a fotoionização dos sete orbitais mais externos da molécula de CHCl_3 juntamente com a soma (fotoionização total).	51
B.1	Seções de choque e parâmetros de assimetria para a fotoionização do orbital HOMO da molécula de CH_2Cl_2 comparando as aproximações de comprimento (L), velocidade (V) e a média de ambos (M).	62

B.2	Seções de choque e parâmetros de assimetria para a fotoionização do orbital HOMO-1 da molécula de CH_2Cl_2 comparando as aproximações de comprimento (L), velocidade (V) e a média de ambos (M).	63
B.3	Seções de choque e parâmetros de assimetria para a fotoionização do orbital HOMO-2 da molécula de CH_2Cl_2 comparando as aproximações de comprimento (L), velocidade (V) e a média de ambos (M).	64
B.4	Seções de choque e parâmetros de assimetria para a fotoionização do orbital HOMO-3 da molécula de CH_2Cl_2 comparando as aproximações de comprimento (L), velocidade (V) e a média de ambos (M).	65
B.5	Seções de choque e parâmetros de assimetria para a fotoionização do orbital HOMO-4 da molécula de CH_2Cl_2 comparando as aproximações de comprimento (L), velocidade (V) e a média de ambos (M).	66
B.6	Seções de choque e parâmetros de assimetria para a fotoionização do orbital HOMO da molécula de CHCl_3 comparando as aproximações de comprimento (L), velocidade (V) e a média de ambos (M).	67
B.7	Seções de choque e parâmetros de assimetria para a fotoionização do orbital HOMO-1 da molécula de CHCl_3 comparando as aproximações de comprimento (L), velocidade (V) e a média de ambos (M).	68
B.8	Seções de choque e parâmetros de assimetria para a fotoionização do orbital HOMO-2 da molécula de CHCl_3 comparando as aproximações de comprimento (L), velocidade (V) e a média de ambos (M).	69
B.9	Seções de choque e parâmetros de assimetria para a fotoionização do orbital HOMO-3 da molécula de CHCl_3 comparando as aproximações de comprimento (L), velocidade (V) e a média de ambos (M).	70
B.10	Seções de choque e parâmetros de assimetria para a fotoionização do orbital HOMO-4 da molécula de CHCl_3 comparando as aproximações de comprimento (L), velocidade (V) e a média de ambos (M).	71
B.11	Seções de choque e parâmetros de assimetria para a fotoionização do orbital HOMO-5 da molécula de CHCl_3 comparando as aproximações de comprimento (L), velocidade (V) e a média de ambos (M).	72

B.12 Seções de choque e parâmetros de assimetria para a fotoionização do orbital HOMO-6 da molécula de CHCl_3 comparando as aproximações de comprimento (L), velocidade (V) e a média de ambos (M).	73
--	----

Resumo

ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA DE MOLÉCULAS HALOGENADAS.

Apresentamos uma investigação teórica e experimental sobre a excitação de estados de valência das moléculas de diclorometano (CH_2Cl_2) e triclorometano (CHCl_3) em fase gasosa. Experimentalmente, a molécula de CH_2Cl_2 foi investigada com o emprego de espectroscopia de perda de energia de elétrons com feixes incidentes de 100 eV. A partir desses dados, o espectro de fotoabsorção (força de oscilador óptica) foi gerado na faixa de energia de 5 a 21 eV aplicando a condição de Bethe-Born. Apesar da baixa energia do feixe incidente, essencialmente fora do regime de validade da primeira aproximação de Born, na qual a condição de Bethe-Born é baseada, e da baixa resolução em energia obtida, os resultados estão em excelente acordo com dados experimentais prévios de alta resolução relatados entre 5,8 e 10,8 eV. Até onde temos conhecimento, os resultados acima de 11 eV são inéditos. Teoricamente, foram investigados os processos de ionização direta das moléculas de CH_2Cl_2 e CHCl_3 usando o pacote computacional ePolyScat-E3. Dados de seções de choque de fotoionização e parâmetros de assimetria para a ionização dos orbitais mais externos dessas moléculas foram obtidos do limiar de ionização até 40 eV. Especificamente, foram investigadas as ionizações dos orbitais $7b_2$, $3b_1$, $9a_1$, $2a_2$, e $6b_2$ para o CH_2Cl_2 , e dos orbitais $2a_2$, $9e$, $9a_1$, $8e$, $7e$, $8a_1$ e $7a_1$ para a molécula de CHCl_3 . Os resultados teóricos indicam a contribuição de várias ressonâncias para o processo de ionização. Entretanto, não há na literatura dados prévios para comparação e uma investigação experimental futura é necessária para permitir a validação e uma discussão detalhada dos resultados teóricos.

Abstract

ELECTRONIC SPECTROSCOPY OF HALOGENATED MOLECULES. We present a theoretical-experimental investigation of the valence state excitation of dichloromethane (CH_2Cl_2) and trichloromethane (CHCl_3) molecules in the gas phase. The CH_2Cl_2 molecule was investigated using electron energy loss spectroscopy with incident beams of 100 eV. The photoabsorption spectrum (optical oscillator strength) was generated in the energy range from 5 to 21 eV by applying the Bethe-Born condition. Despite the low energy of the incident beam, essentially outside the validity regime of the first Born approximation, on which the Bethe-Born condition is based, and the low energy resolution obtained, the results are in excellent agreement with previous experimental high-resolution data reported in the 5.8–10.8 eV energy range. As far as we are aware, results above 11 eV are unprecedented. Theoretically, the processes of direct ionization of CH_2Cl_2 and trichloromethane CHCl_3 molecules were investigated using the ePolyScat-E3 computational package. Ionization cross-section data and asymmetry parameters for the ionization of the outermost orbitals of these molecules were obtained from the ionization threshold up to 40 eV. Specifically, the ionizations of the $7b_2$, $3b_1$, $9a_1$, $2a_2$, and $6b_2$ orbitals for the CH_2Cl_2 , and the $2a_2$, $9e$, $9a_1$, $8e$, $7e$, $8a_1$, and $7a_1$ for the CHCl_3 molecule, were investigated. Theoretical results indicate the contribution of various resonances to the ionization process. However, there are no previous results in the literature for comparison, and a future experimental investigation is necessary to allow validation and a detailed discussion of the theoretical data.

Sumário

1	Introdução	1
2	Fotoabsorção e Fotoionização Molecular	4
2.1	Fotoabsorção e Decaimento de Estados de Valência	4
2.2	Força de Oscilador Óptica	6
2.3	Fotoionização e Parâmetros de Assimetria	8
3	Fotoionização: Metodologia de Cálculo	11
3.1	O Pacote ePolyScat-E3	11
3.2	O Potencial de Interação	13
4	Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons	16
4.1	Considerações Gerais: Força de Oscilador Generalizada	16
4.2	Espectrômetro de Espalhamento de Elétrons	19
4.2.1	Descrição Geral	19
4.2.2	Analisador de Energia de Elétrons	21
4.2.3	A Fonte de Elétrons	24
4.2.4	Produção da Amostra	25
5	Resultados e Discussão	26
5.1	A Molécula de Diclorometano (CH_2Cl_2)	26
5.1.1	Seções de Choque de Fotoabsorção	27
5.1.2	Seções de Choque de Fotoionização Parciais e Parâmetros de Assi- metria	30
5.1.3	Seções de Choque de Fotoionização Total	38
5.2	A Molécula de Clorofórmio (CHCl_3)	40

5.2.1	Seções de Choque de Fotoionização Parciais e Parâmetros de Assimetria	41
5.2.2	Seções de Choque de Fotoionização Total	51
6	Conclusões e Perspectivas	52
7	Referências Bibliográficas	54
A	Informações Adicionais I: Exemplo do arquivo de entrada do ePolyScat-E3 para o CH₂Cl₂	59
B	Informações Adicionais II: Comparação dos resultados obtidos nas aproximações de comprimento (L), velocidade (V) e a média de ambos (M)	61
B.1	CH ₂ Cl ₂	62
B.2	CHCl ₃	67

Capítulo 1

Introdução

O ozônio (O_3) ocorre na natureza, principalmente na alta atmosfera (acima de 9 km ou 30.000 pés, na estratosfera), e é essencial para a existência de vida vegetal e animal neste planeta. Na estratosfera, o ozônio absorve a radiação ultravioleta (UV) solar prejudicial e inicia uma série de reações químicas que eventualmente regeneram o ozônio e convertem a energia da radiação UV em calor. Em virtude de sua importância, desde a década de 1980, há um debate recorrente sobre a destruição da camada de ozônio relacionada com a emissão de compostos químicos que podem permanecer na atmosfera por anos, como por exemplo os compostos orgânicos voláteis (VOCs)¹. A emissão desses compostos está ligada com a sua utilização na indústria como solventes, na fabricação de aerossóis e em sistemas de refrigeração, por exemplo. A discussão sobre os impactos causados devido a redução da camada de ozônio tomou proporções significativas em 1985 na Convenção de Viena. Porém, somente em 1989 com a entrada em vigência do Protocolo de Montreal² medidas importantes foram tomadas impondo aos países signatários a redução progressiva da produção, consumo, importação e exportação de substâncias degradantes do O_3 . O Brasil é signatário desse importante tratado internacional desde 1990.

O Protocolo de Montreal vem mostrando-se eficaz desde 2001 com a recuperação da camada de ozônio sobre a Antártica e trazendo impactos benéficos sobre o clima no planeta³. Entretanto, apesar do sucesso do Protocolo para a eliminação de várias substâncias, outras de menor potencial ofensivo ao ozônio estratosférico não incluídas no tratado continuam sendo produzidas e amplamente utilizadas. Como exemplo, o diclorometano (CH_2Cl_2) que é bastante utilizado como solvente e matéria-prima industrial^{4,5}. Embora sua emissão para a atmosfera seja considerada modesta, foi apontado que o impacto dessa molécula sobre

o ozônio aumentou de forma notável nos últimos anos e, em virtude disso, se prevê um atraso de mais de uma década na recuperação do ozônio estratosférico sobre a Antártica em relação aos seus níveis pré-industriais⁵.

Como consequência do impacto ambiental desses VOCs, a fotoquímica de tais substâncias, particularmente compostos halogenados, tem atraído novamente a atenção da comunidade científica internacional. Nesse sentido, nosso grupo de pesquisa no DQ-UFSCar recentemente colaborou em um trabalho científico voltado para a investigação detalhada do espectro de fotoabsorção da molécula de CH_2Cl_2 na região de 5,8–10,8 eV tanto do ponto de vista teórico quanto experimental⁶. O presente trabalho se insere nesse contexto, onde visamos uma extensão do trabalho para a região energia do ultravioleta de vácuo (VUV), especificamente para regiões acima do limiar de ionização. Particularmente, pretende-se estender os estudos realizados com o emprego de técnicas ópticas⁶, fazendo agora uso da espectroscopia eletrônica com feixes de elétrons como fonte de excitação, mais especificamente, a espectroscopia de perda de energia de elétrons (EPEE).

Essa abordagem experimental, constitui uma importante ferramenta na investigação de estados excitados de átomos e moléculas. Quando comparada com técnicas ópticas, a utilização de elétrons como fonte de excitação apresenta várias vantagens. Uma delas é a capacidade de cobrir continuamente uma ampla faixa espectral com um único espectrômetro, desde a região de micro-ondas até raios X. Uma cobertura espectral similar com feixes luminosos somente pode ser obtida com radiação síncrotron⁷, entretanto, diferentes tipos de monocromadores e espectrômetros são necessários em função da faixa espectral. Outra importante vantagem da espectroscopia com feixes de elétrons reside no fato de que ela permite a observação de transições eletrônicas opticamente proibidas por simetria ou por spin, por exemplo, transições entre estados singletos e tripletos^{8,9}. Em desvantagem, na região de baixas energias (do infravermelho até o visível), a resolução energética é muito inferior àquela obtida com o emprego de radiação síncrotron e técnicas ópticas. Entretanto, na região do UV e do VUV, onde ocorrem excitações de valência e ionização, as resoluções em energia são comparáveis.

Do ponto de vista de estudos prévios para a molécula de CH_2Cl_2 , não encontramos na literatura nenhum trabalho voltado para espectroscopia eletrônica com a técnica em questão. Essa molécula vem sendo alvo de estudos na tentativa de elucidar suas propriedades, como por exemplo estudos de geometria e comprimento de ligação¹⁰, fotoab-

sorção no ultravioleta¹¹⁻¹⁷, fotodissociação^{18,19}, espectroscopia de fotoelétrons^{20,21}, foto-oxidação^{22,23} e espectroscopias de impacto de elétrons²⁴⁻³⁶. Para esses últimos estudos, o foco foram medidas de espalhamento elástico, ionização por impacto de elétrons e processos de captura eletrônica. Teoricamente, o diclorometano tem sido explorado por vários métodos com estudos investigando seus orbitais moleculares e geometria^{13,37,38}, cálculos sobre as energias de excitação vertical de sua molécula neutra¹³ e fotodissociação³⁹.

Em complementação aos estudos prévios acima mencionados, originalmente o objetivo do presente trabalho era uma investigação espectroscópica detalhada da molécula de diclorometano através da EPEE em função da energia do feixe eletrônico incidente. Entretanto, em virtude da pandemia de COVID-19 a realização do projeto foi bastante comprometida. Em vista das dificuldades impostas pela pandemia, o projeto foi adaptado para um estudo teórico da fotoionização da molécula de CH_2Cl_2 na região de energia do VUV usando a metodologia implementada no pacote computacional ePolyScat-E3, conforme apresentada no capítulo 3, e readaptado a uma investigação que combina fotoionização teórica e EPEE, à medida que se flexibilizavam as medidas restritivas de segurança. Ainda assim, poucos resultados experimentais foram obtidos de acordo com o projeto inicial, conforme será apresentado no capítulo 5. Essencialmente foram obtidas as seções de choque de ionização, parâmetros cinéticos que podem ser usados na determinação de taxas de reação envolvendo a degradação molecular na alta atmosfera terrestre, bem como os parâmetros de assimetria para o fotoelétron na faixa de energia que se estende desde o limiar de ionização até cerca de 40 eV. Em virtude dos resultados bastante significativos obtidos para a molécula de CH_2Cl_2 , estendemos a realização do trabalho teórico para o estudo da molécula de CHCl_3 conforme será discutido no capítulo 5. A seguir, no próximo capítulo faremos um breve resumo sobre o fenômeno da fotoabsorção e fotoionização discorrendo sobre os principais conceitos necessários para a compreensão do presente trabalho. Como já dito, no capítulo 3 apresentaremos a metodologia teórica implementada no pacote ePolyScat-E3, e no capítulo 4 a metodologia e aparato experimental usados para a EPEE. No capítulo 5 discutiremos os resultados experimentais e teóricos obtidos, e por fim as conclusões e perspectivas são apresentadas no capítulo 6.

Capítulo 2

Fotoabsorção e Fotoionização Molecular

2.1 Fotoabsorção e Decaimento de Estados de Valência

A fotoabsorção é um processo onde um fóton interage com um átomo ou molécula levando a um estado excitado devido à transferência de energia. Podemos representar genericamente esse processo como



onde $\hbar\omega$ é a energia do fóton, M representa a molécula neutra e M^* representa a molécula em um de seus estados excitados, incluindo estados excitados do contínuo (ionização). O processo de fotoabsorção é compreendido mediante a energia do fóton absorvido e seus canais de decaimento. Neste trabalho vamos nos limitar à faixa de energia de interesse que compreende as excitações eletrônicas de valência desde o limiar de excitação (E_{exct}) até ≈ 20 eV acima do primeiro limiar de ionização (E_{ion}). A seguir descreveremos os principais conceitos necessários para a compreensão do presente trabalho. Não é nossa intenção derivar todas as expressões, visto que esse assunto está disposto em inúmeros livros-texto, mas sim, apresentar e desenvolver de forma lógica as ideias principais e equações essenciais usando para isso o disposto nas refs. [7, 40, 41].

Experimentalmente, o processo de fotoabsorção pode ser investigado a partir da atenuação de um feixe de fótons em um meio material. Considerando uma intensidade inicial $J_0(\omega)$, ao passar por uma porção de matéria de comprimento dx o feixe sofre uma atenuação $dJ(\omega)$ dada por

$$-dJ(\omega) = J_0(\omega) \sigma_a(\omega) n' dx, \quad (2.2)$$

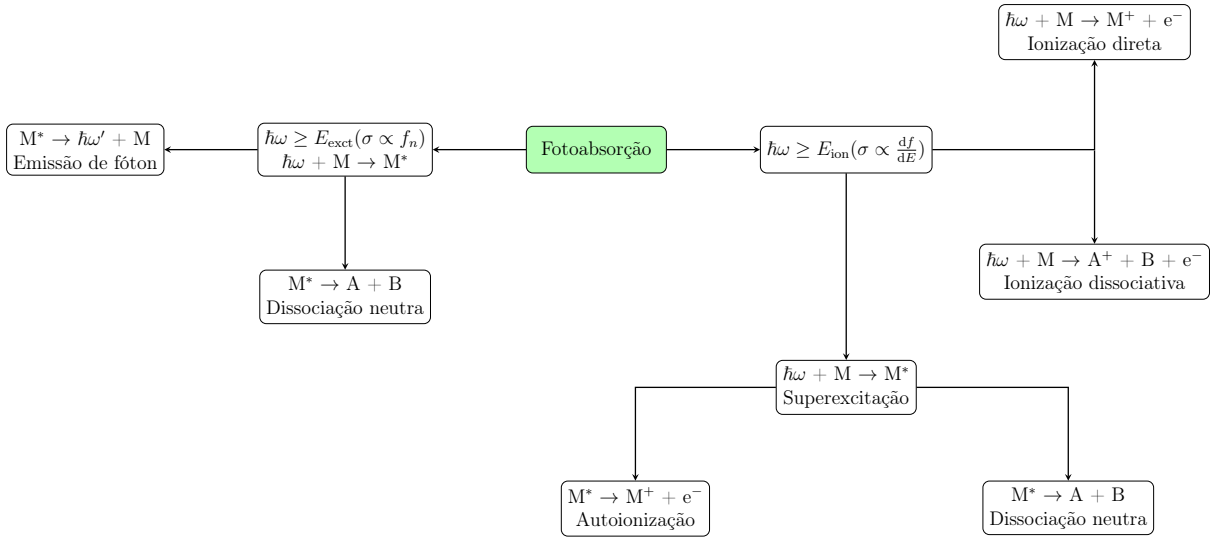


FIGURA 2.1: Diagrama esquemático do processo de fotoabsorção por uma molécula e principais canais de decaimento de valência.

onde n' é o número de moléculas por unidade de volume e $\sigma_a(\omega)$ define o coeficiente de absorção (seção de choque). Em um meio onde n' é constante, a integração dessa equação resulta na lei de Beer-Lambert:

$$J(\omega) = J_0(\omega)e^{-\sigma_a(\omega)n'L}, \quad (2.3)$$

amplamente utilizada no estudo experimental de processos de fotoabsorção. Fica claro nessa expressão que σ_a (expresso em unidades de área) corresponde ao coeficiente de absorvidade ou coeficiente de extinção do feixe incidente.

Na figura 2.1 mostramos de forma genérica os principais canais de decaimento após a excitação da molécula nessa faixa de energia. Após a absorção do fóton vários canais de decaimento podem surgir. Para cada um desses canais podemos definir uma seção de choque correspondente, por exemplo, a seção de choque de ionização (σ_i) ou de dissociação neutra (σ_{dn}). Quando $E_{\text{exct}} \leq \hbar\omega \leq E_{\text{ion}}$ o decaimento em geral resulta na dissociação neutra da molécula ou na emissão de um fóton (fluorescência). Visto que, nessa faixa de energia, as curvas de energia potencial dos estados eletrônicos excitados frequentemente se superpõe ou correspondem à curvas de energia potencial dissociativas, em geral, os processos de dissociação neutra são mais prováveis que o decaimento por fluorescência^{7,41}. Um outro processo, é a absorção de um fóton com $\hbar\omega \geq E_{\text{ion}}$. Neste caso, pode ocorrer tanto o processo de ionização direta, resultando em um íon que frequentemente decai de forma dissociativa (ionização dissociativa), ou a formação de um estado superexcitado^{7,41}. Um

estado superexcitado é um estado neutro, mas degenerado com o contínuo de ionização. Neste caso, o acoplamento entre os estados discretos e do contínuo gera uma competição entre canais de decaimento ionizantes (autoionização) e neutros que ocorrem nessa faixa de energia. Em geral, para energias próximas ao limiar de ionização a formação de um estado superexcitado é bastante provável e, portanto, os processos de autoionização ou de decaimento neutro, superam os processos de ionização direta⁴¹. Por outro lado, conforme a energia do fóton aumenta, a ionização direta se torna o evento predominante frente aos demais canais. É conveniente definir um rendimento de ionização (η), que engloba tanto a ionização direta quanto a autoionização, como⁴¹

$$\sigma_i(\omega) = \eta(\omega)\sigma_a(\omega). \quad (2.4)$$

Assim, próximo ao limiar de ionização temos que $\eta \approx 0$, visto que os processos de decaimento neutro predominam, e conforme a energia aumenta $\eta \rightarrow 1$. Para energias tipicamente acima de ≈ 20 eV temos $\eta \approx 1$ e conseqüentemente $\sigma_i = \sigma_a$.^{7,41}

2.2 Força de Oscilador Óptica

O coeficiente de absorção descrito na seção anterior reflete a probabilidade de interação do fóton com a molécula. Dentro da teoria de perturbação de primeira ordem dependente do tempo, a probabilidade de transição entre o estado inicial, descrito pela função de onda ψ_m , e o estado final, descrito por ψ_n , está relacionada com o momento de dipolo de transição⁴²

$$\mu_{nm} = \int \psi_n^* \hat{\mu} \psi_m d\tau, \quad (2.5)$$

onde

$$\hat{\mu} = q(x\hat{i} + y\hat{j} + z\hat{k}) \quad (2.6)$$

é o operador de dipolo elétrico. A equação 2.5 frequentemente é referida na literatura como a *Regra de Ouro de Fermi*⁴², sendo a base para as denominadas regras de seleção ópticas. Quando $\mu_{nm} = 0$ não existe probabilidade para a absorção do fóton ocorrer e dizemos que a transição é *ópticamente proibida*. Quando $\mu_{nm} \neq 0$ a transição é *ópticamente permitida*.

É bastante conveniente descrever o momento de dipolo de transição em termos de uma

grandeza adimensional chamada força de oscilador ótica (FOO), f_{nm} . Para transições entre estados discretos, a FOO para luz linearmente polarizada na aproximação de dipolo elétrico é dada por⁴⁰

$$f_{nm} = \frac{2m_e}{3\hbar e^2} \omega_{nm} |\mu_{nm}|^2, \quad (2.7)$$

onde e é a carga do elétron, m_e sua massa, \hbar é a constante de Planck e $\omega_{nm} \equiv \omega$ é a frequência do fóton. O conceito de força de oscilador surge dentro do contexto da teoria clássica da interação de ondas eletromagnéticas com a matéria, significando o número total de osciladores com uma determinada frequência natural de oscilação.

Um aspecto interessante é que muitas propriedades de átomos e moléculas podem ser obtidas a partir das forças de oscilador óticas usando regras de soma. De forma geral, em unidades atômicas, elas são definidas como⁴⁰

$$S(p) = \sum_n E_{nm}^p f_{nm}, \quad (2.8)$$

onde p pode assumir diferentes valores. Se estados do contínuo estão envolvidos deve-se considerar a integral sobre todos os estados envolvidos:

$$S(p) = \int E^p \frac{df}{dE} dE. \quad (2.9)$$

A regra de soma correspondente a $p = 0$ decorre do fato de que a soma de todas as forças de oscilador deve necessariamente resultar no número total de osciladores, ou seja

$$S(0) = \sum_n f_{nm} = N, \quad (2.10)$$

sendo essa soma conhecida como a regra de Thomas-Reiche-Kuhn (TRK)⁴⁰. Para citar outro exemplo, quando $p = -2$, tem-se que a soma resulta na polarizabilidade estática do átomo ou da molécula:^{40,41}

$$S(-2) = \alpha_0 = \sum_n \frac{f_{nm}}{E_{nm}^2} + \int_{E_{\text{ion}}}^{\infty} \frac{1}{E^2} \frac{df}{dE} dE. \quad (2.11)$$

Essas propriedades são bastante úteis, por exemplo, para colocar dados experimentais relativos em uma escala absoluta, assim como fizemos no presente trabalho, conforme

descrito no capítulo 5.

Por fim, é possível mostrar que a FOO se relaciona com σ_a por⁴⁰

$$\sigma_a(\omega) = \left(\frac{2\pi^2 e^2}{m_e c} \right) f_{nm}, \quad (2.12)$$

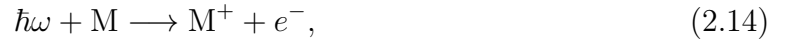
onde σ_a é expresso em unidades de área. Se transições para estados do contínuo ocorrerem, temos que⁴⁰

$$\sigma_a(\omega) = \left(\frac{\pi e^2 h}{m_e c} \right) \frac{df}{dE}. \quad (2.13)$$

Essas equações são importantes, pois relacionam a grandeza de interesse teórico, ou seja, a FOO com uma grandeza de interesse experimental (σ_a).

2.3 Fotoionização e Parâmetros de Assimetria

Nesta seção descrevemos em maiores detalhes o processo de ionização, visto que seu estudo para as moléculas de interesse é um dos principais objetivos do presente trabalho. Vamos nos restringir ao processo de ionização direta, o qual pode ser representado por



onde a energia cinética do fotoelétron (K) se relaciona com a energia do fóton ($\hbar\omega$) e a energia de ionização (E_{ion}) por

$$\hbar\omega = E_{\text{ion}} + K. \quad (2.15)$$

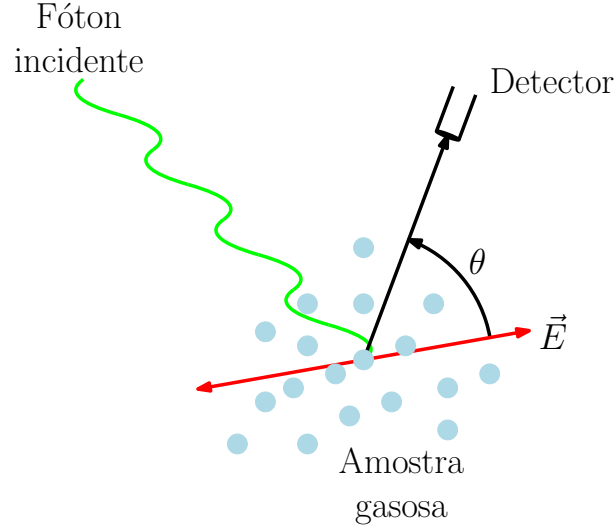


FIGURA 2.2: Representação esquemática entre a direção de oscilação do campo elétrico da radiação incidente e a direção de ejeção do fotoelétron.

Na figura 2.2 mostra-se uma representação da direção de ejeção do fotoelétron em relação ao vetor do campo elétrico da radiação incidente (\mathbf{E}). A distribuição angular do fotoelétron frequentemente não é isotrópica, sendo que para luz linearmente polarizada, a seção de choque diferencial de ejeção em um determinado ângulo θ , em relação ao vetor \mathbf{E} , está associado com a seção de choque total de ionização (σ_i) por⁴⁰

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sigma_i}{4\pi} [1 + \beta P_2(\cos \theta)], \quad (2.16)$$

onde β é o parâmetro de assimetria do fotoelétron e $P_2(\cos \theta)$ é o polinômio de Legendre de ordem 2. Visto que a seção de choque não pode ser negativa, o parâmetro de assimetria somente pode assumir valores entre $-1 \leq \beta \leq 2$. Na figura 2.3, apresentamos uma representação esquemática de alguns valores possíveis. Quando $\beta = 2$ a distribuição é proporcional à $\cos^2 \theta$ sendo máxima ao longo do vetor de polarização. Para $\beta = 0$ a distribuição é isotrópica e para $\beta = -1$ a distribuição é proporcional a $\sin^2 \theta$, sendo perpendicular ao vetor de polarização.

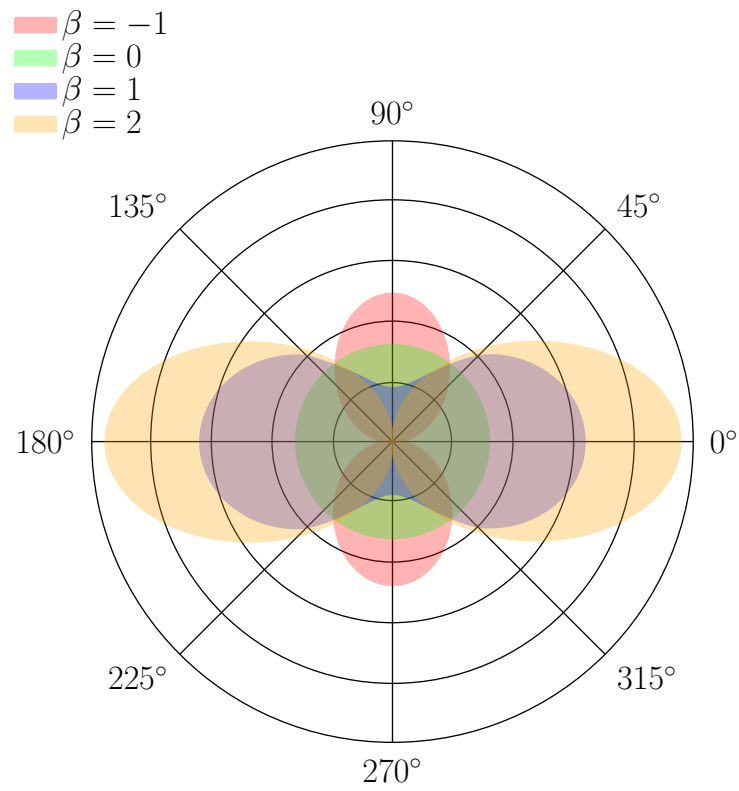


FIGURA 2.3: Representação esquemática da distribuição angular dos fotoelétrons, dada pelo parâmetro de assimetria (β), em relação ao vetor de polarização da radiação incidente. Para $\beta = 0$ a distribuição dos fotoelétrons é isotrópica. Para $\beta = -1$ e $\beta = 2$ a distribuição é perpendicular e paralela ao vetor de polarização, respectivamente.

Capítulo 3

Fotoionização: Metodologia de Cálculo

3.1 O Pacote ePolyScat-E3

Para o estudo teórico da fotoionização das moléculas de interesse para o presente trabalho utilizamos o pacote computacional ePolyScat-E3 desenvolvido por Lucchese e colaboradores^{43,44}. A metodologia de cálculo implementada nesse pacote reduz o complexo problema da fotoionização de uma molécula ao problema do “meio” espalhamento de um elétron por um íon, pois o elétron ejetado é tratado utilizando equações de espalhamento as quais são resolvidas usando o princípio variacional de Schwinger⁴⁵. Dessa forma, efeitos envolvendo a interação entre muitos elétrons não são considerados. Portanto, como resultado, apenas o processo de ionização direta pode ser descrito por essa aproximação, não sendo possível descrever fenômenos de autoionização. A seguir, daremos uma breve descrição da metodologia empregada seguindo o disposto na ref. [44], sendo que omitiremos detalhes numéricos e computacionais.

A metodologia implementada no ePolyScat-E3 visa, portanto, resolver a equação de Schrödinger de espalhamento (em unidades atômicas),

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{N-1}(\mathbf{r}) - \frac{k^2}{2} \right] \psi_{\mathbf{k}}^{(\pm)}(\mathbf{r}) = 0, \quad (3.1)$$

onde o termo $-\frac{1}{2}\nabla^2$ é o operador de energia cinética do elétron, $V_{N-1}(\mathbf{r})$ é o potencial de interação entre o íon e o elétron do contínuo com energia $\frac{k^2}{2}$, e $\psi_{\mathbf{k}}^{(\pm)}(\mathbf{r})$ é a função de onda de espalhamento. Os índices (\pm) correspondem às condições de contorno de uma onda esférica emergente e convergente, respectivamente. O potencial de interação está descrito em maiores detalhes no próximo capítulo.

Para a solução da equação 3.1, todas as funções de onda, bem como o potencial de interação são expandidas em ondas parciais (número quântico de momento angular, l) em um único centro em termos de funções adaptadas em simetria $X_{lh}^{pn}(\theta, \phi)$. Com esse procedimento, toda dependência angular é expressa como combinação de harmônicos esféricos que podem ser tratados analiticamente, restando portanto a determinação das componentes radiais da expansão. Conforme descrito por Lucchese e colaboradores⁴⁴, para uma função tridimensional arbitrária $F(r, \theta, \phi)$, temos

$$F^{pn}(r, \theta, \phi) = \sum_{lh} r^{-1} f_{lh}^{pn}(r) X_{lh}^{pn}(\theta, \phi), \quad (3.2)$$

onde

$$X_{lh}^{pn}(\theta, \phi) = \sum_m b_{lhm}^{pn} Y_{lm}(\theta, \phi). \quad (3.3)$$

sendo que l define a onda parcial, p é o índice que define a representação irredutível do grupo molecular, n define a componente da representação p , e h é o índice para todas as possíveis X que pertencem à mesma representação irredutível.

Uma vez obtidas as funções $\psi_i(\mathbf{r})$ do estado inicial ligado (usadas na construção dos potenciais de interação, conforme descrito na seção seguinte) e $\psi_{f,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ do estado final no contínuo (equação 3.1), os elementos de matrizes do dipolo de transição são obtidos por⁴⁴

$$\mu_{\mathbf{k},\hat{\boldsymbol{\eta}}}^L = (k) \langle \psi_i | \mathbf{r} \cdot \hat{\boldsymbol{\eta}} | \psi_{f,\mathbf{k}}^{(-)} \rangle, \quad (3.4)$$

e

$$\mu_{\mathbf{k},\hat{\boldsymbol{\eta}}}^V = \frac{(k)^{1/2}}{E} \langle \psi_i | \nabla \cdot \hat{\boldsymbol{\eta}} | \psi_{f,\mathbf{k}}^{(-)} \rangle. \quad (3.5)$$

onde $\hat{\boldsymbol{\eta}}$ é um versor na direção de polarização da luz tomado em relação ao referencial fixo na molécula e \mathbf{k} é o momento linear do fotoelétron. Os índices L e V se referem à forma como o operador de dipolo é expresso, ou seja, na representação do comprimento (L), quando usado o operador \mathbf{r} , ou na representação da velocidade (V), quando usado o operador ∇ . As seções de choque calculadas nas formas de L e V são equivalentes quando as funções de onda utilizadas são autofunções exatas do Hamiltoniano de interação^{43,46}. A partir dos elementos de matrizes do dipolo de transição, a seção de choque de ionização total $\sigma_i^{L,V}$ no referencial do laboratório, já considerada uma média sobre as orientações

moleculares, é dada por⁴⁴

$$\sigma_i^{L,V} = \frac{4\pi^2 E}{3c} \sum_{pnlhv} \left| \mu_{lhv}^{pn(L,V)} \right|^2. \quad (3.6)$$

Da mesma forma, o parâmetro de assimetria $\beta_{\mathbf{k}}^{L,V}$ é dado por

$$\begin{aligned} \beta_{\mathbf{k}}^{L,V} = \frac{3}{5} \frac{1}{\sum_{pnlhv} \left| \mu_{lhv}^{pn(L,V)} \right|^2} \sum_{\substack{pnlhvmv \\ p'n'l'h'v'm'v'}} (-1)^{m'-m_v} \mu_{lhv}^{pn(L,V)} \mu_{l'h'v'}^{p'n'(L,V)*} \\ \times b_{lhm}^{pn} b_{l'h'm'}^{p'n'*} b_{lvmv}^{p_v n_v} b_{l'v'm'v'}^{p'_v n'_v*} \\ \times [(2l+1)(2l'+1)]^{1/2} \\ \times (1100|20)(l'l00|20) \\ \times (11-m_v'm_v|2M')(l'l-m'm'|2-M') \end{aligned} \quad (3.7)$$

onde $(l_1, l_2, m_1, m_2|L, M)$ são os coeficientes de Clebsch-Gordan da expansão. Os detalhes da obtenção das equações 3.6 e 3.7 podem ser encontrados na ref. [46].

3.2 O Potencial de Interação

Para a descrição da interação e^- -íon, foi utilizado um potencial dentro da aproximação estático-troca-correlação-polarização já implementado no ePolyScat-E3, dado por:

$$V = V_{st} + V_{ex} + V_{cp}, \quad (3.8)$$

onde V_{st} é o potencial estático, que descreve a interação dos elétrons com a nuvem eletrônica do íon, V_{ex} é o potencial de troca, que leva em conta o Princípio de Pauli, e V_{cp} é o potencial de correlação-polarização, que descreve a distorção da nuvem eletrônica pelo elétron incidente.

O potencial estático-troca possui a forma⁴⁴

$$V(\mathbf{r}) = - \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_a|} + \sum_{i=1}^{N_{oc}} (2\hat{J}_i - \hat{K}_i), \quad (3.9)$$

dividido em uma parte que descreve a interação entre o elétron-núcleo e outra a interação entre elétron-elétron. M é o número de núcleos, Z_a e \mathbf{R}_a são o número atômico e o

conjunto de coordenadas espaciais do a^{o} núcleo atômico, respectivamente. N_{oc} é o número de ocupação dos orbitais moleculares. Os operadores de Coulomb e de Troca não local para o i^{o} orbital molecular (ϕ_i) são dados, respectivamente, por

$$\hat{J}_i(\mathbf{r}_1) = \int \frac{\phi_i^*(\mathbf{r}_2)\phi(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d^3r_2 \quad (3.10)$$

e

$$(\hat{K}_i\psi)(\mathbf{r}_1) = \phi_i(\mathbf{r}_1) \int \frac{\phi_i^*(\mathbf{r}_2)\psi(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d^3r_2. \quad (3.11)$$

Os orbitais moleculares dos estados fundamentais da molécula neutra e do íon são construídos a partir de funções de onda moleculares obtidas em nível Hartree-Fock (HF) com o emprego da suíte GAMESS⁴⁷.

Para o potencial de correlação-polarização utilizamos um potencial modelo composto por duas componentes. Esse potencial visa descrever os efeitos perturbativos do elétron incidente sobre a nuvem eletrônica do átomo. Assim, o potencial utilizado consiste em dois termos, sendo que o primeiro descreve as interações de curto alcance (correlação) e o segundo as interações de longo alcance (polarização da nuvem eletrônica). Para o potencial de correlação utilizamos o modelo de Perdew e Zunger⁴⁸, dado por

$$V_{\text{co}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0,03111 \ln r_s - 0,0584 + 0,00133r_s \ln r_s - 0,0084r_s & r_s < 1 \\ \frac{\gamma(1 + \frac{7}{6}\beta_1 r_s^{1/2} + \frac{4}{3}\beta_2 r_s)}{1 + \beta_1 r_s^{1/2} + \beta_2 r_s^2} & r_s \geq 1 \end{cases} \quad (3.12)$$

onde $\gamma = -0,1423$, $\beta_1 = 1,0529$, $\beta_2 = 0,3334$ e $r_s = [3/4\pi\rho(\mathbf{r})]^{1/3}$, com $\rho(\mathbf{r})$ sendo a densidade eletrônica. O potencial de polarização é dado por

$$V_{\text{pol}}(\mathbf{r}) = -\frac{\alpha_0}{r^4} - \frac{\alpha_2}{r^4} P_2(\cos \theta) \quad (3.13)$$

onde α_0 e α_2 são as polarizabilidades isotrópica e anisotrópica, respectivamente, dadas por

$$\alpha_0 = \frac{\alpha_{zz} + \alpha_{xx} + \alpha_{yy}}{3} \quad (3.14)$$

e

$$\alpha_2 = \frac{2\alpha_{zz} - \alpha_{xx} - \alpha_{yy}}{3}. \quad (3.15)$$

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

Capítulo 4

Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons

4.1 Considerações Gerais: Força de Oscilador Generalizada

O estudo do espalhamento de elétrons por moléculas pode trazer informações importantes sobre a estrutura desses sistemas. Considere, por exemplo, o processo de colisão inelástica de um elétron (e^-) com uma molécula (M) em seu estado fundamental ($m = 0$), representado por

$$e^-(E_0, \mathbf{k}_i) + M(m = 0) \longrightarrow e^-(E_0 - E_n, \mathbf{k}_f) + M^*(n > 0),$$

onde o elétron incidente possui uma energia cinética (E_0) e momento (\mathbf{k}_i) bem definidos. Nesse evento, o elétron é espalhado em um ângulo θ em relação à direção do feixe incidente ($\mathbf{k}_i \angle \mathbf{k}_f$) e pode ocorrer uma transferência de energia para a molécula, levando a molécula para um estado excitado ($n > 0$). A figura 4.1 mostra uma representação esquemática desse processo.

Experimentalmente, o espectro de excitações pode ser investigado fixando-se o ângulo de espalhamento θ e medindo-se a intensidade de elétrons espalhados em função da perda de energia do elétron incidente ($E_0 - E_n$). Essa técnica é denominada de EPEE. Assim, a intensidade das bandas espectrais na EPEE é proporcional à seção de choque diferencial ($d\sigma/d\Omega$) de espalhamento do elétron em um elemento de ângulo sólido ($d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$). Visto que θ é determinado a menos de uma incerteza associada ao cone de acceptance do

sistema de detecção ($\Delta\Omega$), tem-se que

$$I(E) \propto \frac{\Delta\sigma}{\Delta\Omega}, \quad (4.1)$$

onde a seção de choque pode ser obtida a partir desta equação determinando-se o fator de proporcionalidade. Esse fator envolve aspectos geométricos da região de colisão e, em geral, é bastante difícil de se determinar experimentalmente.

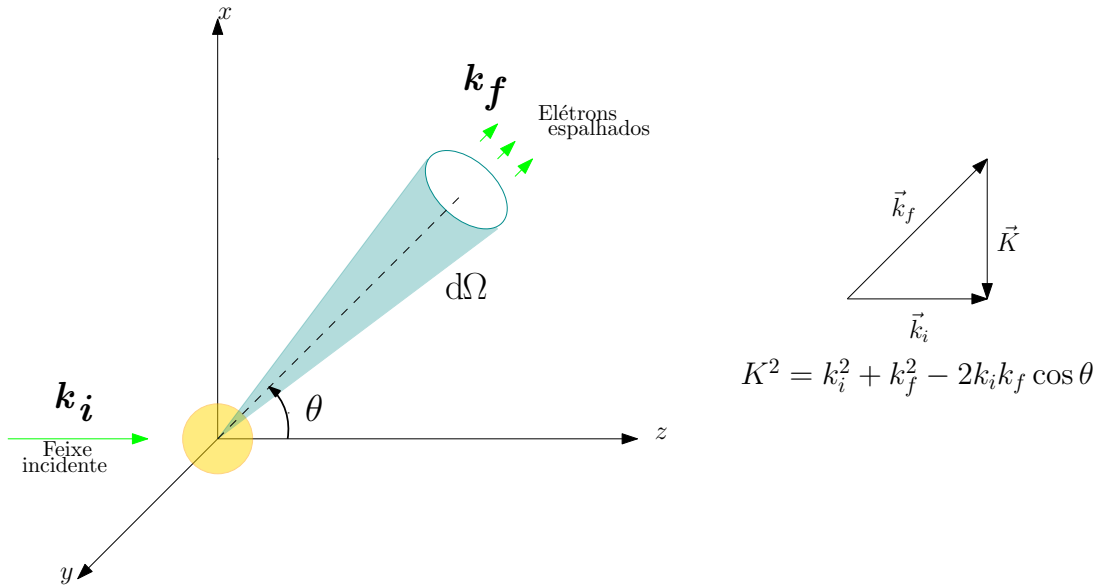


FIGURA 4.1: Representação genérica dos vetores de colisão em um típico processo de espalhamento de um elétron por uma molécula. \mathbf{k}_i representa o vetor de momento do feixe incidente e \mathbf{k}_f o vetor do feixe espalhado em um ângulo θ . O vetor de transferência de momento (\mathbf{K}) está representado à direita da figura.

Assim como para a seção de choque de fotoabsorção (σ_a), é possível definir uma grandeza adimensional proporcional à seção de choque de espalhamento eletrônico, denominada de força de oscilador generalizada (FOG) de Bethe. Para energias de impacto onde a Primeira Aproximação de Born é válida a FOG é dada por⁴⁹

$$f_n(K) = \frac{k_i}{k_f} K^2 \frac{E_n}{4} \frac{d\sigma}{d\Omega}, \quad (4.2)$$

onde K representa o módulo do momento transferido no processo de colisão:

$$K^2 = k_i^2 + k_f^2 - 2k_i k_f \cos \theta. \quad (4.3)$$

Nesse capítulo, e nas discussões que seguem, visto que estamos considerando somente

transições a partir do estado fundamental ($m = 0$), por simplicidade omitiremos esse índice ao nos referirmos à força de oscilador.

Se transições para o contínuo de ionização forem consideradas, a FOG é dada pela sua forma diferencial em energia, ou seja⁴⁹

$$\frac{df(K, E)}{dE} = \frac{k_i}{k_f} K^2 \frac{E}{4} \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE}. \quad (4.4)$$

Um importante aspecto da FOG se revela ao considerar sua expansão em série de Taylor em torno de $K = 0$, conforme descrito por Inokuti⁴⁹:

$$f_n(K) = \sum_{\lambda=0}^{\infty} (Ka_0)^{2\lambda} \frac{f_n^{(\lambda)}}{\lambda!} = f_n^{(0)} + (Ka_0)^2 f_n^{(1)} + \dots, \quad (4.5)$$

onde a_0 é o raio de Bohr e

$$f_n^{(\lambda)} = \left[\frac{d}{d(Ka_0)^2} \right]^\lambda f_n(K) \Big|_{K=0}. \quad (4.6)$$

Essa série corresponde a uma expansão multipolar, onde o primeiro termo ($f_n^{(0)}$) é a FOO e os demais termos correspondem a transições envolvendo multipolos de ordem mais elevada (quadrupolo, octopolo, etc.).

Em condições experimentais onde $\mathbf{k}_i \approx \mathbf{k}_f$ tem-se que $\mathbf{K} \rightarrow 0$ e $f_n(K) \rightarrow f_n^{(0)} \equiv f_n$. Essa condição será denominada de aproximação dipolar ou condição de Bethe-Born. Na região do VUV as perdas de energia são ≈ 20 – 50 eV e a aproximação dipolar é obtida com o emprego de elétrons de alta energia (≈ 1 keV) e pequenos ângulos de espalhamento. Nessa aproximação, o elétron incidente atua como um campo de fótons virtuais de amplo espectro resultando em transições permitidas apenas por regras de seleção dipolares⁵⁰.

Na aproximação dipolar, em particular para o ângulo de espalhamento $\theta = 0$, é possível mostrar que⁴⁹

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \Big|_{\theta=0} = \frac{16a_0^2 R^2 E_0}{E_n^3} f_n, \quad (4.7)$$

onde R é a constante de Rydberg. Considerando as equações 4.1 e 4.7, observa-se que o espectro óptico (FOO) corresponde ao espectro de perda de energia multiplicado pelo fator E_n^3 . Uma expressão mais adequada para uso prático deve levar em conta a resolução

angular finita do detector ($\Delta\Omega \neq 0$). Neste caso, é possível mostrar que⁴⁹

$$I(E) \propto \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\theta=0} \simeq \frac{16a_0^2 R^2 E_0}{E_n^3} \left[\frac{\ln(1-\zeta)}{\zeta} f_n \right] \quad (4.8)$$

onde

$$\zeta = 4 \left(\frac{\Delta\Omega E_0}{E_n} \right)^2. \quad (4.9)$$

Portanto, dentro da aproximação dipolar, a força de oscilador óptica (espectro de foto-absorção), é obtida em escala relativa medindo-se diretamente a intensidade de elétrons espalhados inelasticamente em torno de $\theta = 0^\circ$. Para se obter o espectro óptico em escala absoluta, um procedimento bastante conveniente consiste em aplicar as regras de soma, por exemplo, $S(0)$ ou $S(-2)$.

4.2 Espectrômetro de Espalhamento de Elétrons

4.2.1 Descrição Geral

A figura 4.2 mostra, de forma ilustrativa, o espectrômetro de espalhamento de elétrons. O espectrômetro está configurado na geometria de feixes cruzados⁵¹ onde um feixe de elétrons colide perpendicularmente com um feixe de gás (amostra). É composto por um dispositivo capaz de gerar um feixe eletrônico na faixa de energia de 5 a 1000 eV e por um dispositivo para análise e detecção de elétrons espalhados. O dispositivo para geração do feixe é composto por um canhão de elétrons (mod. EG-401A Comstock), por um monocromador (analisador de energia mod. AC-901 Comstock) e por um conjunto de lentes eletrostáticas (mod. GL-311 Comstock) para colimação do feixe. Uma foto desse sistema pode ser vista no canto inferior esquerdo da figura 4.2. Por sua vez, o sistema de análise e detecção dos elétrons espalhados é composto por uma lente eletrostática (EL-321 Comstock) para coleta e colimação do feixe, por um analisador de energia (AC-901 Comstock) e por um detector do tipo *microchannel plate*. Uma foto do sistema de análise e detecção pode ser vista no canto inferior direito da figura.

O sistema de geração do feixe de elétrons é montado sob uma base giratória que permite uma variação angular de 0° a 110° em torno do sistema de análise. No centro da base giratória encontra-se uma agulha para geração do feixe de gás. A figura 4.3 mostra uma

visão geral da montagem. As partes que compõe o espectrômetro estão colocadas em caixas de μ -metal cuja função é blindar elétrica e magneticamente o feixe da ação de campos espúrios.

O espectrômetro está inserido em uma câmara de alto-vácuo (figura 4.4) bombeada por um sistema convencional formado por uma bomba mecânica de pré-vácuo e bomba difusora para alto-vácuo, similar ao sistema descrito na ref. [52]. Esse sistema permite atingir pressões de base de 1×10^{-8} Torr. Internamente, a câmara de vácuo também é revestida com uma blindagem de μ -metal resultando em campos magnéticos residuais inferiores a 3 mGauss. A seguir, faremos uma discussão um pouco mais detalhada sobre o analisador de energia, o canhão de elétrons e o sistema de produção de amostra.

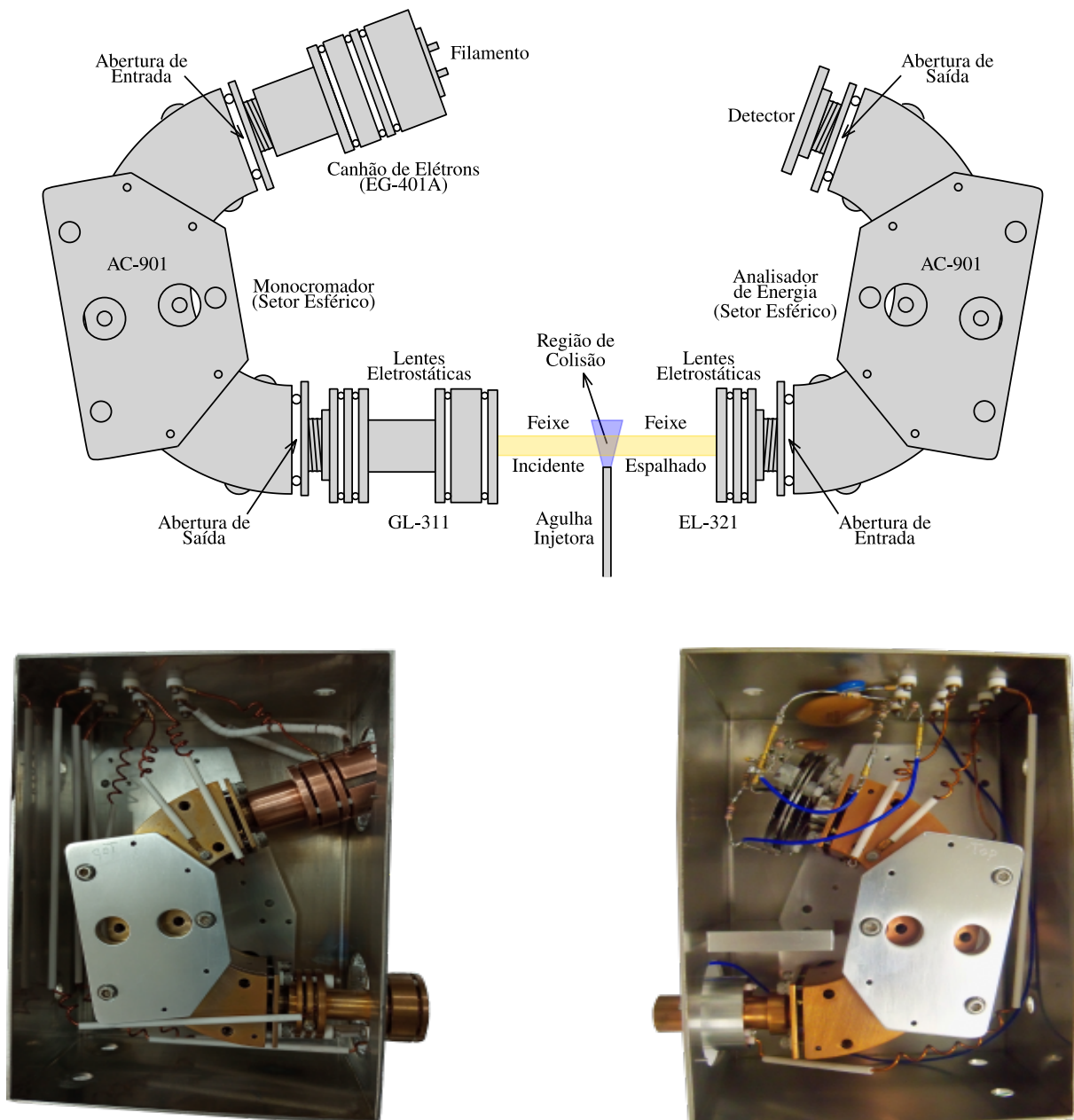


FIGURA 4.2: Espectrômetro de espalhamento de elétrons. Na parte superior o espectrômetro é ilustrado com uma descrição de suas partes. Na parte inferior temos fotografias do canhão de elétrons e monocromador (canto inferior à esquerda) e do sistema analisador de energia de elétrons espalhados (canto inferior à direita).

4.2.2 Analisador de Energia de Elétrons

O sistema analisador de energia de elétrons modelo AC-901A Comstock é usado tanto como monocromador do feixe incidente quanto para a análise em energia do feixe de elétrons espalhado. É um analisador eletrostático composto por um setor (corte) de 160° de duas esferas concêntricas de raios R_1 e R_2 . Na figura 4.5 mostramos detalhes da

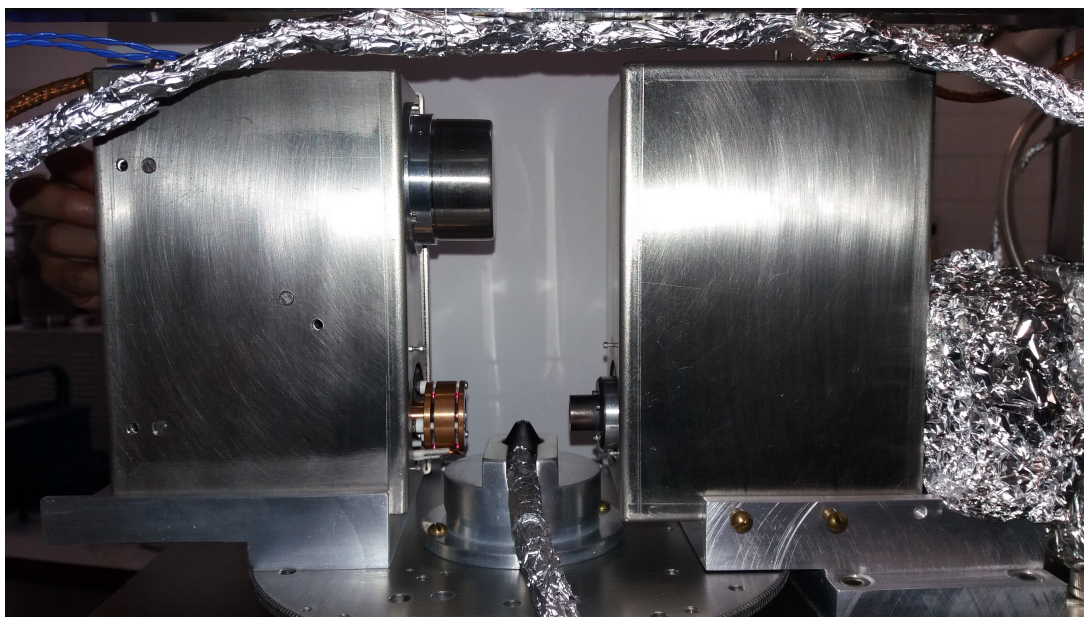


FIGURA 4.3: Fotografia mostrando a parte interna do espectrômetro. No lado esquerdo encontra-se o sistema para geração do feixe eletrônico, no lado direito encontra-se o sistema de análise e detecção do feixe espalhado e no centro encontra-se a agulha para geração do feixe gasoso.

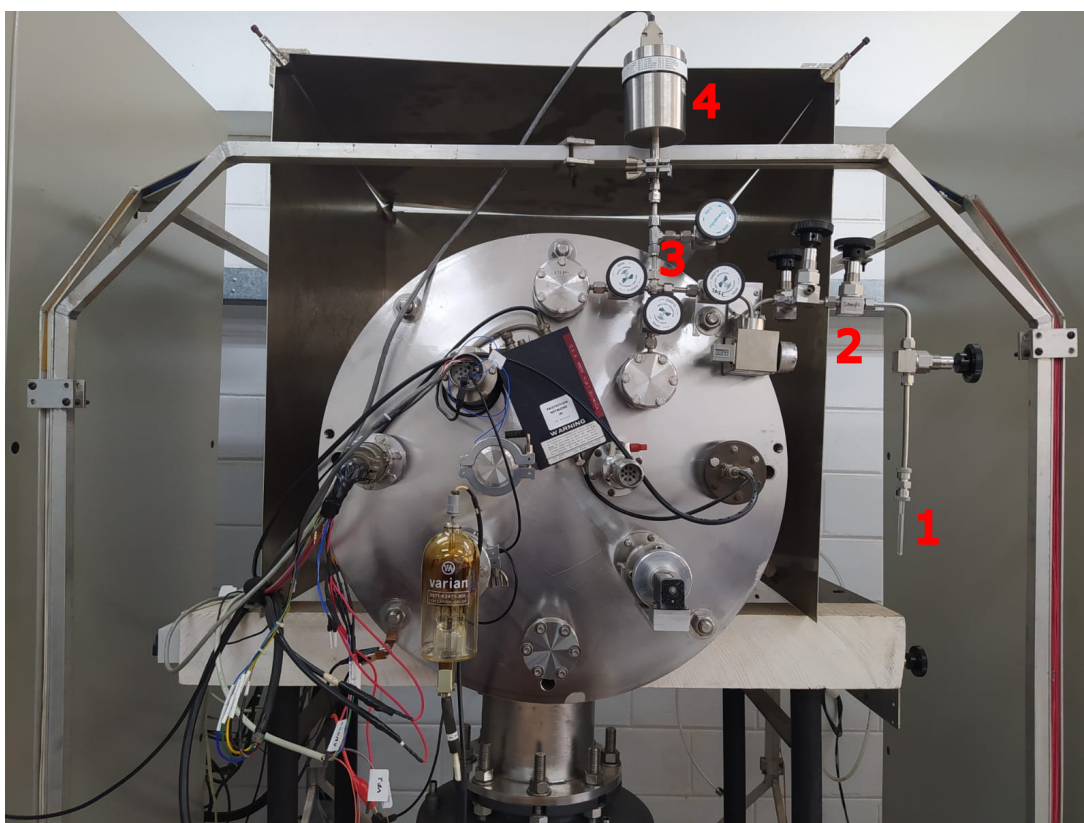


FIGURA 4.4: Fotografia externa da câmara de espalhamento. Em destaque: (1) porta-amostra de vidro; (2) válvula de ajuste fino (Granville-Phillips) para controle do fluxo de amostra; (3) conjunto de válvulas para a admissão da amostra na câmara de espalhamento; (4) medidor de pressão absoluta MKS-Baratron.

geometria do setor. O princípio de operação baseia-se no movimento orbital dos elétrons com uma dada energia, denominada energia de transmissão (TE), ao longo da trajetória descrita pelo raio médio R em virtude da aplicação de potenciais nas esferas interna e externa. A TE é definida pelo potencial aplicado nas fendas de entrada e de saída do setor. Assim, somente elétrons com TE conseguirão emergir da fenda de saída. Em virtude do tamanho finito das fendas e do ângulo de aceitação (α) do feixe na fenda de entrada do setor, os elétrons emergentes apresentarão uma dispersão em energia dada por^{53,54}

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{w}{2R} + \frac{\alpha^2}{2}, \quad (4.10)$$

onde w se refere a média dos diâmetros das fendas e E corresponde a TE. Portanto, quanto menor a TE, menor será a dispersão em energia dos elétrons emergentes. Por exemplo, para o conjunto de fendas utilizadas (figura 4.5) e para uma TE de 2 eV, temos uma dispersão nominal de 10 meV e para TE de 20 eV, temos uma dispersão nominal de 100 meV. Entretanto, apesar dos valores nominais serem bastantes promissores para estudos espectroscópicos, a obtenção dessas resoluções na prática é uma tarefa bastante árdua exigindo muito trabalho experimental para sintonizar todos os potenciais envolvidos no funcionamento do analisador e minimizar qualquer efeito espúrio sobre a trajetória dos elétrons. Cabe ainda mencionar que, a busca por dispersões em energia pequenas acarretam em perdas de intensidade do feixe de elétrons, dificultando o processo de medida. Para uma descrição mais detalhada para analisadores do tipo hemisféricos recomendamos as refs. [55, 56].

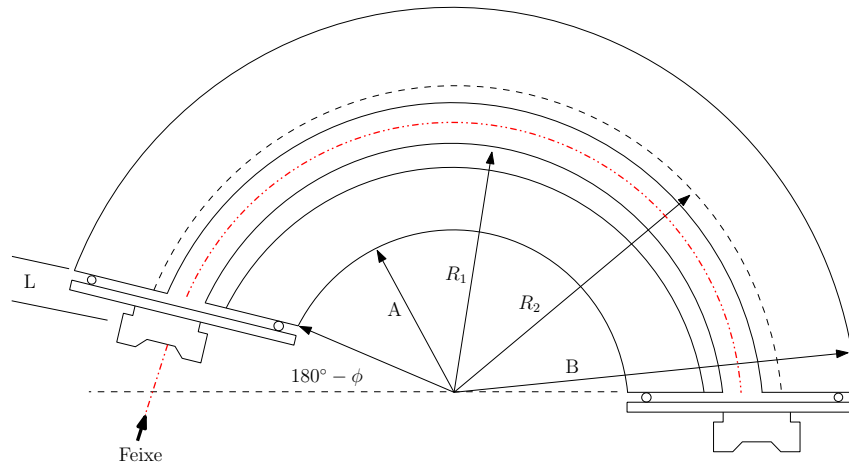


FIGURA 4.5: Detalhes da geometria do analisador de energia de elétrons (AC-901 Comstock) do tipo setor esférico utilizado no presente trabalho. $R_1 = 32,5$ mm e $R_2 = 40,5$ mm representam os raios de curvatura interno e externo, respectivamente, $R = 36,5$ mm é o raio de curvatura médio, $A = 23,0$ mm, $B = 47,6$ mm e $180^\circ - \phi = 160^\circ$. Na entrada e na saída do analisador encontram-se um conjunto composto de fendas duplas com diâmetros de 1,0 mm e 0,5 mm separadas por 5 mm.

4.2.3 A Fonte de Elétrons

O canhão de elétrons modelo EG-401A utiliza um filamento de tungstênio para gerar elétrons por efeito termoiônico⁵³ com uma distribuição térmica em energia de cerca de 500 meV. A tensão aplicada no filamento, em relação ao referencial do laboratório (terra), define a energia do feixe. Um diodo de Pierce^{53,54} é usado como elemento extrator dos elétrons seguido por uma lente eletrostática que focaliza o feixe na fenda de entrada do monocromador (analisador AC-901) com uma razão de desaceleração de 1/20. Essa lente permite desacelerar os elétrons do potencial de extração do diodo até o potencial aplicado na fenda. A lente eletrostática trabalha, portanto, na condição de foco fixo. Ela foi projetada para garantir a máxima corrente limitada por efeito de carga espacial⁵³ na região central do sistema de fendas duplas da entrada do monocromador com um diâmetro aproximado de 0.25 mm e com a TE e ângulo de aceitação adequados⁵⁴. Após serem filtrados em energia, os elétrons emergentes da fenda de saída do monocromador são colimados na região de colisão por um sistema de lentes eletrostáticas modelo GL-311 com dois elementos de focalização. Todo o conjunto permite gerar feixes na faixa de ≈ 5 a 1000 eV com um diâmetro inferior a 1 mm na região da amostra (feixe de gás).

4.2.4 Produção da Amostra

A amostra é inserida na câmara de vácuo através de uma linha de gás confeccionada com tubulação de aço inox não magnética. Na figura 4.4, encontra-se uma visualização da mesma. A amostra líquida é armazenada em um porta-amostra de vidro, e o vapor da amostra é inserido na câmara por meio de uma válvula agulha de ajuste fino (Granville-Phillips mod. 203). Um conjunto de válvulas auxiliares é utilizado para permitir o bombeio (purga) da amostra para eliminação de contaminantes atmosféricos e compostos voláteis. Esse procedimento é realizado através de ciclos de congelamento e bombeamento com o emprego de uma bomba de vácuo do tipo mecânica. O controle da pressão da amostra na linha de gás é realizado com o emprego de um manômetro de capacitância do tipo MKS-Baratron (modelo mod. 624B01T). Internamente, a amostra é direcionada para a região de colisão com o emprego de uma tubulação de 1/4" e o feixe é gerado por efusão com o uso de uma agulha de molibdênio com um diâmetro interno de $L = 1,0$ mm e razão de aspecto⁵³ $\gamma = d/L = 0,03$. Com essa razão de aspecto feixes gasosos bastante colimados na região de colisão podem ser obtidos.

Capítulo 5

Resultados e Discussão

5.1 A Molécula de Diclorometano (CH_2Cl_2)

Nesta seção apresentaremos os resultados obtidos para a molécula de diclorometano. Primeiramente, serão apresentados e discutidos os dados experimentais para a fotoabsorção obtidos através da EPEE em comparação com resultados prévios disponíveis na literatura. Na sequência, na seção 5.1.2, serão apresentados os resultados teóricos para a fotoionização e parâmetros de assimetria para a ionização dos cinco orbitais mais externos da molécula. A seguir, apresentaremos os detalhes numéricos e computacionais envolvidos nesses cálculos.

Para a obtenção das funções de onda moleculares foi usando o pacote para cálculo de estrutura eletrônica GAMESS⁵⁷. A configuração eletrônica do estado fundamental (1A_1) da molécula de diclorometano obtida em nível HF usando a base cc-pVTZ é dada por:

$$\text{CH}_2\text{Cl}_2 : [\dots] 8a_1^2 6b_2^2 2a_2^2 9a_1^2 3b_1^2 7b_2^2 \quad (5.1)$$

Essa base foi escolhida em virtude da sua compatibilidade com o pacote ePolyScat-E3 e por fornecer uma boa descrição da molécula de CH_2Cl_2 . A base fornece uma energia SCF de -113,902818 a.u. e uma polarizabilidades $\alpha_{xx} = 26,504$ a.u., $\alpha_{yy} = 46,670$ a.u., $\alpha_{zz} = 31,780$ a.u., resultando em $\alpha_0 = 34.98$ a.u. Para a realização dos cálculos foi considerada a geometria experimental⁵⁸ da molécula e usado o grupo pontual C_{2v} . Na figura 5.1 mostra-se uma representação da geometria molecular. Para a expansão em ondas parciais em centro único foram considerados $l_{\text{max}} = 50$ para as funções de onda e para os potenciais de interação. Testes de convergência foram realizados para diferentes

valores de l_{\max} nas expansões até que mudanças insignificantes fossem observadas nas seções de choque calculadas. Para o cálculo do termo de polarização do potencial de interação e^- -íon, foi considerada a polarizabilidade calculada para a molécula neutra ao invés da polarizabilidade do íon.

Para os cálculos das seções de choque de fotoionização para a molécula de diclorometano foram consideradas as contribuições para os 5 orbitais mais externos. Foram consideradas as energias de ionização experimentais⁵⁸ de 11,320, 11,357, 12,152, 12,271 e 14,856 eV, para a os orbitais $7b_2$, $3b_1$, $9a_1$, $2a_2$, e $6b_2$, respectivamente. Essas energias de ionização foram obtidas através de espectroscopia de fotoelétrons de alta resolução. As seções de choque parciais, ou seja, para cada orbital, bem como os parâmetros de assimetria, são calculados separadamente em termos de suas simetrias pelo pacote ePolyScat-E3 nas representações L e V. As contribuições permitidas por dipolo elétrico ao longo das direções de polarização x , y , e z são dadas, respectivamente, por $(7b_2 \rightarrow ka_1, ka_2, kb_2)$, $(3b_1 \rightarrow ka_1, ka_2, kb_1)$, $(9a_1 \rightarrow ka_1, kb_1, kb_2)$, $(2a_2 \rightarrow ka_2, kb_1, kb_2)$, $(6b_2 \rightarrow ka_1, kb_2, kb_2)$.

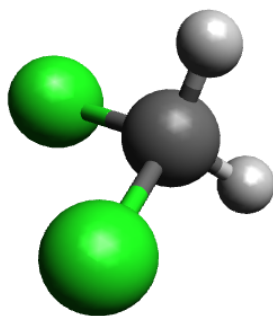


FIGURA 5.1: Representação da molécula de CH_2Cl_2 . Figura obtida com o emprego do software MacMolPlot utilizando a geometria experimental.

5.1.1 Seções de Choque de Fotoabsorção

Na figura 5.2 (a) apresentamos o espectro de perda de energia na região de 5 a 21 eV para a molécula de diclorometano obtido com feixe de elétrons incidentes de $E_0 = 100$ eV e $\theta = 0^\circ$. Os dados possuem uma resolução em energia de ≈ 200 meV avaliada a partir da largura do pico elástico obtido em ângulos de espalhamento diferentes de zero. A escala em energia foi calibrada também com base na posição do canal elástico (perda de energia nula). Infelizmente, em virtude da volta tardia aos trabalhos experimentais devido a pandemia de COVID-19 não foi possível investigar o espectro de perda de energia

para outras energias de impacto e melhores resoluções em energia.

A partir dos dados de EPEE, a FOO em escala relativa foi obtida a partir das equações 4.8 e 4.9 e posteriormente colocada em escala absoluta a partir da regra de soma dada pela equação 2.11. Para isso, foi usada a polarizabilidade estática experimental $\alpha_0 = 44,94$ a.u. Por fim, a equação 2.12 foi usada para obter a σ_a . Os resultados obtidos estão mostrados na figura 5.2 (b) em unidades de Mb = 10^{-18} cm². A incerteza experimental associada ao presente resultado foi estimada em cerca de 15% com base na incerteza estatística na obtenção do espectro de perda de energia e no procedimento de obtenção da escala absoluta. Na figura são também mostrados para comparação os dados de Lange *et al.*⁶ na faixa de 5,8 a 10,8 eV. Esses dados foram obtidos com espectroscopia de alta-resolução ($\Delta E \approx 3$ meV) com o emprego de radiação síncrotron. Até onde temos conhecimento, não há outros dados absolutos para comparação. Assim, os resultados acima de 11 eV são inéditos. Como se observa na figura 5.2 (b) há uma boa concordância entre os nossos valores absolutos e aqueles relatados por Lange *et al.*, apesar da baixa resolução em energia dos nossos resultados. Isso é um pouco surpreendente, visto que nossos dados foram obtidos com um feixe de elétrons de 100 eV. Para essa energia de impacto, não se espera que a primeira aproximação de Born esteja estritamente válida. Como já descrito na seção 4.1, essa condição é necessária para obtenção da seção de choque de fotoabsorção na aproximação de Bethe-Born. Mesmo assim, entendemos que nossos resultados são bastante representativos do espectro de fotoabsorção no intervalo de energia investigado. Pretendemos, em um futuro breve, realizar experimentos com energias mais altas para validação dos resultados atuais.

Na figura 5.2, as principais bandas observadas estão rotuladas de (1) a (7). As bandas de (1) a (4) foram sistematicamente descritas no trabalho de Lange *et al.*⁶. A seguir daremos uma descrição bastante sucinta das principais transições responsáveis por essas bandas sendo que todos os detalhes podem ser encontrados no trabalho desses autores. Essencialmente, a banda (1) de 5,8 a 7,4 eV corresponde às transições $\sigma_{\text{CCl}}^*(10a_1) \leftarrow n_{\text{Cl}}(3b_1)$ ($1^1B_1 \leftarrow \tilde{X}^1A_1$) e $\sigma_{\text{CCl}}^*(10a_1) \leftarrow n_{\text{Cl}}(7b_2)$ ($1^1B_2 \leftarrow \tilde{X}^1A_1$), bem como suas progressões vibracionais. A banda (2), no intervalo 7,4 a 8,6 eV, corresponde à transições de valência e de Rydberg ($4s a_1 \leftarrow n$) convergindo para o contínuo de ionização. Nessa região a seção de choque máxima é atribuída à transição $\sigma_{\text{CCl}}^*(10a_1) \leftarrow n_{\text{Cl}}(9a_1) + \sigma_{\text{HC}}(11a_1) \leftarrow n_{\text{Cl}}(7b_2)$ ($1^1A_1 \leftarrow \tilde{X}^1A_1$). No intervalo de 8,5 a 9,7 eV, a banda (3) contém também transições

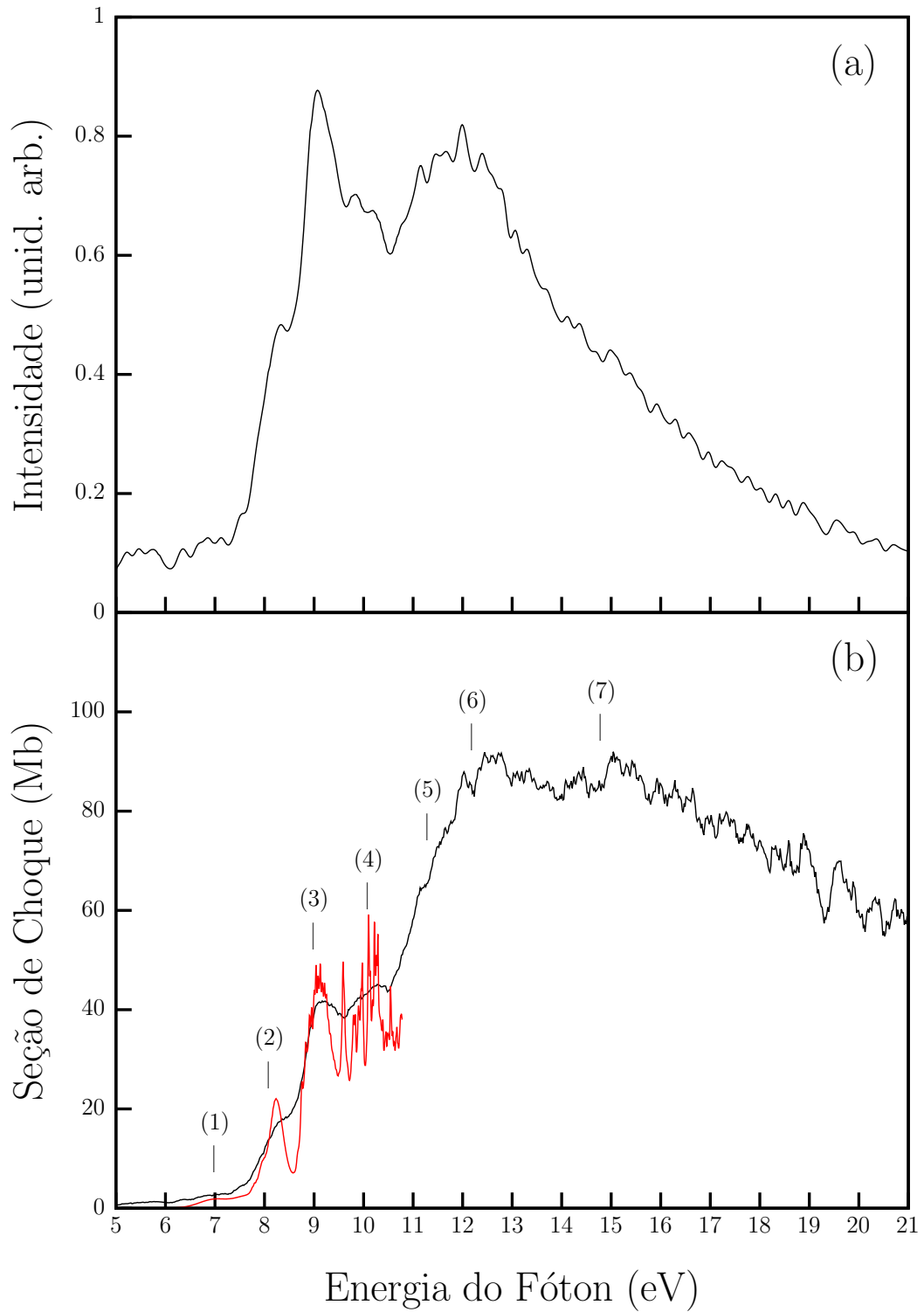


FIGURA 5.2: (a) Espectro de perda de energia de elétrons para a molécula de CH_2Cl_2 obtido na faixa de energia de 5 a 21 eV com $E_0 = 100$ eV e $\theta = 0^\circ$; (b) Espectro de fotoabsorção obtido a partir dos dados de perda de energia de elétrons. A curva em vermelho mostra os dados de Lange *et al.*

de valência e de Rydberg. O assinalamento das transições de valência nessa faixa de energia correspondem a $\sigma_{\text{CCl}}^*(10a_1) \leftarrow n_{\text{Cl}}(2a_2) + \sigma_{\text{HC}}(11a_1) \leftarrow n_{\text{Cl}}(3b_1)$ ($4^1\text{B}_1 \leftarrow \tilde{\text{X}}^1\text{A}_1$) e

$\sigma_{\text{CCl}}^*(8b_2) \leftarrow n_{\text{Cl}}(9a_1)$ ($4^1B_2 \leftarrow \tilde{X}^1A_1$) com máximos nas energias de 9,123 eV e 9,585 eV, respectivamente. Por fim, a banda (4), no intervalo de 9,6 a 10,8 eV apresenta uma forte estrutura de Rydberg convergindo para o contínuo de ionização, o qual tem seu primeiro limiar em 11,320 eV (5). Os rótulos (6) e (7) correspondem ao terceiro (12,152 eV) e quinto (14,586 eV) limiares de ionização, respectivamente⁶. Acima de 12 eV, os dados de σ_a apresentam uma oscilação espúria significativa que surge em virtude de que o fator de conversão do EPEE para o espectro de FOO é proporcional a E^3 (equação 4.8), o que acentua as oscilações oriundas de incertezas estatísticas a medida que a energia aumenta. Conforme discutido na seção 2, os valores de σ_a convergem para σ_i com o aumento da energia, sendo que essa seção de choque deve descrever principalmente o processo de ionização direta. Com a retomada dos trabalhos experimentais esperamos obter futuramente novos espectros com melhor resolução em energia e melhor estatística de aquisição para aprimoramento dos dados obtidos e apresentados no presente trabalho.

5.1.2 Seções de Choque de Fotoionização Parciais e Parâmetros de Assimetria

Nessa seção, mostraremos os cálculos de σ_i e β obtidos na faixa que se estende desde o limiar de ionização de cada orbital, dado pela referência [6], até 40 eV. Serão apresentados apenas a média dos resultados obtidos na aproximação do comprimento (L) e velocidade (V). Os resultados completos para essas duas aproximações podem ser encontrados no apêndice B. Apenas uma descrição geral será fornecida, visto que até onde temos conhecimento, não encontramos dados teóricos ou experimentais na literatura para comparação. Assim sendo, esperamos que o presente cálculo motive estudos experimentais que são necessários para a validação dos resultados teóricos. Nesse sentido, esperamos em um futuro breve realizar medidas dessa natureza.

1. $7b_2 \rightarrow (ka_1, ka_2, kb_2)$

Na figura 5.3, mostramos os resultados de σ_i e β para a ionização do orbital HOMO levando ao estado iônico 2B_2 ($7b_2^{-1}$), cujo limiar é de 11,320 eV. As transições permitidas correspondem a transições para os orbitais ka_1 , ka_2 e kb_2 do contínuo de ionização. A transição para o orbital ka_1 apresenta uma forte ressonância em torno de 14 eV. Na transição para o orbital ka_2 há uma pequena estrutura próxima ao

limiar de ionização e outra mais intensa em torno de 17 eV, enquanto a transição para o orbital kb_2 possui apenas uma ressonância em torno de 15 eV. Para β , observamos que próximo de 15 eV há um ponto de convergência e, na média, a distribuição muda de aproximadamente $-0,2$ a $0,5$ em toda a faixa de energia. Em linhas gerais, para as energias para as quais β possui uma ressonância, há alguma correspondência com regiões de mínimos em σ_i , sendo esse comportamento já descrito em trabalhos prévios na literatura⁴⁶.

2. $3b_1 \rightarrow (ka_1, ka_2, kb_1)$

Na figura 5.4, mostramos os resultados de σ_i e β para o orbital HOMO-1 levando ao estado iônico ${}^2B_1 (3b_1^{-1})$, cuja energia de ionização é 11,357 eV. São permitidas as transições para os orbitais ka_1, ka_2, kb_1 . As três transições apresentam o mesmo comportamento com ressonâncias em torno 14-17 eV, sendo que a soma corresponde a uma banda bastante larga centrada em torno de 15 eV. Podemos ver na transição para o orbital de simetria A_2 um pequeno ombro por volta de 13 eV. Observamos que os dados de β possuem mínimos que podem ser associados aos pontos de máximos nos dados de σ_i . A média dos resultados de β em relação às três simetrias do contínuo se estende de $-0,1$ a $0,5$.

3. $9a_1 \rightarrow (ka_1, kb_1, kb_2)$

Na figura 5.5 são apresentados os dados de σ_i e β para o HOMO-2 que possui uma energia de ionização de 12,152 eV levando ao estado iônico ${}^2A_1 (9a_1^{-1})$. Neste caso, são permitidas transições para os orbitais do contínuo ka_1, kb_1 e kb_2 . Vemos que o máximo da curva de σ_i para a soma das seções de choque parciais está por volta de 17 eV. Para a transição $9a_1 \rightarrow kb_2$, observamos a presença de dois ombros pequenos, um a 15 e o outro a 23 eV, respectivamente. Essa transição contribui pouco para a soma global. Em relação a β , podemos notar uma convergência em torno de 15 eV, ou seja, para todas as transições nessa energia, o elétron vai ser ejetado preferencialmente na mesma direção. Entretanto, na média, o parâmetro de assimetria oscila entre 0,2 e 0,5, sendo portanto, praticamente constante em toda a faixa de energia estudada.

4. $2a_2 \rightarrow (ka_2, kb_1, kb_2)$

Na figura 5.6 são mostrados os cálculos de σ_i e β para o orbital HOMO-3 levando

ao estado iônico ${}^2A_2 (2a_2^{-1})$. A energia de ionização desse orbital é de 12,271 eV. As transições $2a_2 \rightarrow ka_2$ e $2a_2 \rightarrow kb_2$ apresentam máximos nas energias 14 e 16 eV, respectivamente, enquanto que para a transição $2a_2 \rightarrow kb_1$, a seção de choque cai monotonicamente com a energia. A soma das seções de choque parciais apresentam um máximo em torno de 13 eV. Os resultados de β apresentam uma variação bastante ampla na faixa de energia estudada para a transição $2a_2 \rightarrow kb_2$, enquanto que para as outras transições as variações são menores. Na média, os valores de β se distribuem entre os valores de $-0,3$ e $0,1$ aproximadamente.

5. $6b_2 \rightarrow (ka_1, ka_2, kb_2)$

Na figura 5.7, para o orbital HOMO-4 são mostrados os gráficos de σ_i e β , sendo que o limiar de ionização é de 14,586 eV levando ao estado iônico ${}^2B_2 (6b_2^{-1})$. A contribuição dominante corresponde a transição $6b_2 \rightarrow ka_2$ cujo máximo de seção de choque de fotoionização está em torno de 16 eV. Por outro lado, a transição de $6b_2 \rightarrow kb_2$ possui um mínimo em torno dessa energia. Nossos resultados indicam uma pequena contribuição $6b_2 \rightarrow ka_1$ para a seção de choque de ionização para esse orbital. Para os valores de β , observamos uma maior variação para a transição $6b_2 \rightarrow kb_2$, sendo que na média os resultados se distribuem de entre $-0,1$ e $0,4$.

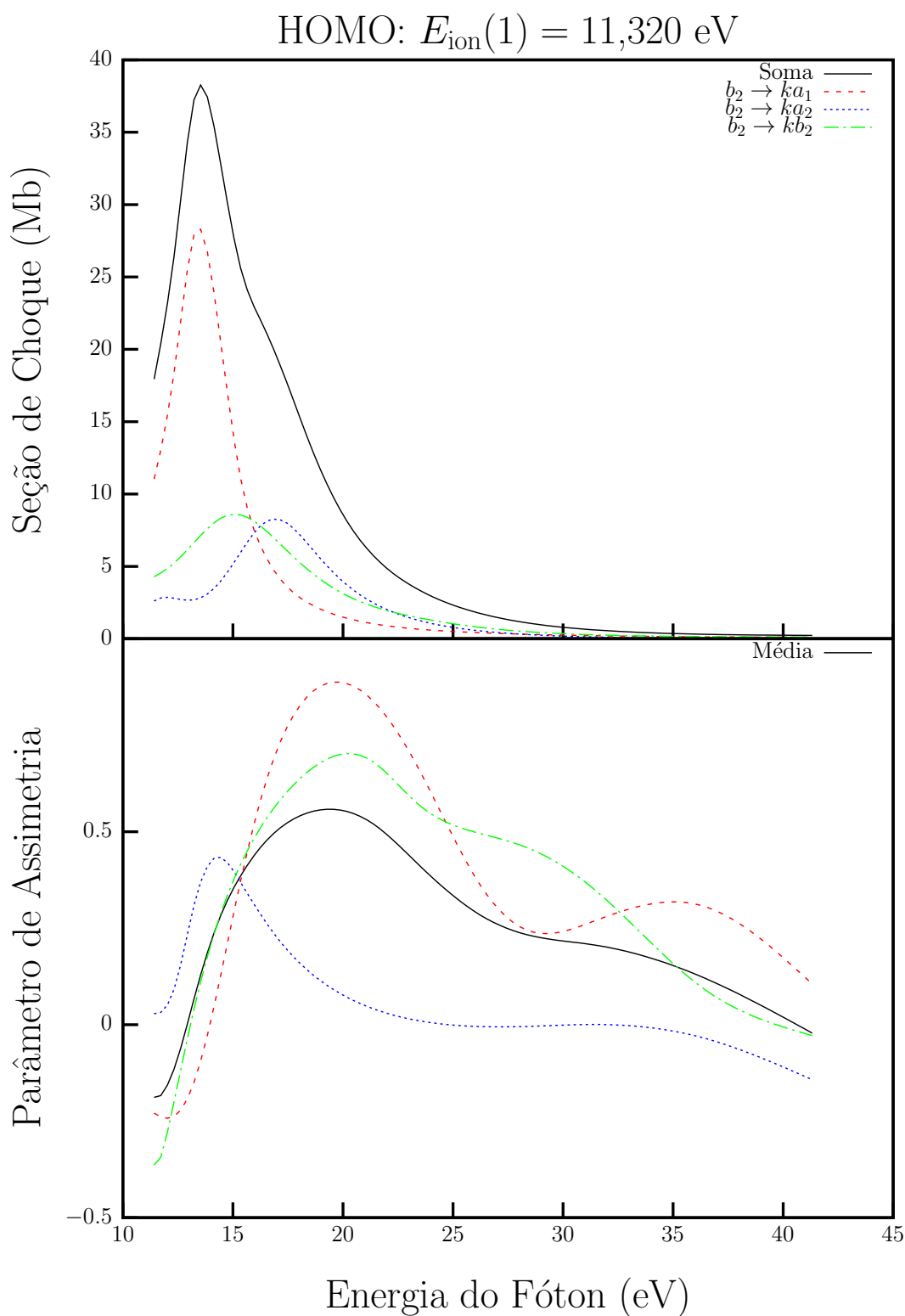


FIGURA 5.3: Seções de choque e parâmetros de assimetria para a fotoionização do orbital HOMO da molécula de CH_2Cl_2 levando ao estado iônico ${}^2\text{B}_2$ ($7b_2^{-1}$).

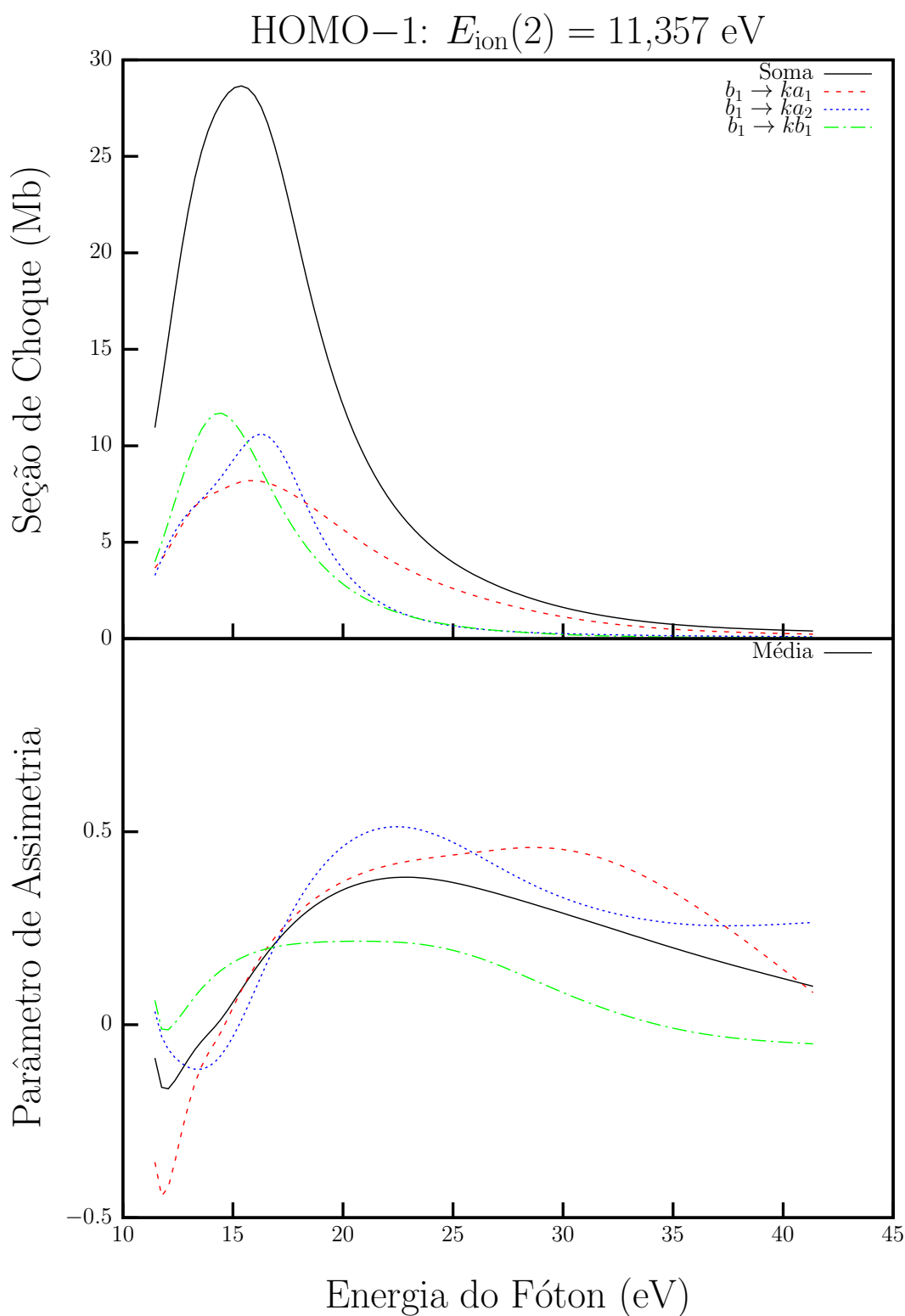


FIGURA 5.4: Seções de choque e parâmetros de assimetria para a fotoionização do orbital HOMO-1 da molécula de CH_2Cl_2 levando ao estado iônico ${}^2\text{B}_1$ ($3b_1^{-1}$).

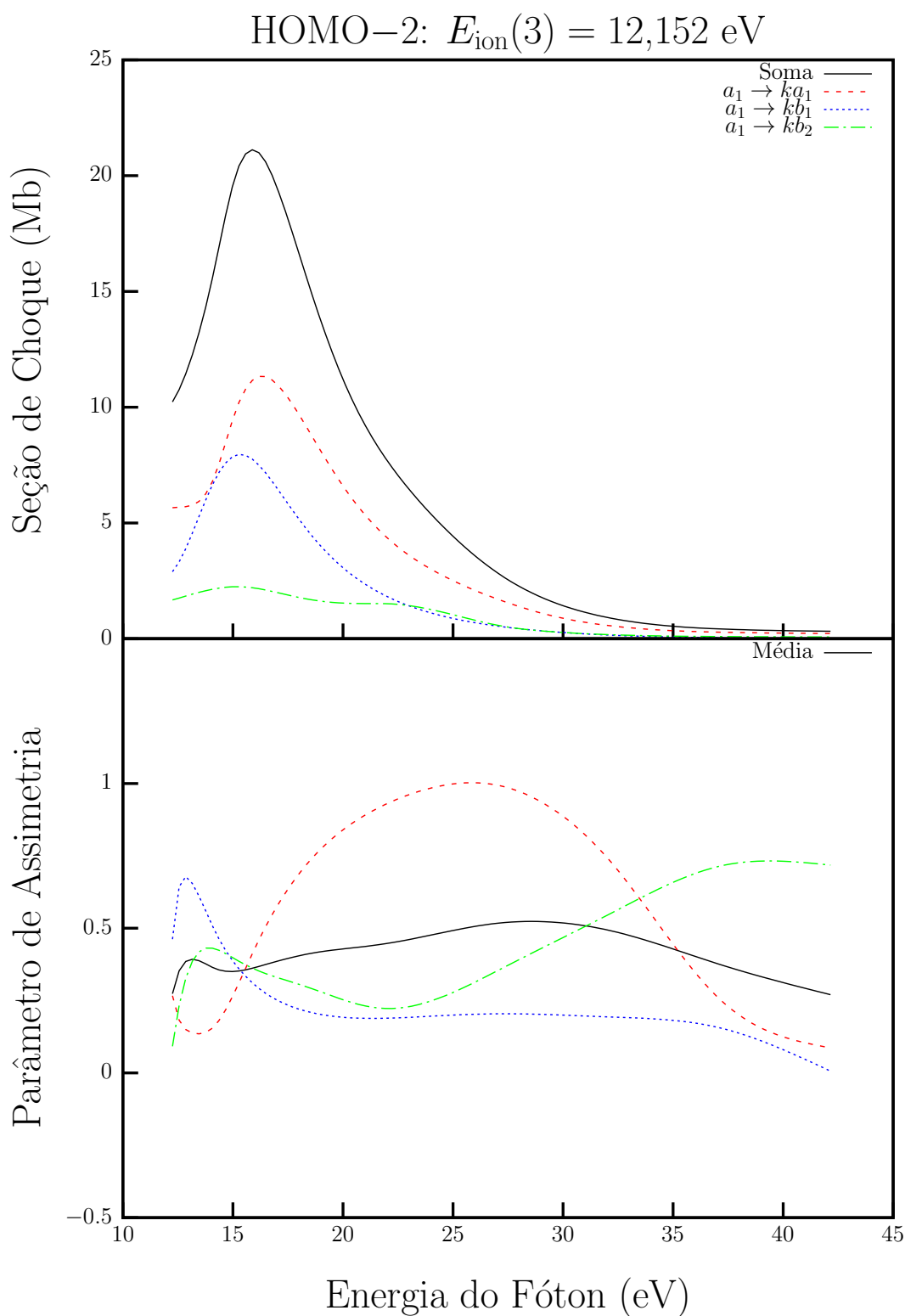


FIGURA 5.5: Seções de choque e parâmetros de assimetria para a fotoionização do orbital HOMO-2 da molécula de CH_2Cl_2 levando ao estado iônico 2A_1 ($9a_1^{-1}$).

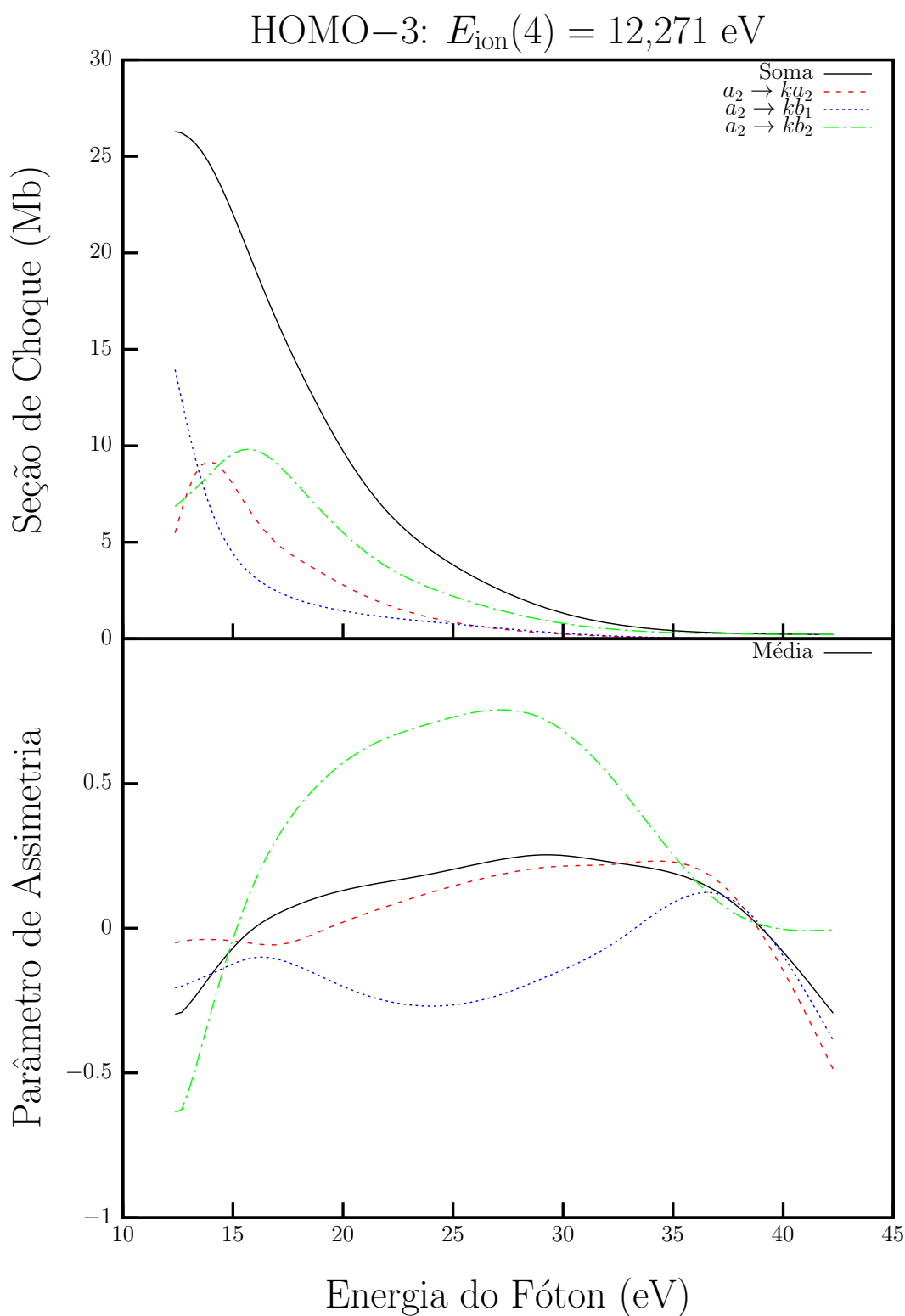


FIGURA 5.6: Seções de choque e parâmetros de assimetria para a fotoionização do orbital HOMO-3 da molécula de CH_2Cl_2 levando ao estado iônico 2A_2 ($2a_2^{-1}$).

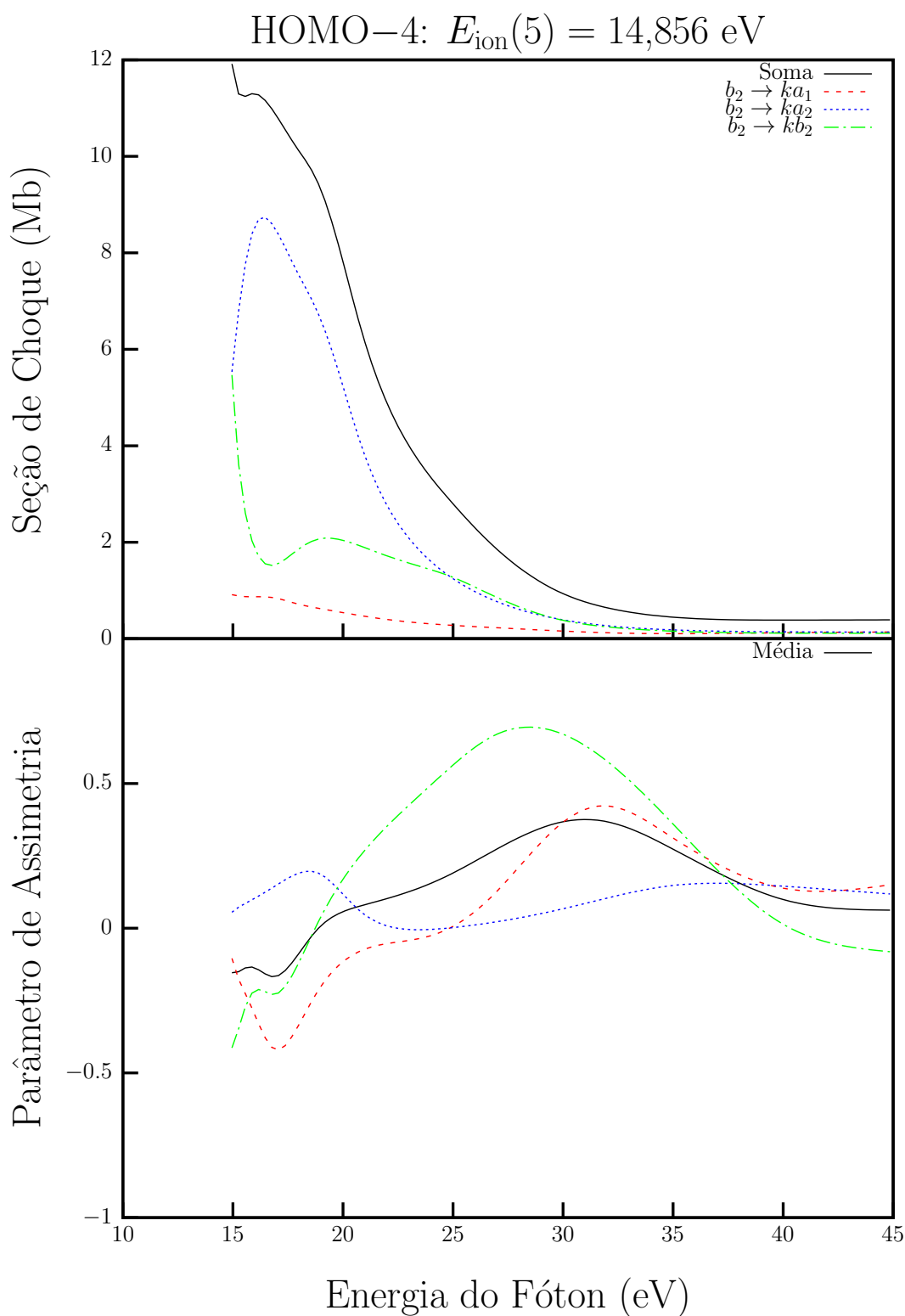


FIGURA 5.7: Seções de choque e parâmetros de assimetria para a fotoionização do orbital HOMO-4 da molécula de CH_2Cl_2 levando ao estado iônico ${}^2\text{B}_2$ ($6b_2^{-1}$).

5.1.3 Seções de Choque de Fotoionização Total

Na figura 5.8 mostramos a seção de choque de fotoionização total calculada em comparação com os dados de fotoabsorção experimental na faixa de energia de 11 a 21 eV. As seções de choque parciais também são mostradas para comparação. Como já mencionado, o presente nível de cálculo descreve apenas a ionização direta, portanto, a contribuição da autoionização para os resultados de σ_i não é levada em conta. Não há dados de fotoionização prévios experimentais ou teóricos na literatura para comparação. Na faixa de energia de 13 a 19 eV, observa-se que a seção de σ_i superestima a σ_a , o que é fisicamente equivocado. Esse comportamento já foi observado anteriormente pelo nosso grupo de pesquisa⁵⁹ e a razão para isso não está clara. Provavelmente, isso está ligado com o potencial de interação utilizado e estudos mais aprofundados são necessários para esclarecer esse comportamento. Na faixa de energia que se estende do primeiro limiar de ionização até aproximadamente 13 eV, espera-se uma contribuição significativa de decaimentos via processos autoionizantes e dissociação neutro. Assim o comportamento do presente cálculo em comparação com os dados de fotoabsorção está razoável. Por fim, na faixa de energia em torno de 20 eV e acima, espera-se e que $\sigma_i \approx \sigma_a$, entretanto a discrepância pode ser atribuída ao fato de que não levamos em conta outros orbitais necessários, mas qualitativamente o comportamento da curva está bastante razoável.

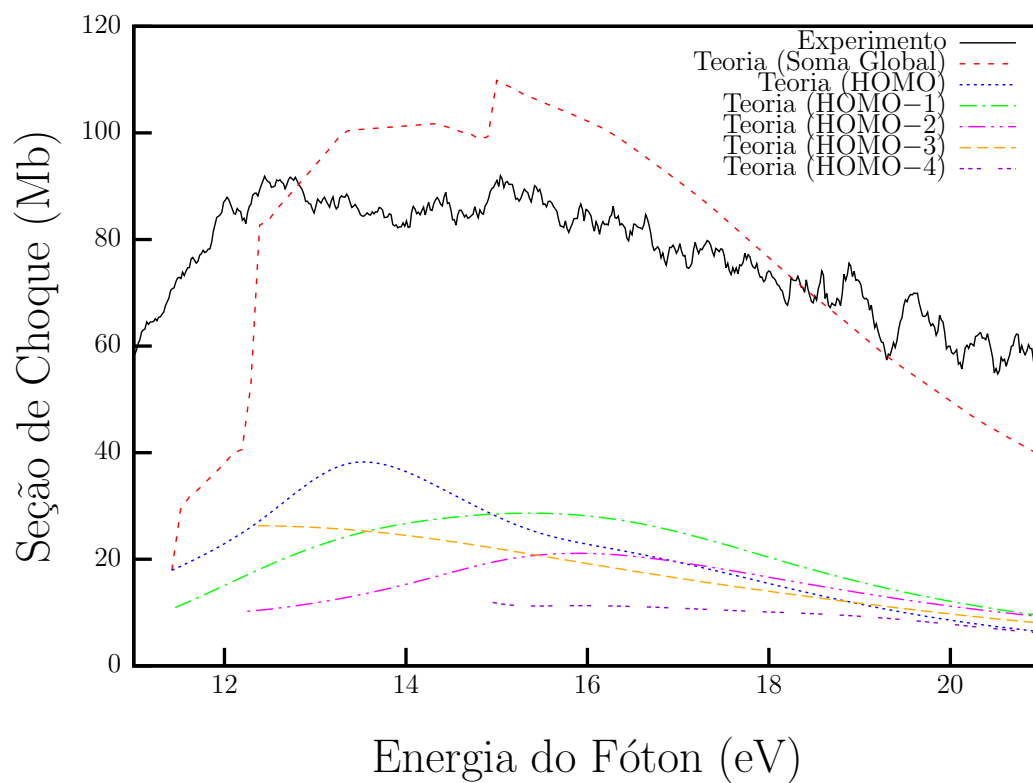


FIGURA 5.8: Seções de choque de fotoionização teórica em comparação com os dados experimentais de fotoabsorção para a molécula de CH_2Cl_2 .

5.2 A Molécula de Clorofórmio (CHCl_3)

A configuração eletrônica do estado fundamental (1A_1) da molécula de clorofórmio foi obtida em nível HF usando a base cc-pVTZ sendo:

$$\text{CHCl}_3 : [\dots] 7a_1^2 8a_1^2 7e^4 8e^4 9a_1^2 9e^4 2a_2^2 \quad (5.2)$$

No cálculo das seções de choque de fotoionização, consideramos as contribuições dos sete orbitais mais externos⁶⁰, $2a_2$, $9e$, $9a_1$, $8e$, $7e$, $8a_1$ e $7a_1$, com as energias de ionização experimentais de 11,48, 11,91, 12,01, 12,85 15,99, 16,96, 19,8 eV, respectivamente. A geometria experimental⁶¹ e o grupo pontual C_{3v} foi usado em nossos cálculos. Na figura 5.9 mostramos uma representação da molécula. Cada canal de ionização é calculado separadamente (L e V) e no final as seções de choque são somadas. As transições permitidas por dipolo, ao longo das coordenadas de polarização x , y , e z , respectivamente, são ($2a_2 \rightarrow ka_2, ke$), ($9e \rightarrow ka_1, ka_2, ke$), ($9a_1 \rightarrow ka_1, ke$), ($8e \rightarrow ka_1, ka_2, ke$), ($7e \rightarrow ka_1, ka_2, ke$), ($8a_1 \rightarrow ka_1, ke$), e ($7a_1 \rightarrow ka_1, ke$).

A expansão em ondas parciais para os orbitais moleculares e para as funções de onda inclui até $l_{\text{max}} = 75$. Para o cálculo do termo de polarização do potencial foi utilizado a polarizabilidade calculada a partir do GAMESS, sendo $\alpha_{xx} = 51,672$ a.u., $\alpha_{yy} = 51,672$ a.u. e $\alpha_{zz} = 34,933$ a.u., resultando em $\alpha_0 = 46.092$ a.u.

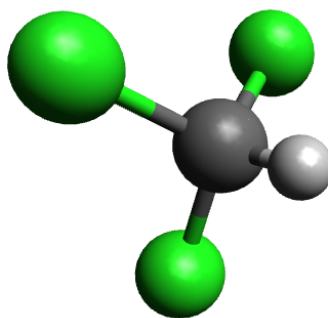


FIGURA 5.9: Representação da molécula de CHCl_3 . Figura obtida com o emprego do software MacMolPlot utilizando a geometria experimental.

5.2.1 Seções de Choque de Fotoionização Parciais e Parâmetros de Assimetria

Nessa seção, apresentamos os cálculos de σ_i e β para os sete orbitais mais externos da molécula de CHCl_3 na faixa que se estende desde o limiar de ionização de cada orbital até 45 eV. Assim como para a molécula de CH_2Cl_2 , não encontramos dados teóricos ou experimentais na literatura para comparação. Discutiremos brevemente os resultados da média entre os dados obtidos nas aproximações do comprimento (L) e velocidade (V), visto que são bastante representativos do comportamento global dos resultados. Os dados completos para essas duas aproximações podem ser encontrados no apêndice B.

1. $2a_2 \rightarrow (ka_2, ke)$

Na figura 5.10 são mostrados os cálculos de σ_i e β para o orbital HOMO levando ao estado iônico 2A_2 ($2a_2^{-1}$). A energia de ionização desse orbital é de 11,48 eV. A transição $2a_2 \rightarrow ke$ apresenta uma forte ressonância em torno de 14 eV, enquanto a transição $2a_2 \rightarrow ka_2$ apresenta uma ressonância menor em torno de 17 eV. Os valores de β para a transição $2a_2 \rightarrow ke$ apresentam um mínimo em torno de 14 eV e um patamar em torno de 16 eV em concordância com o comportamento de σ_i nessas energias. Os valores de β para a transição $2a_2 \rightarrow ka_2$ apresentam um valor praticamente constante na faixa de energia estudada, sendo que os valores médios para as duas transições encontram-se na faixa de de $-0,3$ a $0,5$.

2. $9e \rightarrow (ka_1, ka_2, ke)$

Na figura 5.11 são mostrados os cálculos de σ_i e β para a fotoionização do orbital HOMO-1 levando ao estado iônico 2E ($9e^{-1}$). A energia de ionização desse orbital é de 11,91 eV com transições permitidas para os orbitais do contínuo ka_1 , ka_2 e ke . As transições $9e \rightarrow ka_1$ e $9e \rightarrow ka_2$ apresentam ressonâncias em torno de 14 e 17 eV, respectivamente, sendo que a primeira possui uma intensidade bem mais significativa. Por outro lado, a transição $9e \rightarrow ke$ apresenta uma pequena ressonância próxima ao limiar de ionização e outra mais intensa em torno de 19 eV. Os dados de β para a transição $9e \rightarrow ka_2$ são praticamente constantes na faixa de energia estudada, porém, os dados para as outras duas transições apresentam mínimos na região próxima ao limiar de ionização, provavelmente associados com as ressonâncias nos valores de σ_i .

3. $9a_1 \rightarrow (ka_1, ke)$

Na figura 5.12, são mostrados os gráficos de σ_i e β para a fotoionização do orbital HOMO–2 levando ao estado 2A_1 ($9a_1^{-1}$) com um limiar de ionização de 12,01 eV. A transição $9a_1 \rightarrow ke$ apresenta duas ressonâncias em σ_i próximas a 14 e 19 eV, enquanto a transição $9a_1 \rightarrow ka_1$ apresenta uma ressonância em torno de 16 eV. Os valores de β para a transição $9a_1 \rightarrow ke$ apresentam um mínimo correspondente à posição das ressonâncias observadas em σ_i . O valor médio de β encontra-se entre $-0,3$ a $0,5$ na faixa de energia estudada.

4. $8e \rightarrow (ka_1, ka_2, ke)$

Na figura 5.13 são apresentados os gráficos de σ_i e β para a fotoionização do orbital HOMO–3 levando ao estado 2E ($8e^{-1}$), cuja energia de ionização é 12,85 eV. As transições $8e \rightarrow ke$ e $8e \rightarrow ka_2$ apresentam ressonâncias em torno de 16 e 18 eV, enquanto a transição $8e \rightarrow ka_1$ decai monotonicamente com a energia de excitação. Com relação a β , a transição $8e \rightarrow ke$ apresenta uma variação mais ampla na faixa de energia estudada, enquanto as outras duas apresentam uma menor oscilação.

5. $7e \rightarrow (ka_1, ka_2, ke)$

Na figura 5.14 mostramos nossos resultados para a fotoionização do orbital HOMO–4 levando ao estado 2E ($7e^{-1}$) com um limiar de ionização de 15,99 eV. Os dados para σ mostram uma contribuição significativa da transição $7e \rightarrow ke$, sendo que a seção de choque apresenta um forte decaimento próximo ao limiar de ionização e na sequência duas ressonâncias largas em torno de 18 e 21 eV. Para a transição $7e \rightarrow ka_2$ observa-se também duas ressonâncias em torno de 20 e 26 eV, mas bem menos intensas. A transição $7e \rightarrow ka_1$ pouco contribui para a seção de choque. As oscilações em β estão bastante associadas ao comportamento de σ_i , sendo que é possível observar, em geral, que máximos em β correspondem a uma inflexão em σ_i .

6. $8a_1 \rightarrow (ka_1, ke)$

Na figura 5.15 mostramos nossos resultados para a fotoionização do orbital HOMO–5 com limiar em 16,96 eV levando ao estado 2A_1 ($8a_1^{-1}$). A transição $8a_1 \rightarrow ke$ apresenta três ressonâncias em σ_i próximas a 16, 21 e 27 eV, sendo a primeira a mais intensa. A transição $8a_1 \rightarrow ka_1$ apresenta um ombro em torno de 17 eV e depois

decai monotonicamente com a energia. Novamente os valores de β estão em acordo com os pontos de inflexão em σ_i , sendo que a média varia entre valores próximos a 0 a 0,9.

7. $7a_1 \rightarrow (ka_1, ke)$

Na figura 5.16 mostramos nossos resultados para a fotoionização do orbital HOMO-6 levando ao estado $^2A_1 (7a_1^{-1})$. Os dados de σ_i para a transição $7a_1 \rightarrow ke$ apresenta uma ressonância em torno de 21 eV, enquanto a transição $7a_1 \rightarrow ka_1$ apresenta uma banda bastante larga centrada em torno de 25 eV. Assim como para os dados anteriores e possível observar que os valores de β estão em acordo com os pontos de inflexão em σ_i , sendo que seus valores médios se distribuem entre 0,6 e 0,9.

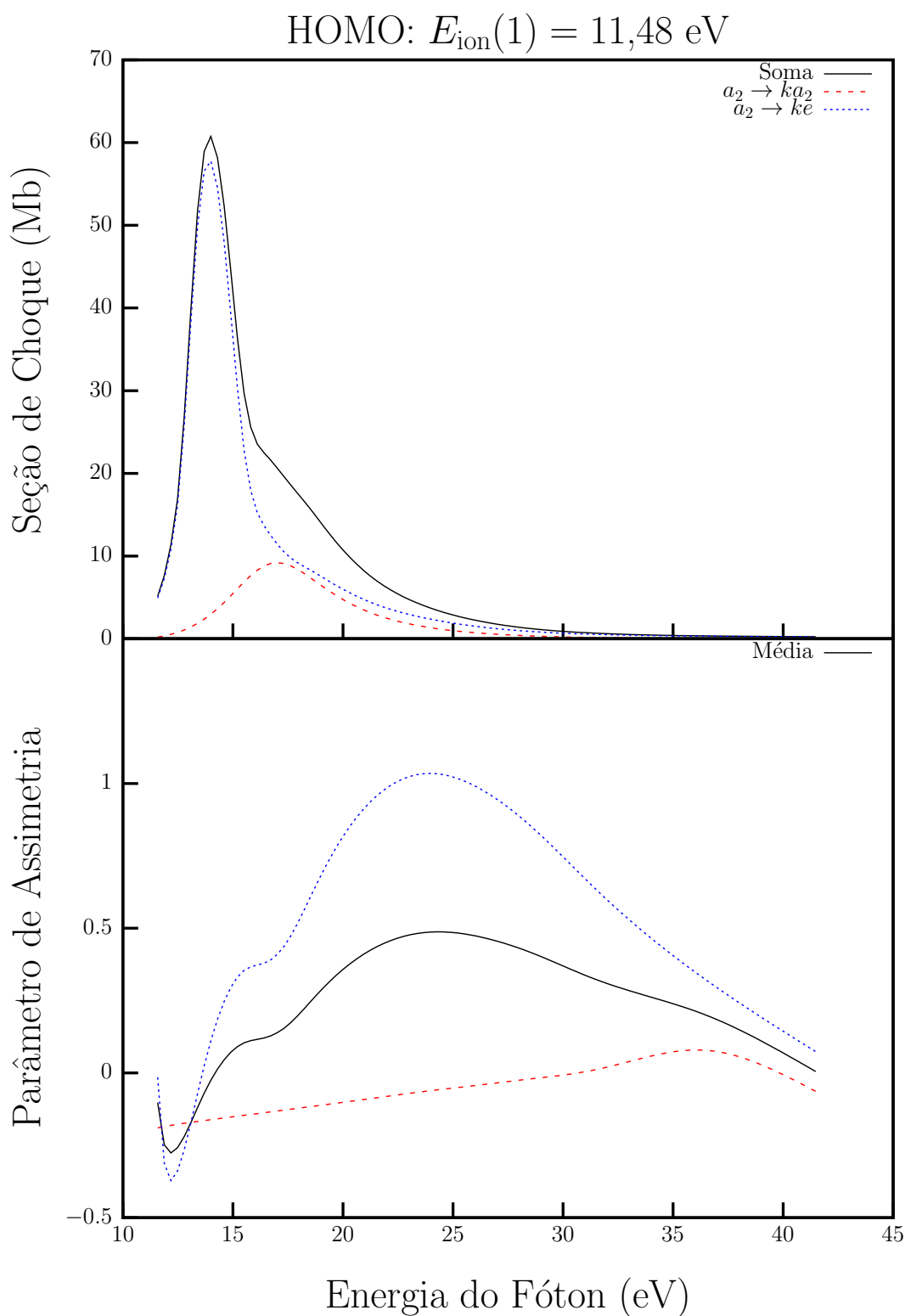


FIGURA 5.10: Seções de choque e parâmetros de assimetria para a fotoionização do orbital HOMO da molécula de CHCl_3 levando ao estado iônico 2A_2 ($2a_2^{-1}$).

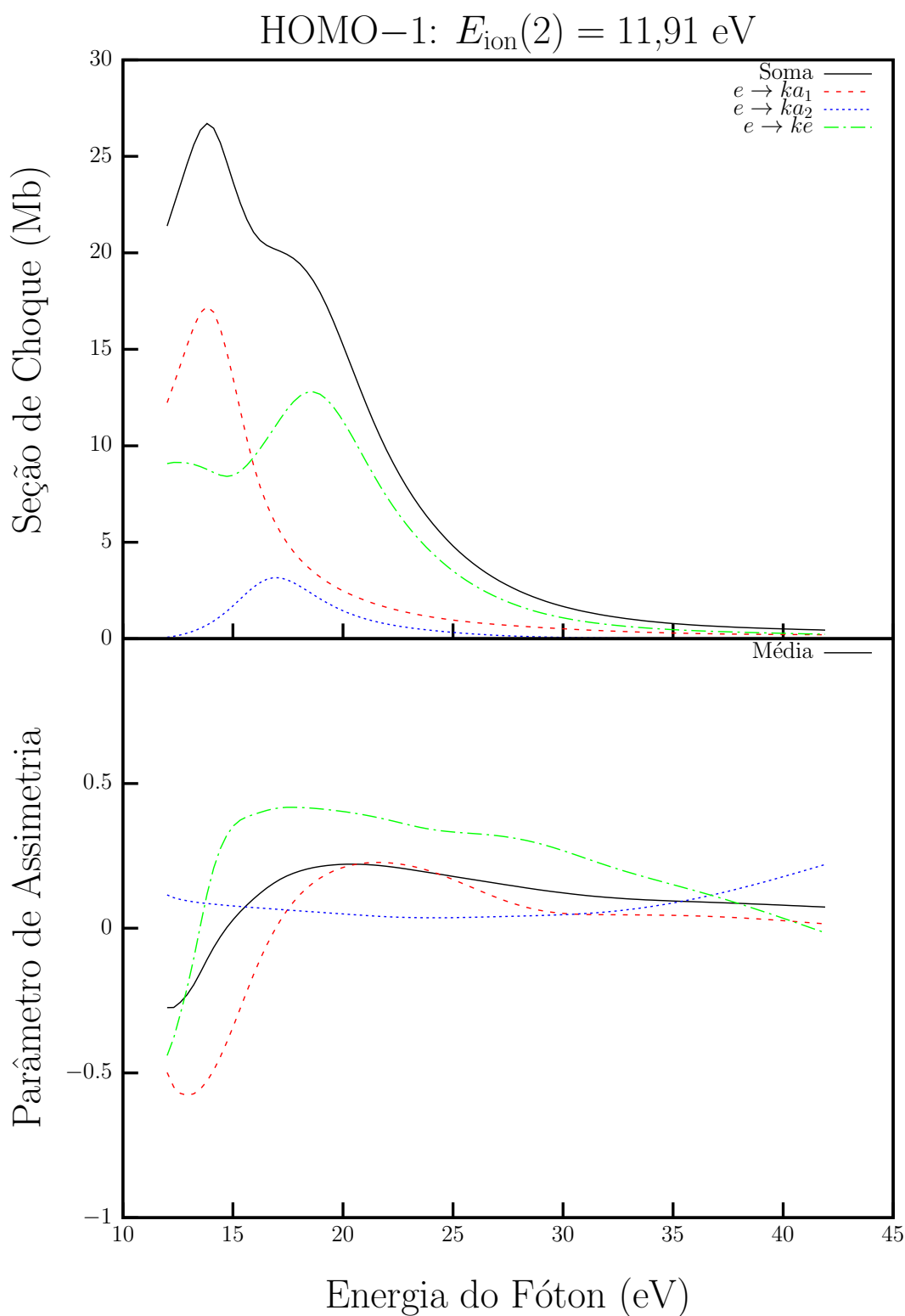


FIGURA 5.11: Seções de choque e parâmetros de assimetria para a fotoionização do orbital HOMO-1 da molécula de CHCl_3 levando ao estado iônico 2E ($9e^{-1}$).

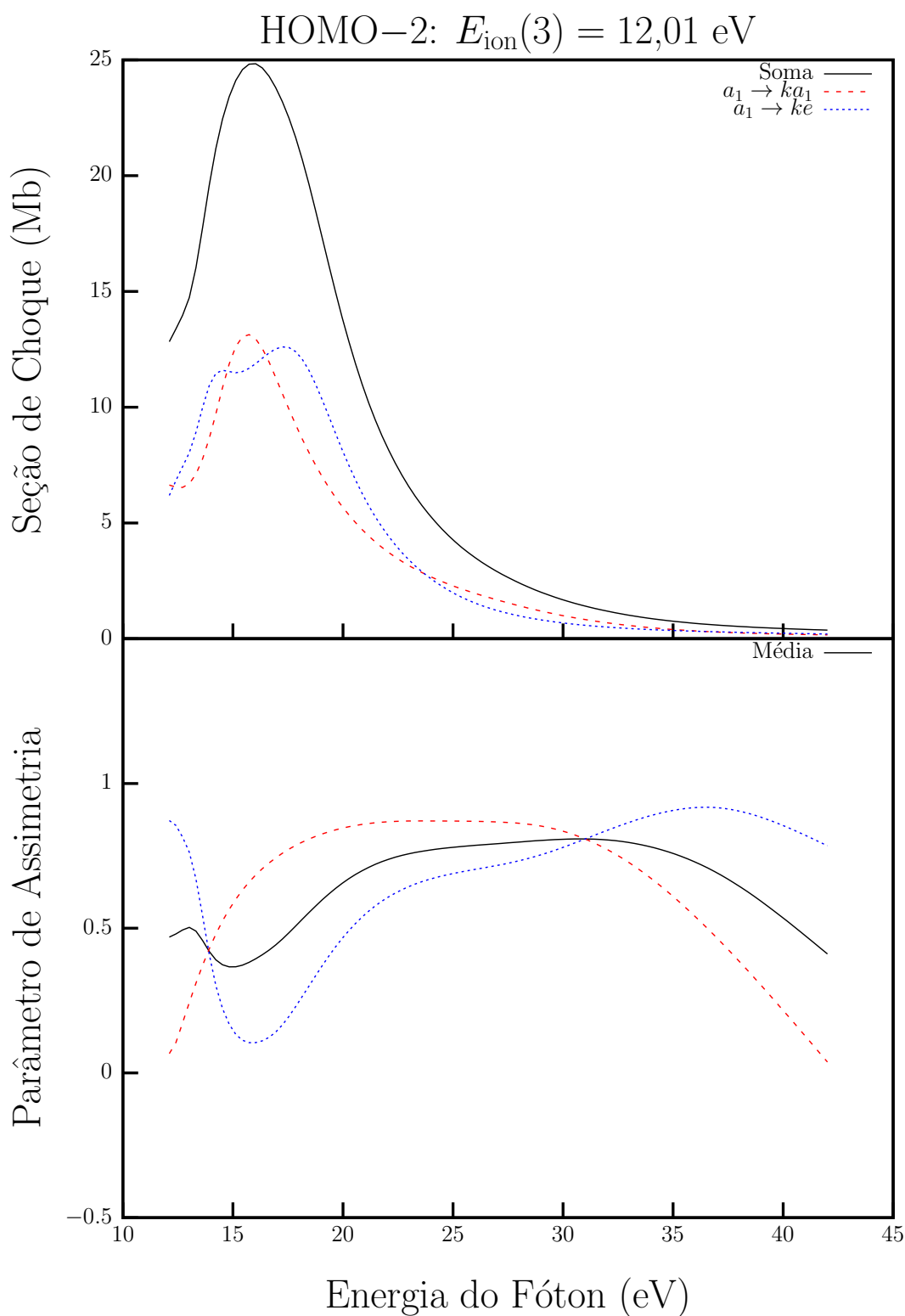


FIGURA 5.12: Seções de choque e parâmetros de assimetria para a fotoionização do orbital HOMO-2 do CHCl_3 levando ao estado 2A_1 ($9a_1^{-1}$).

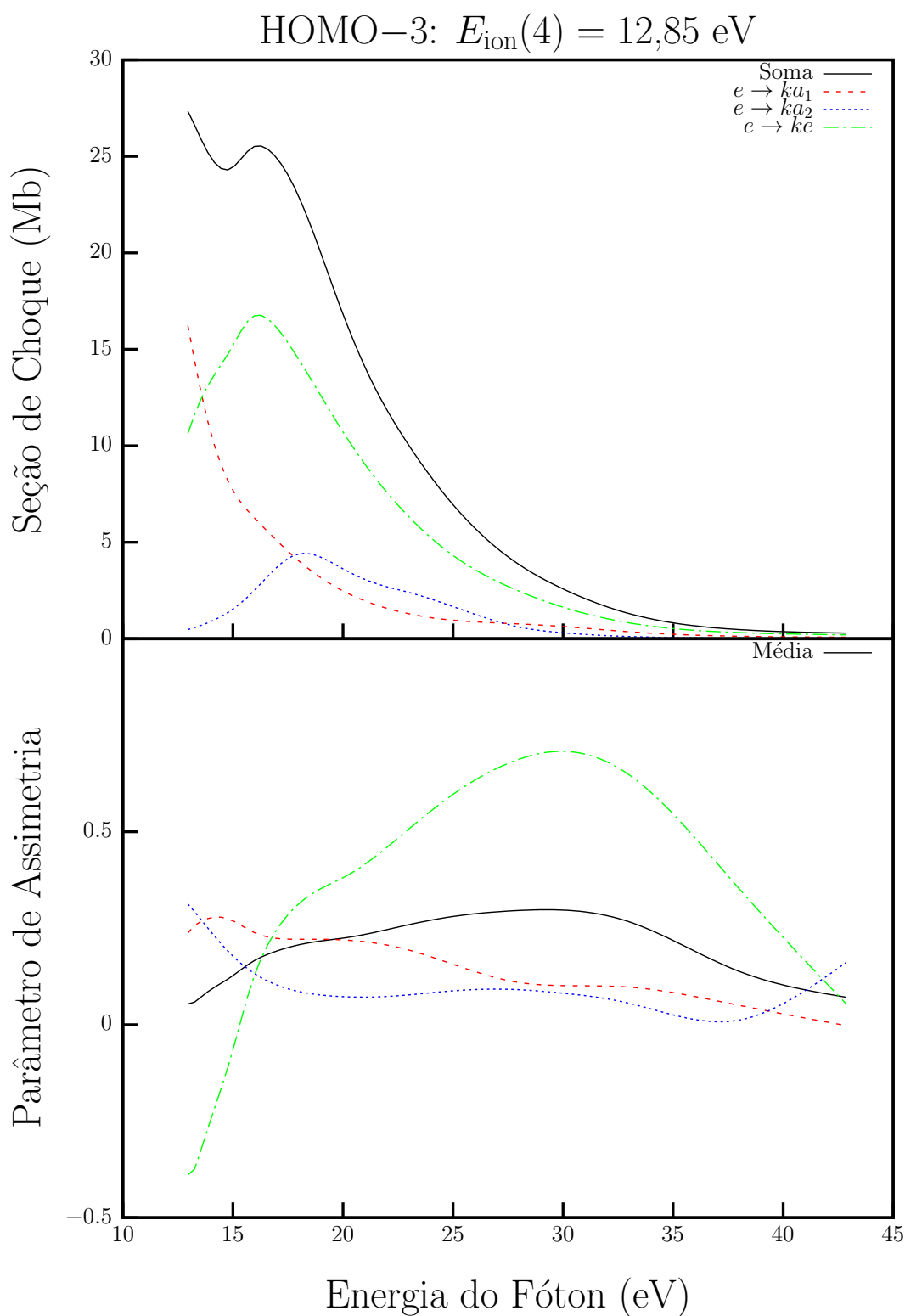


FIGURA 5.13: Seções de choque e parâmetros de assimetria para a fotoionização do orbital HOMO-3 da molécula de CHCl_3 levando ao estado 2E ($8e^{-1}$).

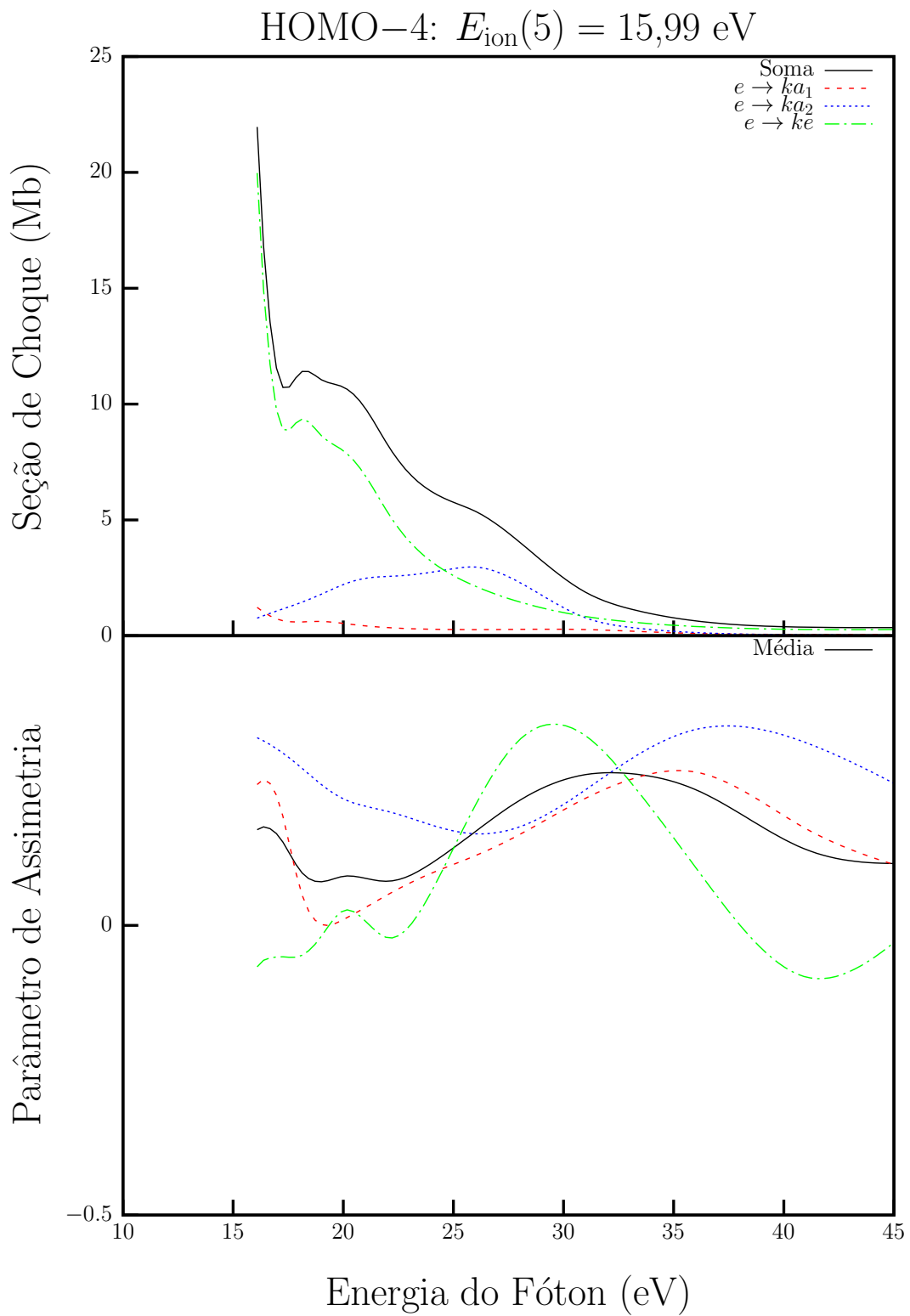


FIGURA 5.14: Seções de choque e parâmetros de assimetria para a fotoionização do orbital HOMO-4 do CHCl_3 levando ao estado 2E ($7e^{-1}$).

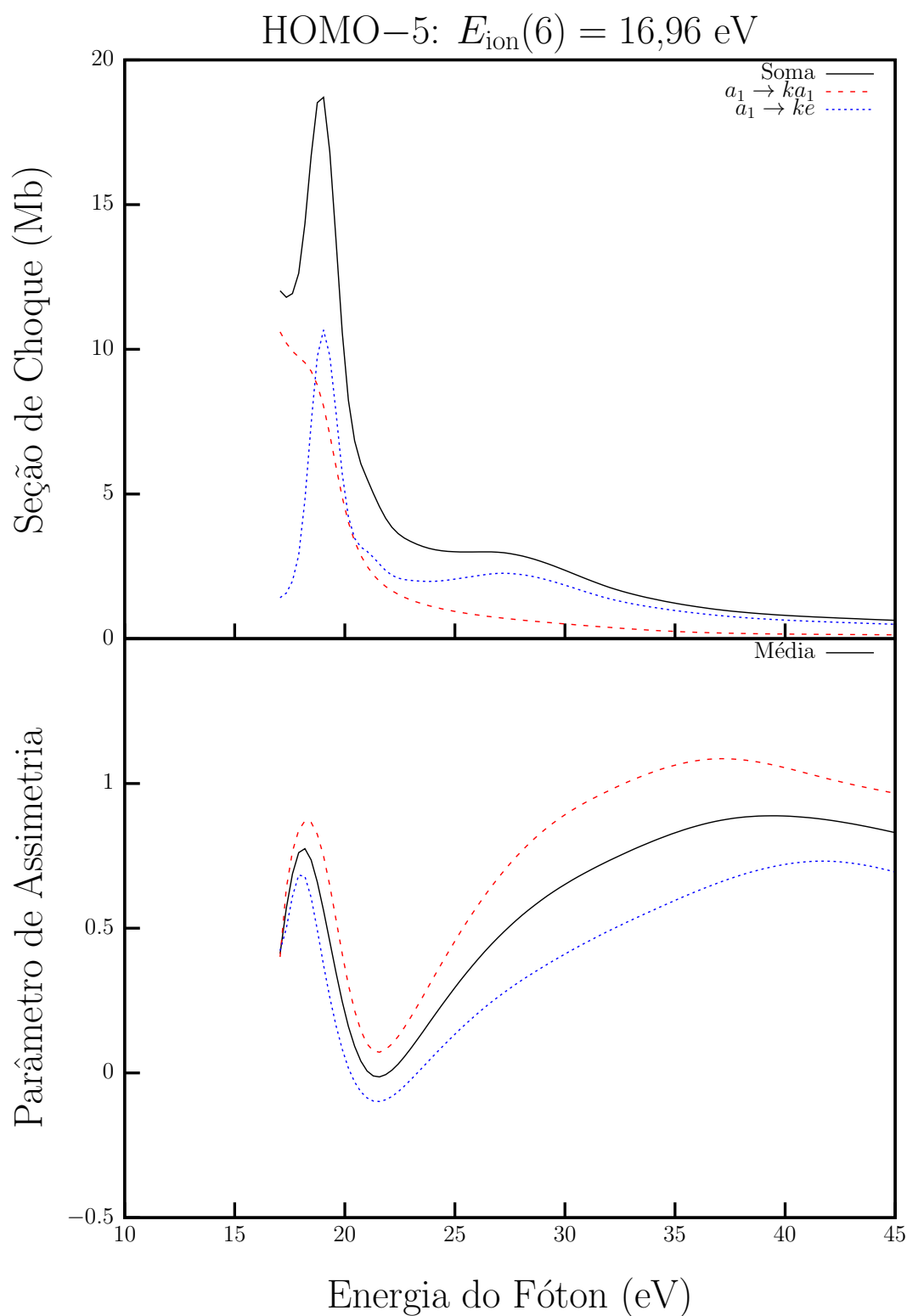


FIGURA 5.15: Seções de choque e parâmetros de assimetria para a fotoionização do orbital HOMO-5 da molécula de CHCl_3 levando ao estado 2A_1 ($8a_1^{-1}$).

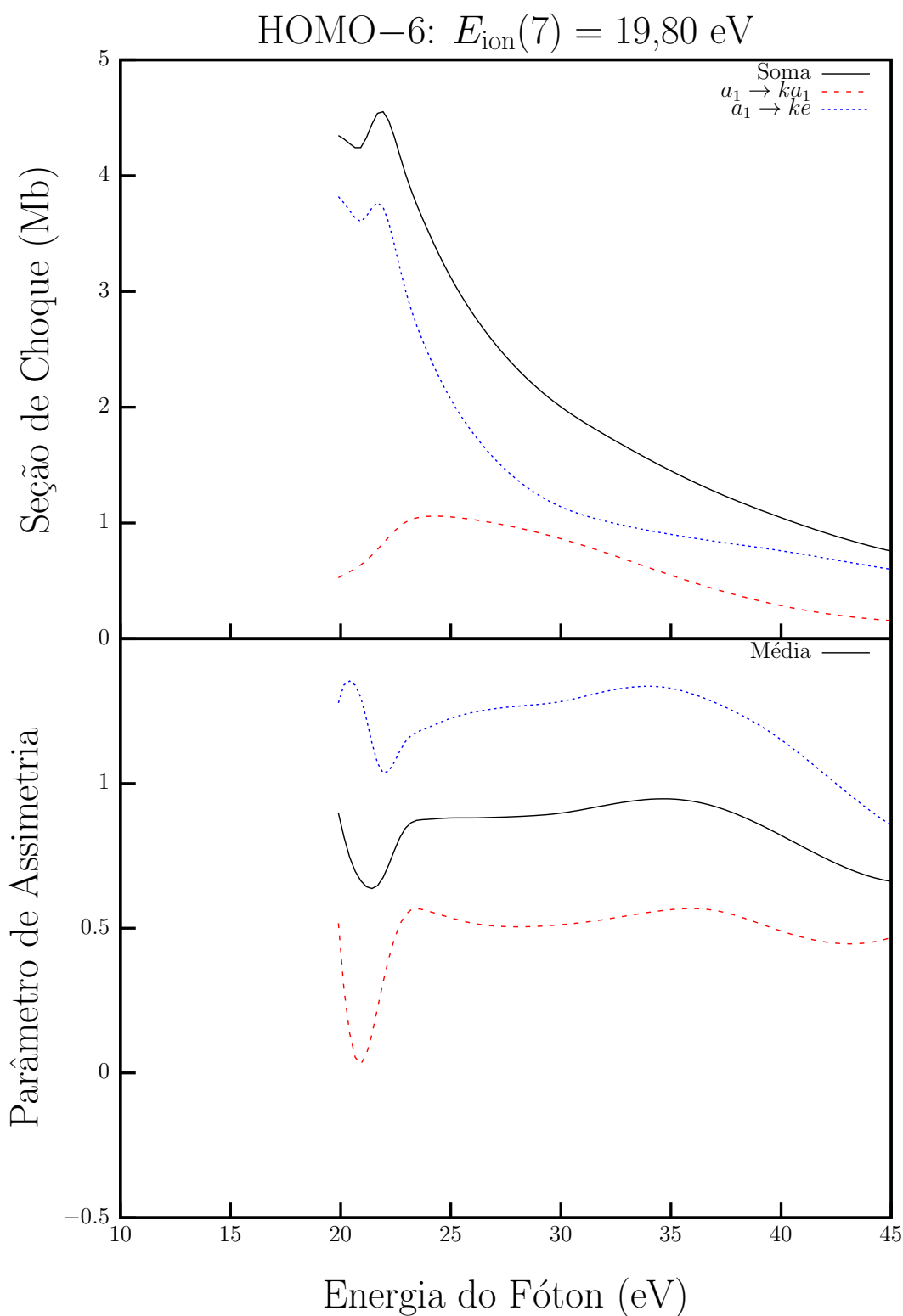


FIGURA 5.16: Seções de choque e parâmetros de assimetria para a fotoionização do orbital HOMO-6 da molécula de CHCl_3 levando ao estado 2A_1 ($7a_1^{-1}$).

5.2.2 Seções de Choque de Fotoionização Total

Na figura 5.17 apresentamos a seção de choque de fotoionização total para a molécula de CHCl_3 na faixa de energia de 11 a 45 eV. Além disso, mostramos também as seções de choque parciais para comparação. Não temos conhecimento de dados prévios de fotoionização experimentais ou teóricos na literatura para comparação e validação dos resultados. Nossa intenção futuramente é investigar experimentalmente σ_i de forma a permitir uma discussão mais adequada do presente resultado.

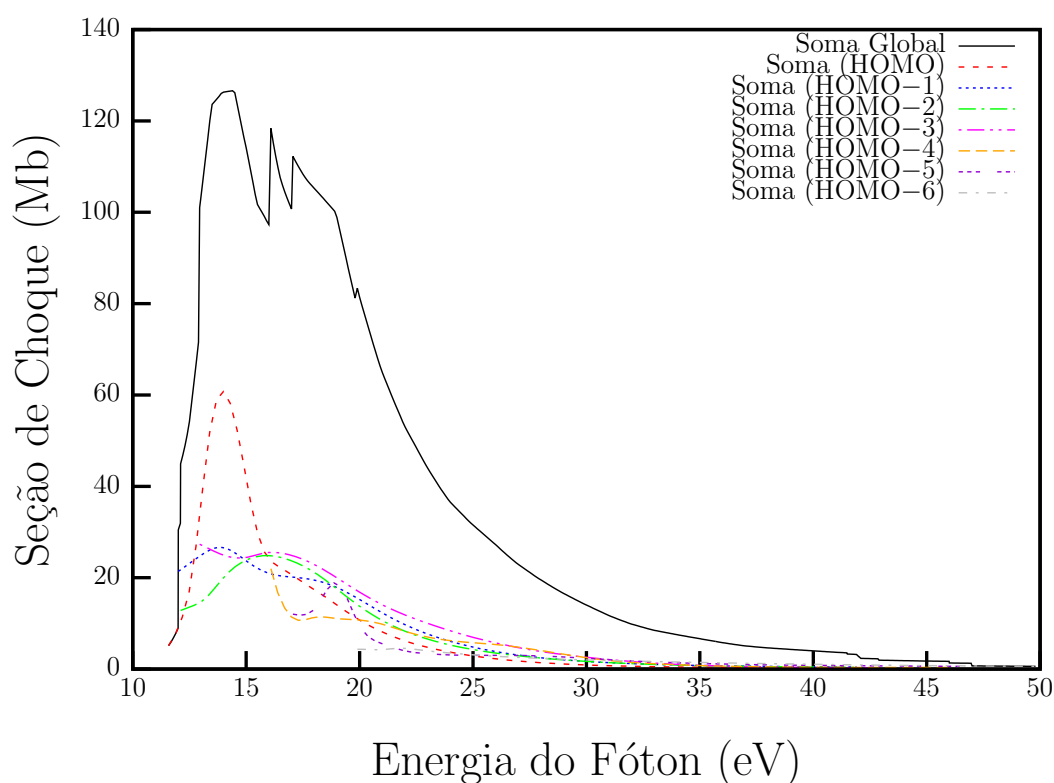


FIGURA 5.17: Seções de choque parciais para a fotoionização dos sete orbitais mais externos da molécula de CHCl_3 juntamente com a soma (fotoionização total).

Capítulo 6

Conclusões e Perspectivas

Este trabalho relata uma investigação teórica e experimental da interação de fótons na região do VUV com moléculas de interesse atmosférico na fase gasosa. Experimentalmente, a técnica de EPEE foi usada para obter seções de choque de fotoabsorção para a molécula de diclorometano na região de 5 a 21 eV. Os dados foram obtidos utilizando feixes de elétrons de 100 eV no ângulo de espalhamento de 0°. Embora a energia de impacto utilizada esteja abaixo do regime de validade da primeira aproximação de Born, pode-se observar uma boa concordância entre os resultados obtidos e dados da literatura na faixa de 5 a 11 eV. Nossos resultados de seções de choque de fotoabsorção para energias acima de 11 eV são inéditos. Ressalta-se que a parte experimental do trabalho foi significativamente afetada pela pandemia de COVID-19, sendo que apenas espectros de baixas resolução e energia de impacto puderam ser obtidos. A obtenção de dados de fotoabsorção com o emprego da EPEE é uma tarefa árdua que exige bastante tempo para encontrar as condições experimentais adequadas, entre elas, a alta resoluções na energia do feixe. O trabalho de busca de condições experimentais mais adequadas continuará sendo feito pelo grupo de pesquisa. Além disso, a técnica de EPEE permite estudar transições óticamente proibidas, o que não é possível com o emprego de técnicas óticas. Esse trabalho também será realizado futuramente pelo nosso grupo para as moléculas estudadas no presente trabalho e para outras de interesse.

Do ponto de vista teórico, seções de choque e parâmetros de assimetria para a fotoionização das moléculas de CH_2Cl_2 e CHCl_3 foram calculadas utilizando o pacote ePolyScat-E3 para energias desde o limiar de ionização até aproximadamente 40 eV. Não existem resultados experimentais para comparação. Entretanto, os cálculos de seção de choque de

fotoionização para a molécula de CH_2Cl_2 foram comparados com os dados de fotoabsorção, sendo que uma concordância razoável pode ser observada.

Em resumo, apresentamos um estudo espectroscópico das moléculas de CH_2Cl_2 e CHCl_3 através da obtenção de dados absolutos de seção de choque de fotoabsorção, fotoionização, bem como parâmetros de assimetria para a ejeção do fotoelétron. Esses resultados podem ser bastante úteis para a determinação de taxas de reação envolvendo a degradação dessas moléculas na alta atmosfera terrestre.

Para trabalhos futuros, portanto, as perspectivas são: expandir os trabalhos experimentais para outros ângulos de espalhamento e faixas de energia do elétron incidente, possibilitando uma investigação mais detalhada de transições ópticamente proibidas por dipolo elétrico com suas respectivas seções de choque. Adicionalmente, pretende-se realizar mudanças no aparato experimental para adicionar um outro analisador para medidas do fotoelétron permitindo a obtenção de seções de choque de fotoionização simultaneamente com as medidas de fotoabsorção via EPEE. A obtenção de dados de fotoionização experimentais são necessárias para a validação dos cálculos teóricos apresentados neste trabalho.

Capítulo 7

Referências Bibliográficas

1. FARMAN, J. C.; GARDINER, B. G.; SHANKLIN, J. D. Large losses of total ozone in antarctica reveal seasonal ClO_x/NO_x interaction. **Nature**, Nature Publishing Group, v. 315, n. 6016, p. 207–210, 1985.
2. [HTTP://WWW.PROTOCOLODEMONTREAL.ORG.BR/](http://WWW.PROTOCOLODEMONTREAL.ORG.BR/). Disponível em: [<http://www.protocolodemontreal.org.br/>](http://www.protocolodemontreal.org.br/).
3. ZAMBRI, B.; SOLOMON, S.; THOMPSON, D. W.; FU, Q. Emergence of southern hemisphere stratospheric circulation changes in response to ozone recovery. **Nature Geoscience**, Nature Publishing Group, v. 14, n. 9, p. 638–644, 2021.
4. SIMMONDS, P. G.; MANNING, A. J.; CUNNOLD, D. M.; MCCULLOCH, A.; O'DOHERTY, S.; DERWENT, R. G.; KRUMMEL, P. B.; FRASER, P. J.; DUNSE, B.; PORTER, L. W.; WANG, R. H. J.; GREALLY, B. R.; MILLER, B. R.; SALAMEH, P.; WEISS, R. F.; PRINN, R. G. Global trends, seasonal cycles, and european emissions of dichloromethane, trichloroethene, and tetrachloroethene from the AGAGE observations at Mace Head, Ireland, and Cape Grim, Tasmania. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 111, n. D18, 2006.
5. HOSSAINI, R.; CHIPPERFIELD, M. P.; MONTZKA, S. A.; LEESON, A. A.; DHOMSE, S. S.; PYLE, J. A. The increasing threat to stratospheric ozone from dichloromethane. **Nature Communications**, Nature Publishing Group, v. 8, n. 1, p. 1–9, 2017.
6. LANGE, E.; JONES, N.; HOFFMANN, S.; LOZANO, A.; KUMAR, S.; HOMEM, M.; ŠMIAĀEK, M.; DUFLOT, D.; BRUNGER, M.; LIMÃO-VIEIRA, P. The electronic excited states of dichloromethane in the 5.8–10.8 eV energy range investigated by experimental and theoretical methods. **Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer**, v. 253, p. 107172, 2020. ISSN 0022–4073.
7. NENNER, I.; BESWICK, J. A. Chapter 6 - Molecular Photodissociation and Photoionization. In: MARR, G. V. (Ed.). **Handbook on Synchrotron Radiation**. Amsterdam: Elsevier, 1987. p. 355–466.
8. ALLAN, M. Study of triplet states and short-lived negative ions by means of electron impact spectroscopy. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 48, n. 2, p. 219 – 351, 1989. ISSN 0368–2048.
9. LINERT, I.; ZUBEK, M. A study of the electronic states of pyrimidine by electron energy loss spectroscopy. **Chemical Physics Letters**, v. 624, p. 1–5, 2015. ISSN 0009–2614.

10. BERRY, R. J.; HARMONY, M. D. The use of scaled moments of inertia in experimental structure determinations of polyatomic molecules. **Structural Chemistry**, Springer, v. 1, n. 1, p. 49–59, 1990.
11. GORDUS, A. A.; BERNSTEIN, R. B. Isotope effect in continuous ultraviolet absorption spectra: Methyl bromide-d 3 and chloroform-d. **The Journal of Chemical Physics**, American Institute of Physics, v. 22, n. 5, p. 790–795, 1954.
12. HUBRICH, C.; STUHL, F. The ultraviolet absorption of some halogenated methanes and ethanes of atmospheric interest. **Journal of Photochemistry**, Elsevier, v. 12, n. 2, p. 93–107, 1980.
13. MANDAL, A.; SINGH, P. J.; SHASTRI, A.; JAGATAP, B. Vacuum ultraviolet photo-absorption spectroscopy of CH₂Cl₂ and CD₂Cl₂ in the energy region 50,000–95,000 cm⁻¹. **Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer**, Elsevier, v. 149, p. 291–302, 2014.
14. RUSSELL, B.; EDWARDS, L.; RAYMONDA, J. Vacuum ultraviolet absorption spectra of the chloromethanes. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 95, n. 7, p. 2129–2133, 1973.
15. SIMON, P.; GILLOTAY, D.; VANLAETHEM-MEUREE, N.; WISEMBERG, J. Ultraviolet absorption cross-sections of chloro and chlorofluoro-methanes at stratospheric temperatures. **Journal of Atmospheric Chemistry**, Springer, v. 7, n. 2, p. 107–135, 1988.
16. TSUBOMURA, H.; KIMURA, K.; KAYA, K.; TANAKA, J.; NAGAKURA, S. Vacuum ultraviolet absorption spectra of saturated organic compounds with non-bonding electrons. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, The Chemical Society of Japan, v. 37, n. 3, p. 417–423, 1964.
17. ZOBEL, C. R.; DUNCAN, A. Vacuum ultraviolet absorption spectra of some halogen derivatives of methane. correlation of the spectra1. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 77, n. 9, p. 2611–2615, 1955.
18. LEE, L.; SUTO, M. Fluorescence yields from photodissociative excitation of chloromethanes by vacuum ultraviolet radiation. **Chemical physics**, Elsevier, v. 114, n. 3, p. 423–429, 1987.
19. TAKETANI, F.; TAKAHASHI, K.; MATSUMI, Y. Quantum yields for Cl(²P_j) atom formation from the photolysis of chlorofluorocarbons and chlorinated hydrocarbons at 193.3 nm. **The Journal of Physical Chemistry A**, ACS Publications, v. 109, n. 12, p. 2855–2860, 2005.
20. HIGH resolution He Iα photoelectron spectroscopy of H₂CCO and D₂CCO using supersonic molecular beams. **Chemical Physics Letters**, v. 201, n. 1, p. 217–222, 1993. ISSN 0009–2614.
21. TUCKETT, R.; HARVEY, J.; HEMBERGER, P.; BODI, A. The vacuum-ultraviolet photoelectron spectra of CH₂F₂ and CH₂Cl₂ revisited. **Journal of Molecular Spectroscopy**, v. 315, p. 172–183, 2015. ISSN 0022–2852. Spectroscopy with Synchrotron Radiation.
22. ALAPI, T.; DOMBI, A. Direct VUV photolysis of chlorinated methanes and their mixtures in an oxygen stream using an ozone producing low-pressure mercury vapour lamp. **Chemosphere**, v. 67, n. 4, p. 693–701, 2007. ISSN 0045–6535.

23. YU, J.; CAI, W.; CHEN, J.; FENG, L.; JIANG, Y.; CHENG, Z. Conversion characteristics and mechanism analysis of gaseous dichloromethane degraded by a VUV light in different reaction media. **Journal of Environmental Sciences**, v. 24, n. 10, p. 1777–1784, 2012. ISSN 1001–0742.
24. SCHEUNEMANN, H.-U.; ILLENBERGER, E.; BAUMGÄRTEL, H. Dissociative electron attachment to CCl_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 and CH_3Cl . **Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie**, Wiley Online Library, v. 84, n. 6, p. 580–585, 1980.
25. PEARL, D. M.; BURROW, P. Dissociative attachment in selected monochloroalkanes. **The Journal of Chemical Physics**, American Institute of Physics, v. 101, n. 4, p. 2940–2948, 1994.
26. 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**, Royal Society of Chemistry, v. 3, n. 5, p. 800–806, 2001.
27. NATALENSE, A. P.; BETTEGA, M. H.; FERREIRA, L. G.; LIMA, M. A. 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**, APS, v. 59, n. 1, p. 879, 1999.
28. NAGHMA, R.; GUPTA, D.; GOSWAMI, B.; ANTONY, B. Electron impact ionization cross sections for chlorinated and brominated methane and $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Cl}$ (where $n=2, 3, 4$) molecules. **International Journal of Mass Spectrometry**, v. 360, p. 39–44, 2014. ISSN 1387–3806.
29. NAGHMA, R.; GUPTA, D.; ANTONY, B. Total cross sections for electron scattering with halocarbon molecules. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 193, p. 48–53, 2014. ISSN 0368–2048.
30. KRUPA, K.; LANGE, E.; BLANCO, F.; BARBOSA, A.; PASTEGA, D.; SANCHEZ, S. d.; BETTEGA, M. H.; GARCÍA, G.; LIMÃO-VIEIRA, P.; SILVA, F. F. D. Experimental and theoretical electron-scattering cross-section data for dichloromethane. **Physical Review A**, APS, v. 97, n. 4, p. 042702, 2018.
31. HUDSON, J. E.; VALLANCE, C.; BART, M.; HARLAND, P. W. Absolute electron-impact ionization cross sections for a range of C_1 to C_5 chlorocarbons. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, IOP Publishing, v. 34, n. 15, p. 3025, 2001.
32. GALLUP, G. A.; FABRIKANT, I. I. Dissociative electron attachment to CH_2Cl_2 , CHCH_3Cl_2 , and $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$. **The Journal of Chemical Physics**, American Institute of Physics, v. 135, n. 13, p. 134316, 2011.
33. BURNS, S. J.; MATTHEWS, J. M.; MCFADDEN, D. L. Rate coefficients for dissociative electron attachment by halomethane compounds between 300 and 800 K. **The Journal of Physical Chemistry**, ACS Publications, v. 100, n. 50, p. 19436–19440, 1996.
34. BENITEZ, A.; MOORE, J. H.; TOSSELL, J. A. The correlation between electron transmission and inner shell electron excitation spectra. **The Journal of Chemical Physics**, American Institute of Physics, v. 88, n. 11, p. 6691–6698, 1988.

35. HLOUSEK, B.; MARTIN, M.; ZAWADZKI, M.; KHAKOO, M.; MACHADO, L.; LUCCHESI, R.; MATA, V. D.; IGA, I.; LEE, M.; HOMEM, M. Low to intermediate energy elastic electron scattering from dichloromethane (CH_2Cl_2). **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, IOP Publishing, v. 52, n. 2, p. 025204, 2018.
36. LOZANO, A. I.; ÁLVAREZ, L.; BLANCO, F.; BRUNGER, M. J.; GARCIA, G. Total cross section measurements for electron scattering from dichloromethane. **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing LLC, v. 149, n. 24, p. 244304, 2018.
37. ALCANTARA, K.; WOLFF, W.; GOMES, A.; SIGAUD, L.; SORIANO, S.; OLIVEIRA, V.; ROCHA, A.; SANTOS, A. Fragmentation of the CH_2Cl_2 molecule by proton impact and VUV photons. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, IOP Publishing, v. 44, n. 16, p. 165205, 2011.
38. XI, H.-W.; HUANG, M.-B. The 1^2B_2 , 1^2B_1 , 1^2A_1 , 1^2A_2 , and $3^2\text{A}'(2^2\text{B}_2)$ states of the 1,1-dichloromethene ion studied using multiconfiguration second-order perturbation theory. **Chemical Physics Letters**, v. 425, n. 1, p. 28–34, 2006. ISSN 0009–2614.
39. XIAO, H.-Y.; LIU, Y.-J.; YU, J.-G.; FANG, W.-H. Spin-orbit ab initio investigation of the photodissociation of CH_2Cl_2 . **Chemical Physics Letters**, v. 436, n. 1, p. 75–79, 2007. ISSN 0009–2614.
40. BERKOWITZ, J. **Photoabsorption, Photoionization, and Photoelectron Spectroscopy**. [S.l.]: Academic Press, 1979.
41. HATANO, Y. Interaction of photons with molecules-cross-sections for photoabsorption, photoionization, and photodissociation. **Radiation and Environmental Biophysics**, v. 38, n. 4, p. 239–247, Dec 1999.
42. ATKINS, P. W. **Molecular Quantum Mechanics**. Oxford: Oxford University Press, 1993.
43. GIANTURCO, F. A.; LUCCHESI, R. R.; SANNA, N. Calculation of low-energy elastic cross sections for electron- CF_4 scattering. **The Journal of Chemical Physics**, AIP, v. 100, n. 9, p. 6464–6471, 1994.
44. NATALENSE, A. P. P.; LUCCHESI, R. R. Cross section and asymmetry parameter calculation for sulfur 1s photoionization of SF_6 . **The Journal of Chemical Physics**, v. 111, n. 12, p. 5344–5348, 1999.
45. JOACHAIN, C. J. **Quantum Collision Theory**. Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1975.
46. DO NASCIMENTO, E. M. **Estudos Sobre a Fotoionização de Moléculas de Interesse Tecnológico na região do VUV**. Tese (Doutorado) — Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, 2003.
47. 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.; DUPIUS, M.; MONTGOMERY, J. A. General atomic and molecular electronic structure system. **Journal of Computational Chemistry**, Wiley Online Library, v. 14, n. 11, p. 1347–1363, 1993.

48. PADIAL, N. T.; NORCROSS, D. W. Parameter-free model of the correlation-polarization potential for electron-molecule collisions. **Physical Review A**, American Physical Society, v. 29, p. 1742–1748, Apr 1984.
49. INOKUTI, M. Inelastic collisions of fast charged particles with atoms and molecules — the Bethe theory revisited. **Reviews of Modern Physics**, APS, v. 43, n. 3, p. 297, 1971.
50. INOKUTI, M. VUV absorption and its relation to the effects of ionizing corpuscular radiation. **Photochemistry and Photobiology**, v. 44, n. 3, p. 279–285, 1986.
51. NICKEL, J.; ZETNER, P.; SHEN, G.; TRAJMAR, S. Principles and procedures for determining absolute differential electron-molecule (atom) scattering cross sections. **Journal of Physics E: Scientific Instruments**, IOP Publishing, v. 22, n. 9, p. 730, 1989.
52. SILVA, L. A. **Dinâmica de Colisões Eletrônicas com Moléculas Orgânicas Voláteis: Seções de Choque de Ionização e Diferenciais Elásticas**. Dissertação (Mestrado), 2016.
53. MOORE, J. H.; DAVIS, C. C.; COPLAN, M. A. **Building Scientific Apparatus**. [S.l.]: Addison-Wesley Publishing Company, Inc, 1989.
54. KING, G. **An Introduction to Electron Optics**. Manchester, Inglaterra: Department of Physics and Astronomy - University of Manchester, 2005.
55. KUPPERMANN, A.; RICE, J. K.; TRAJMAR, S. Low-energy, high-angle electron-impact spectrometry. **The Journal of Physical Chemistry**, ACS Publications, v. 72, n. 11, p. 3894–3903, 1968.
56. RICE, J. K. **Low-Energy, High-Resolution, Variable Angle, Electron Impact Spectroscopy**. Tese (Doutorado) — California Institute of Technology, 1969.
57. 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.
58. PRADEEP, T.; SHIRLEY, D. High resolution photoelectron spectroscopy of CH_2F_2 , CH_2Cl_2 and CF_2Cl_2 using supersonic molecular beams. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, Elsevier, v. 66, n. 1–2, p. 125–138, 1993.
59. TANAKA, H. K.; PRUDENTE, F. V.; MEDINA, A.; MARINHO, R. R. T.; HOMEM, M. G. P.; MACHADO, L. E.; FUJIMOTO, M. M. Photoabsorption and photoionization cross sections for formaldehyde in the vacuum-ultraviolet energy range. **The Journal of Chemical Physics**, v. 146, n. 9, p. 094310, 2017.
60. POTTS, A.; LEMPKA, H.; STREETS, D.; PRICE, W. Photoelectron spectra of the halides of elements in groups III, IV, V and VI. **Philosophical Transactions for the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences**, JSTOR, p. 59–76, 1970.
61. III, R. D. J. (Ed.). **Experimental data for CHCl_3 (Chloroform)**: Geometric data. [S.l.]. (NIST Standard Reference Database Number 101. Release 22, maio de 2022). Disponível em: <<http://cccbdb.nist.gov/>>. Acesso em: 20 de fevereiro de 2020.


```

        explicitly the polarization center
31  0.0 0.0 0.0      # use molecular center for polarization term
32  2                # ittyp type of polarization term, = 1 for spherically symmetric
33                  # = 2 for reading in the full tensor
34  26.504 46.670 31.780 0.0 0.0 0.0      # value of the spherical polarizability
35  3                # icrtyp, flag to determine where r match is, 3 for second crossing
36                  # or at nearest approach
37  0                # ilntyp, flag to determine what matching line is used, 0 - use
38                  # l = 0 radial function as matching function
39 #####
40
41 Convert '~/Documents/gamess-folders/adevania/ch2cl2/hf_cc-pVTZ.log' 'gms'
42
43 FileName 'MatrixElements' 'teste.idy' 'REWIND'
44 FileName 'PlotData' 'teste.dat' 'REWIND'
45
46 #####
47 OrbOcc          # occupation of the orbital groups of target
48 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 1
49
50 ScatSym      'B2' # Scattering symmetry of total final state
51 ScatContSym 'A1' # Scattering symmetry of continuum electron
52 SpinDeg 1     # Spin degeneracy of the total scattering state (=1 singlet)
53 TargSym 'B2'  # Symmetry of the target state
54 TargSpinDeg 2 # Target spin degeneracy
55
56 GetBlms
57 ExpOrb
58 GenFormPhIon
59 DipoleOp
60 GetPot
61 PhIon
62 GetCro

```

Apêndice B

Informações Adicionais II: Comparação dos resultados obtidos nas aproximações de comprimento (L), velocidade (V) e a média de ambos (M)

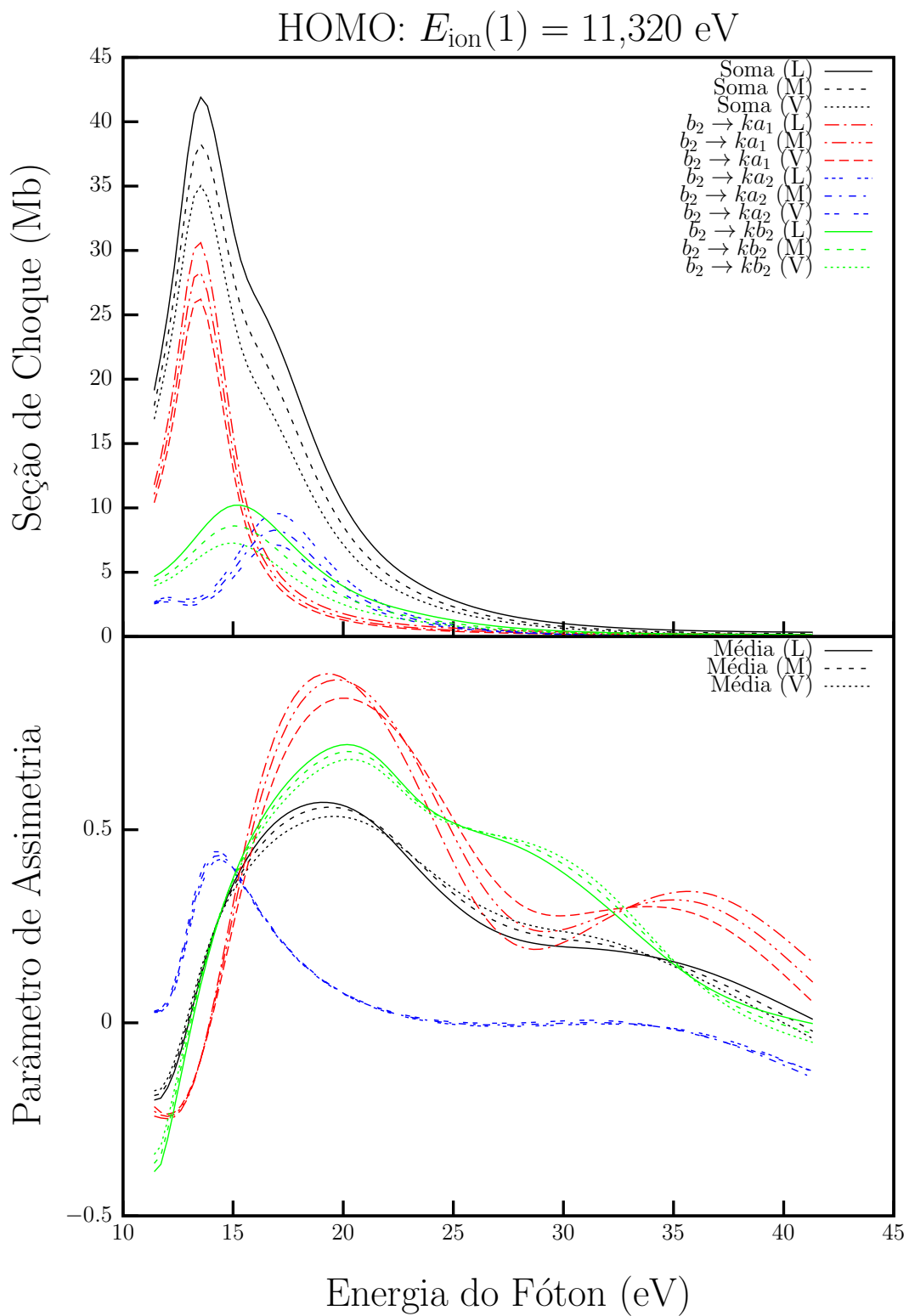
B.1 CH₂Cl₂

FIGURA B.1: Seções de choque e parâmetros de assimetria para a fotoionização do orbital HOMO da molécula de CH₂Cl₂ comparando as aproximações de comprimento (L), velocidade (V) e a média de ambos (M).

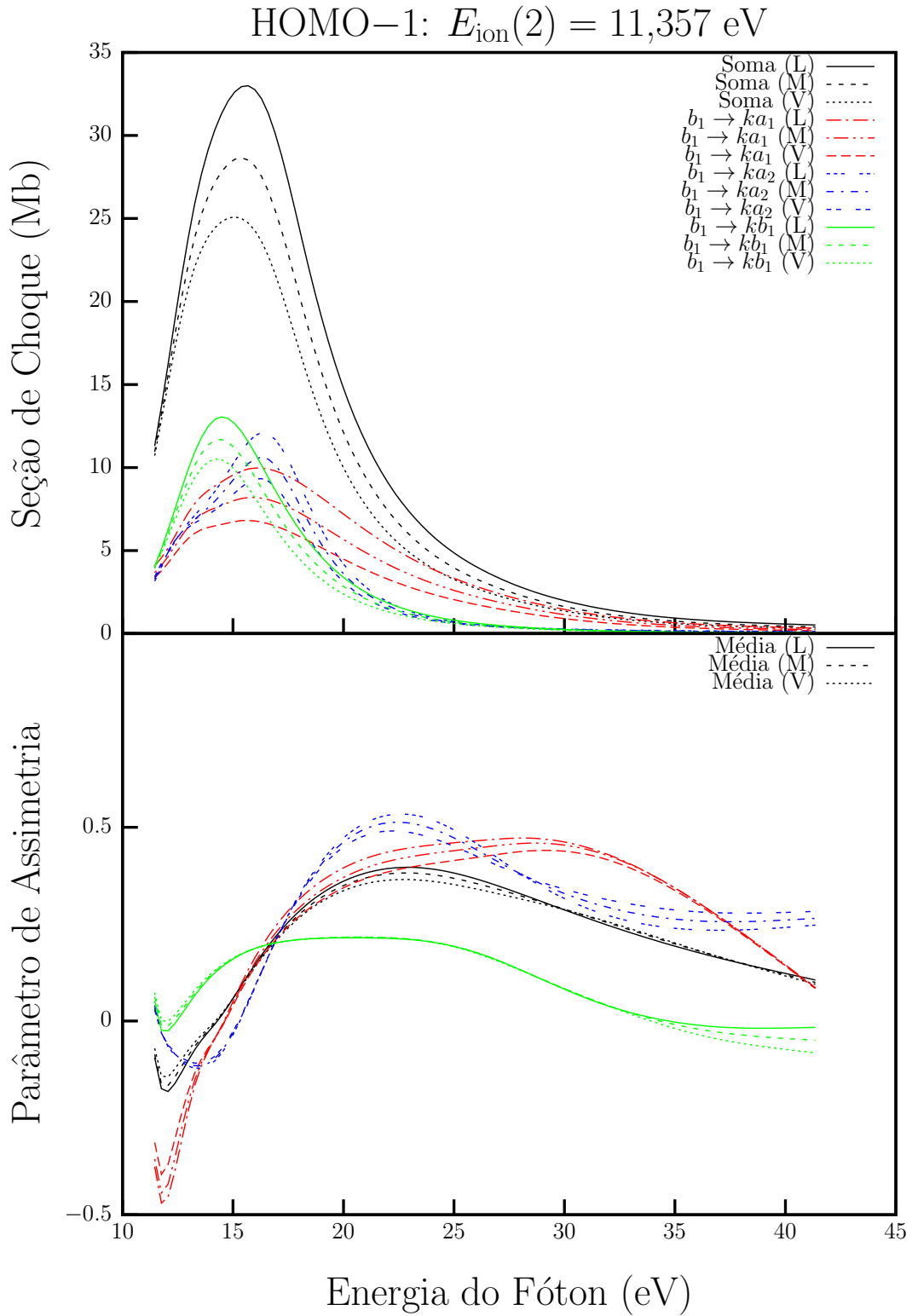


FIGURA B.2: Seções de choque e parâmetros de assimetria para a fotoionização do orbital HOMO-1 da molécula de CH_2Cl_2 comparando as aproximações de comprimento (L), velocidade (V) e a média de ambos (M).

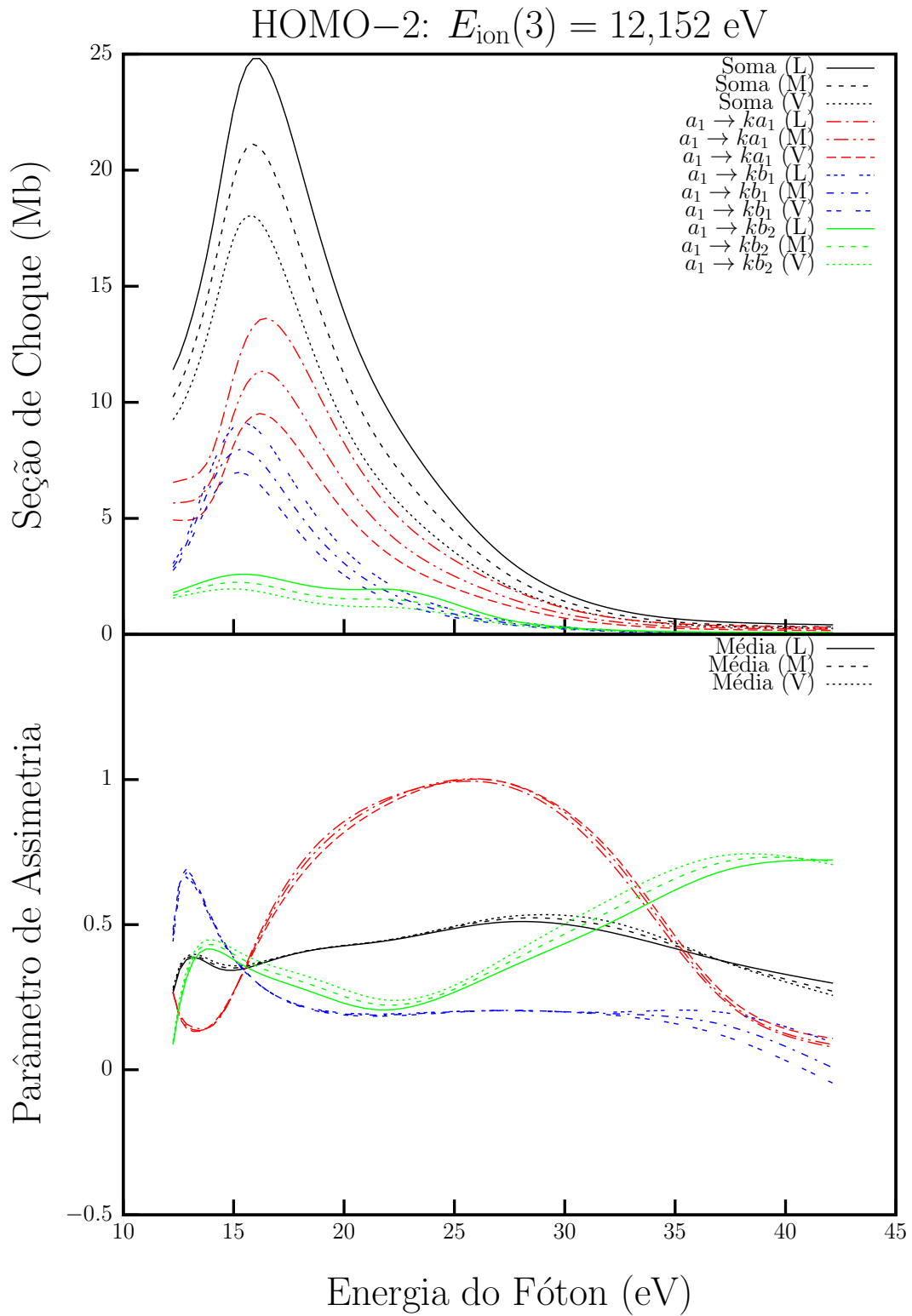


FIGURA B.3: Seções de choque e parâmetros de assimetria para a fotoionização do orbital HOMO-2 da molécula de CH_2Cl_2 comparando as aproximações de comprimento (L), velocidade (V) e a média de ambos (M).

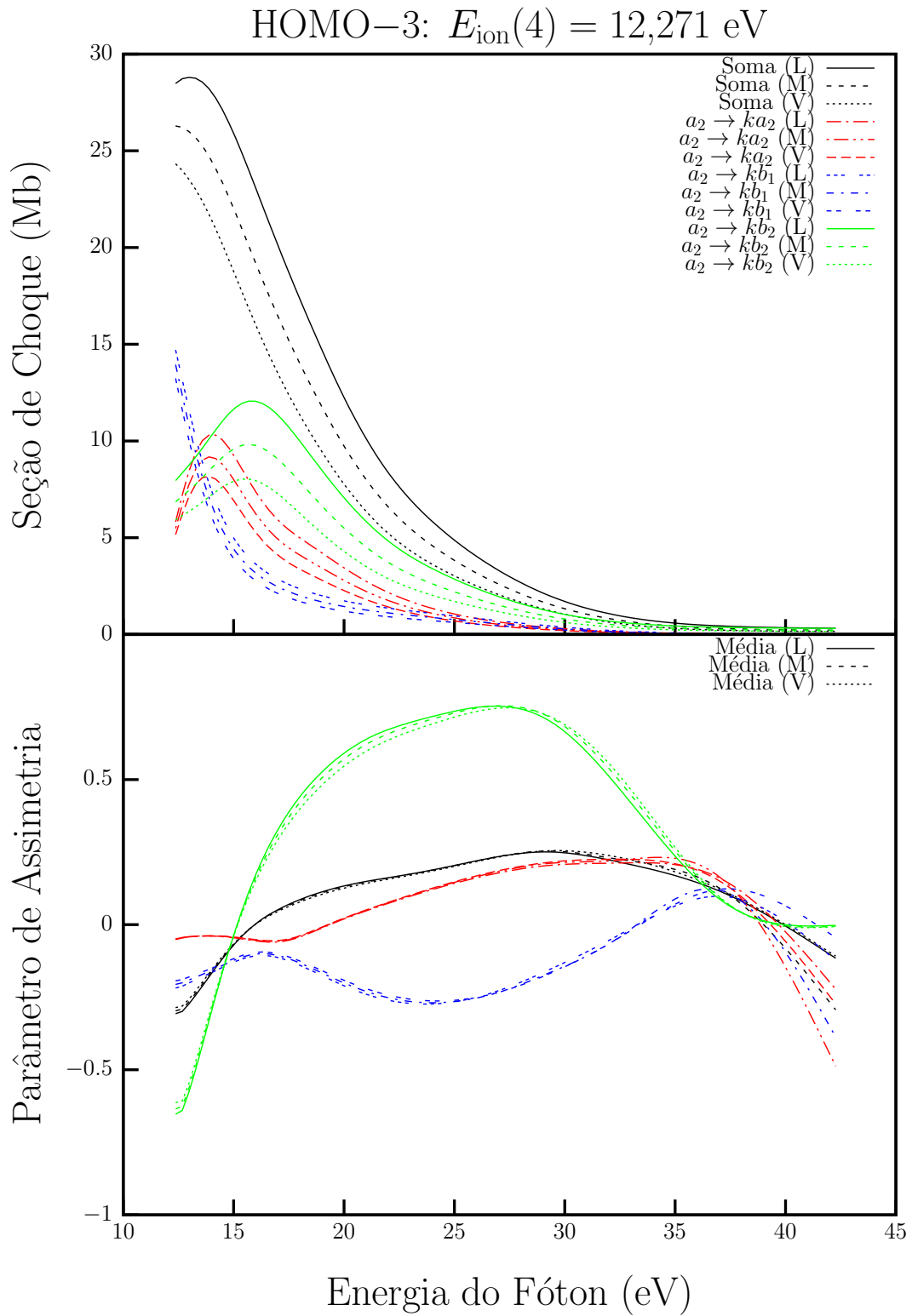


FIGURA B.4: Seções de choque e parâmetros de assimetria para a fotoionização do orbital HOMO-3 da molécula de CH_2Cl_2 comparando as aproximações de comprimento (L), velocidade (V) e a média de ambos (M).

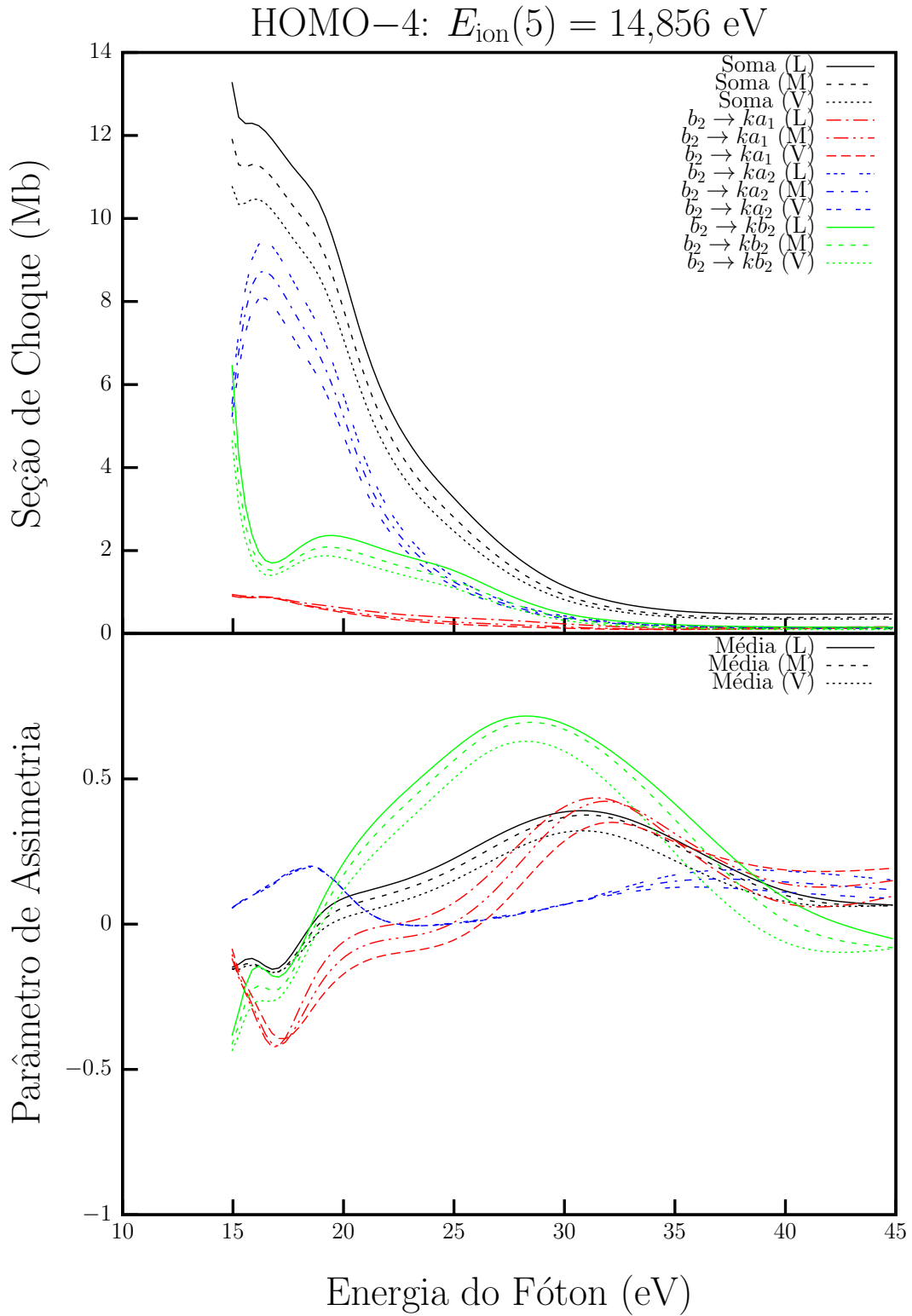


FIGURA B.5: Seções de choque e parâmetros de assimetria para a fotoionização do orbital HOMO-4 da molécula de CH_2Cl_2 comparando as aproximações de comprimento (L), velocidade (V) e a média de ambos (M).

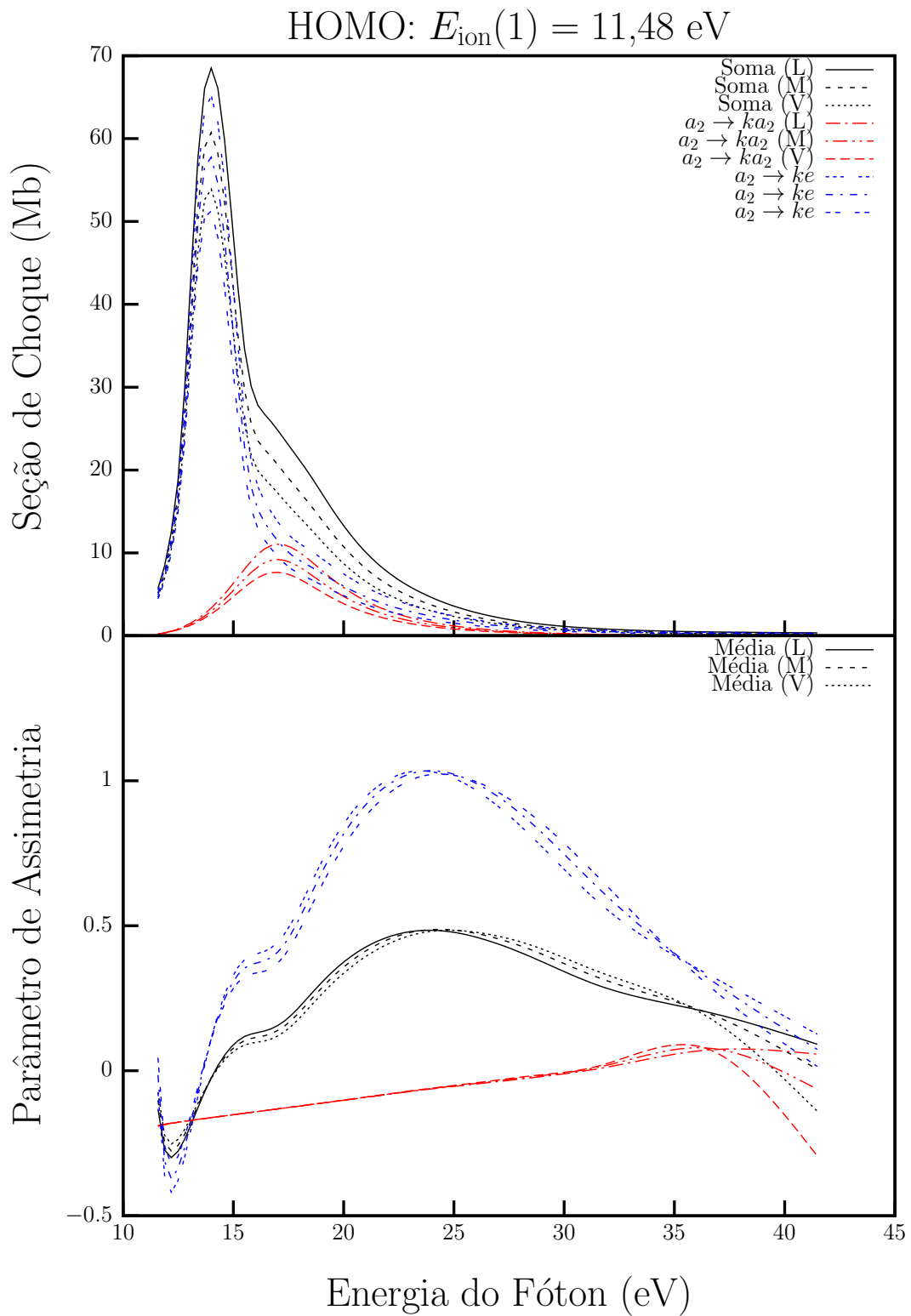
B.2 CHCl_3 

FIGURA B.6: Seções de choque e parâmetros de assimetria para a fotoionização do orbital HOMO da molécula de CHCl_3 comparando as aproximações de comprimento (L), velocidade (V) e a média de ambos (M).

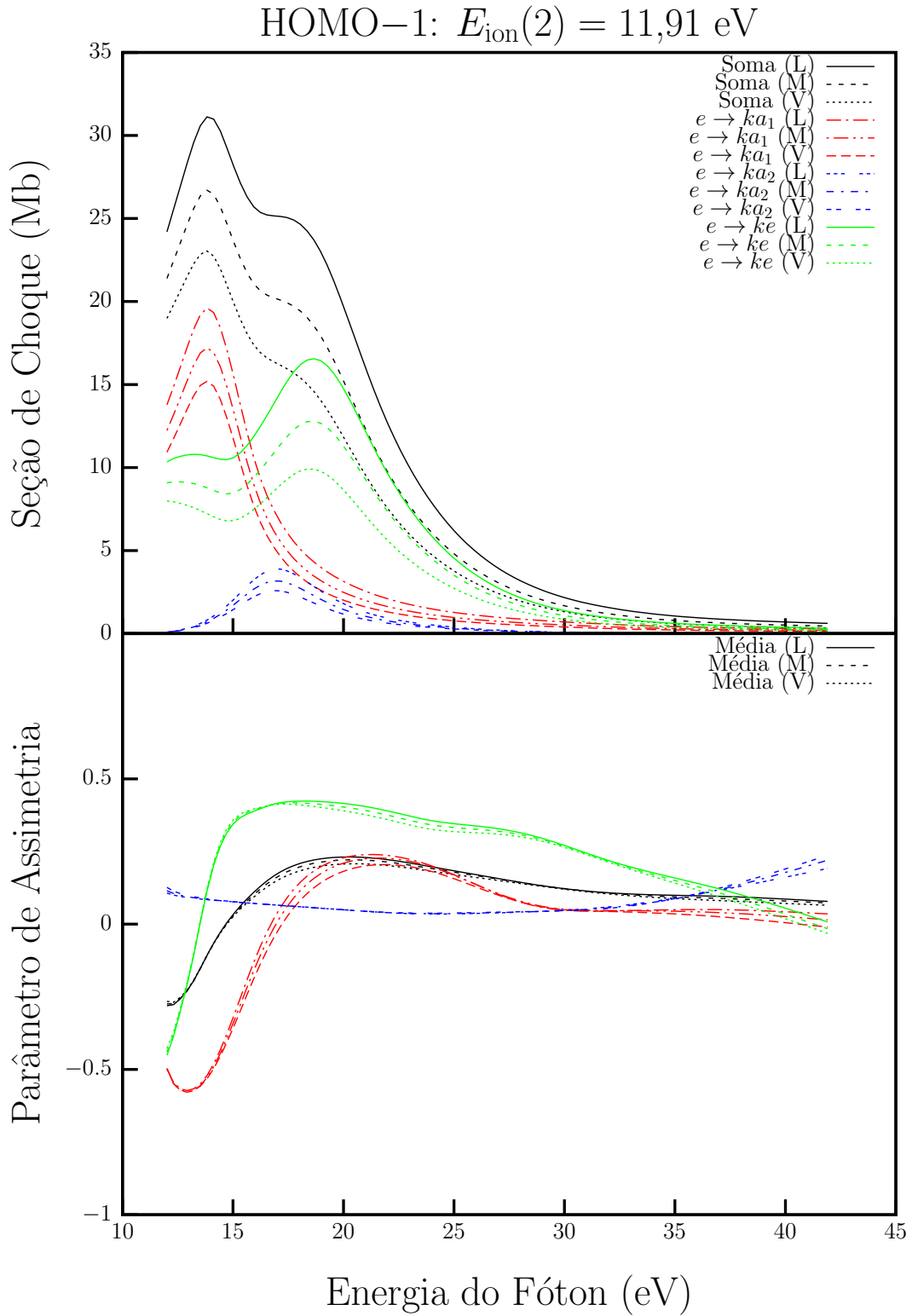


FIGURA B.7: Seções de choque e parâmetros de assimetria para a fotoionização do orbital HOMO-1 da molécula de CHCl_3 comparando as aproximações de comprimento (L), velocidade (V) e a média de ambos (M).

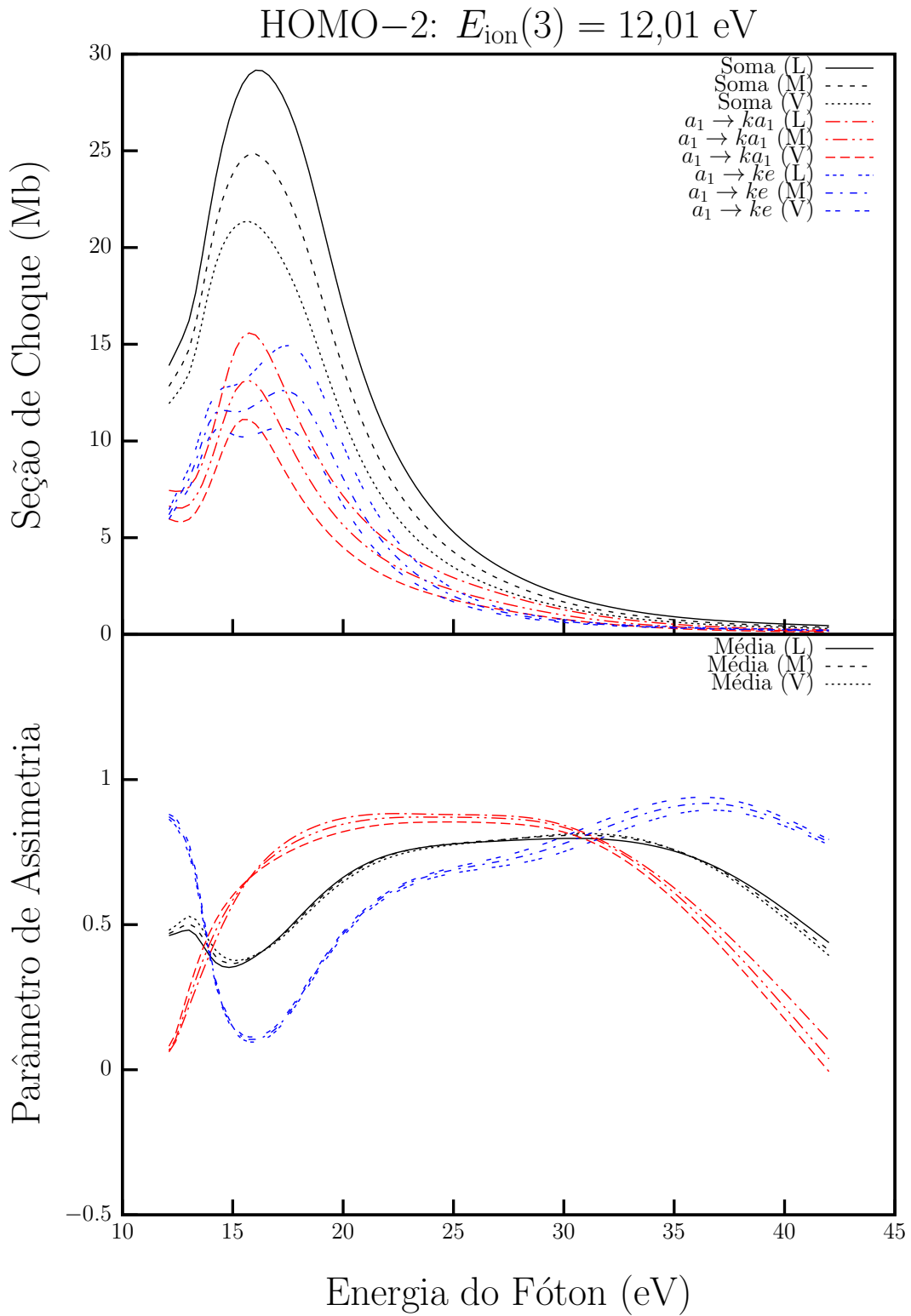


FIGURA B.8: Seções de choque e parâmetros de assimetria para a fotoionização do orbital HOMO-2 da molécula de CHCl_3 comparando as aproximações de comprimento (L), velocidade (V) e a média de ambos (M).

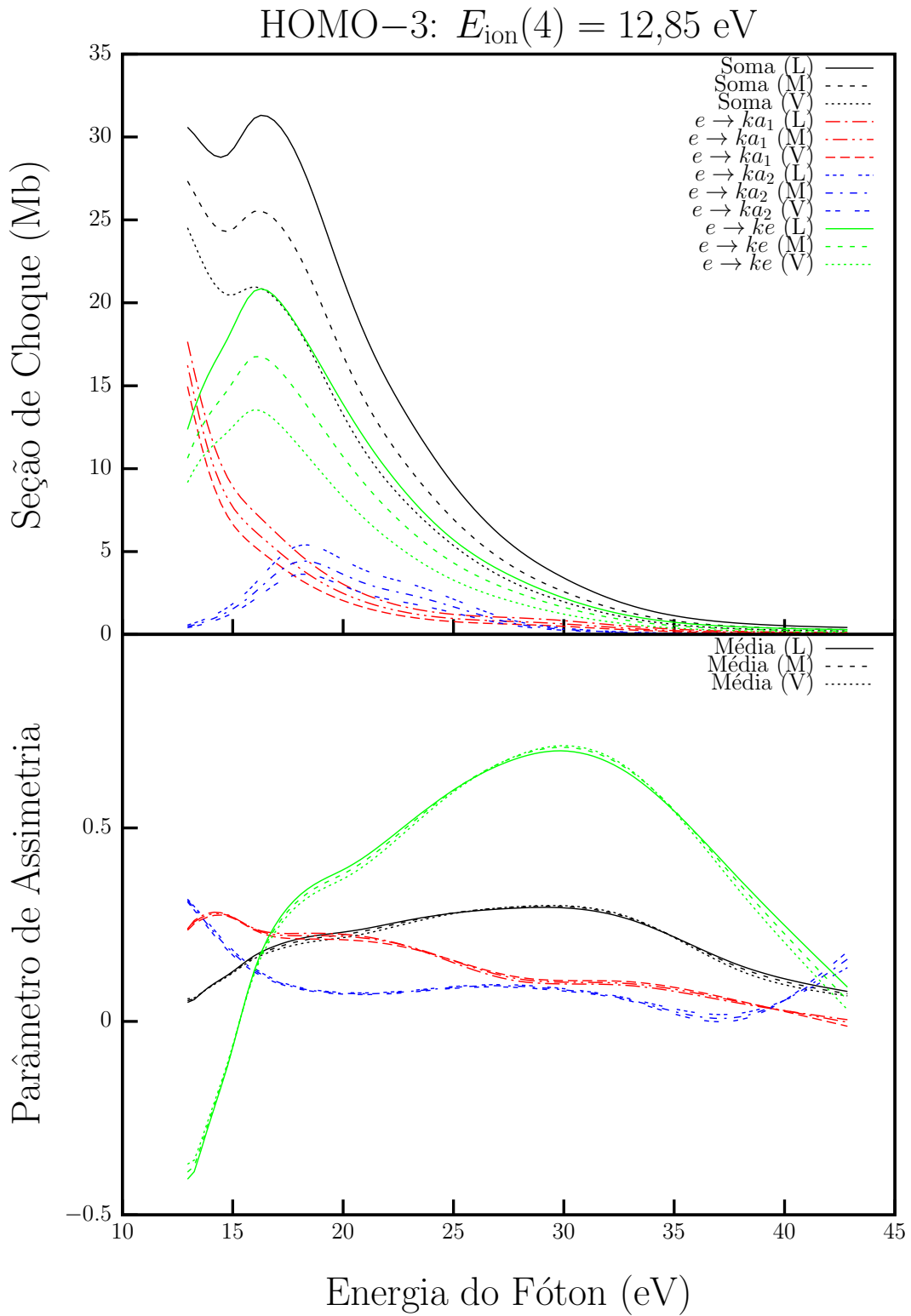


FIGURA B.9: Seções de choque e parâmetros de assimetria para a fotoionização do orbital HOMO-3 da molécula de CHCl_3 comparando as aproximações de comprimento (L), velocidade (V) e a média de ambos (M).

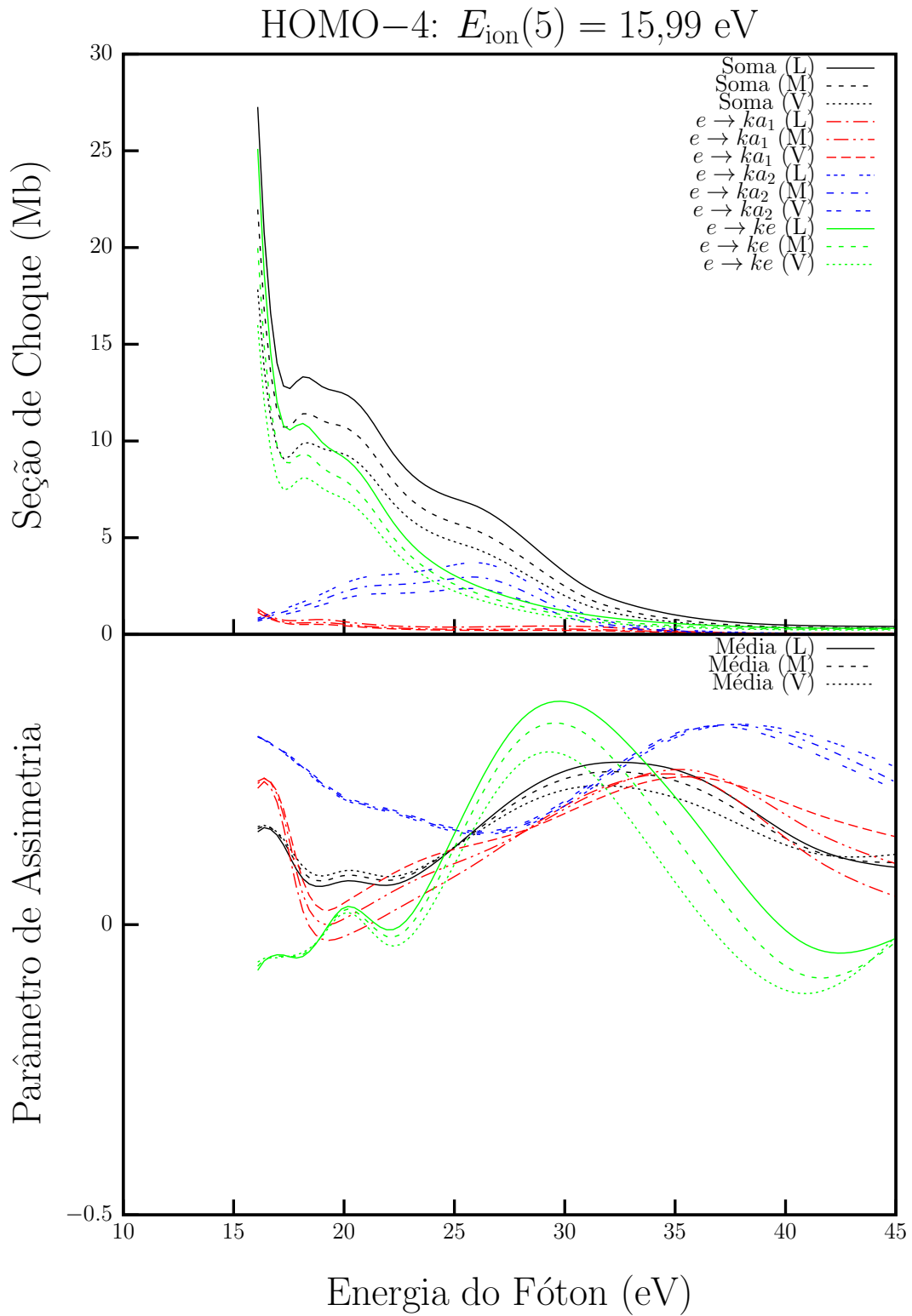


FIGURA B.10: Seções de choque e parâmetros de assimetria para a fotoionização do orbital HOMO-4 da molécula de CHCl_3 comparando as aproximações de comprimento (L), velocidade (V) e a média de ambos (M).

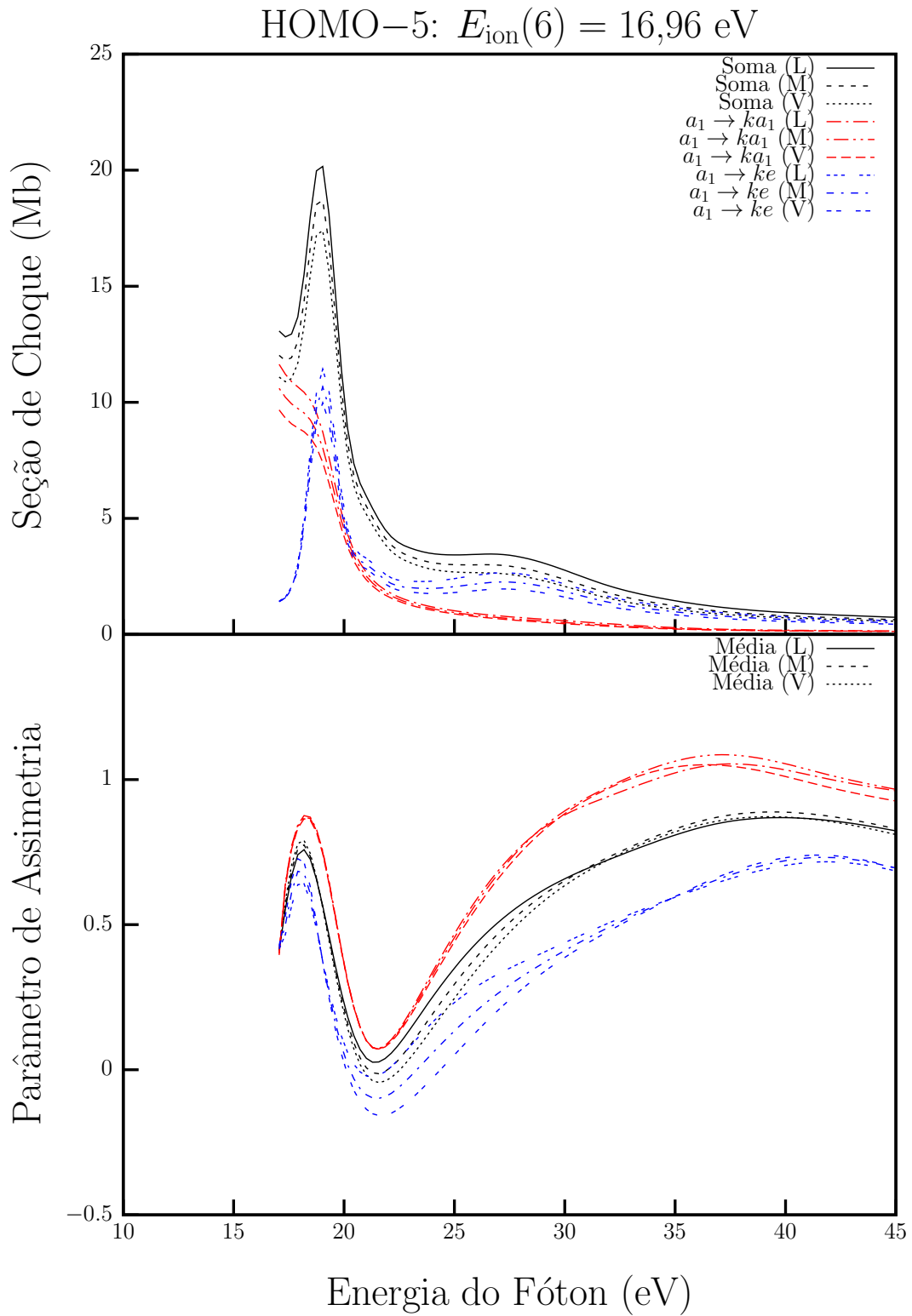


FIGURA B.11: Seções de choque e parâmetros de assimetria para a fotoionização do orbital HOMO-5 da molécula de CHCl_3 comparando as aproximações de comprimento (L), velocidade (V) e a média de ambos (M).

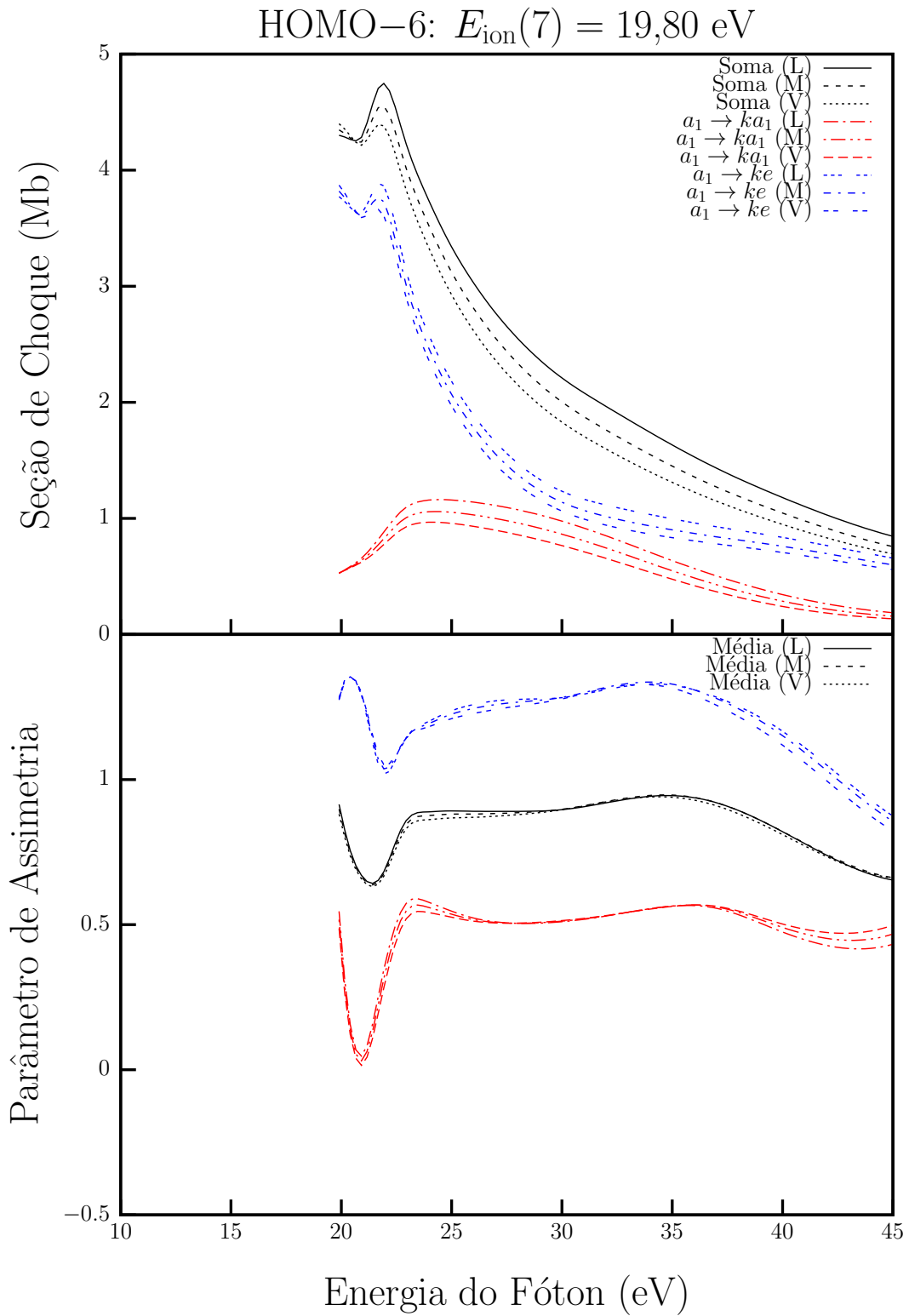


FIGURA B.12: Seções de choque e parâmetros de assimetria para a fotoionização do orbital HOMO-6 da molécula de CHCl_3 comparando as aproximações de comprimento (L), velocidade (V) e a média de ambos (M).