



UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Rafael Felipe Coelho Neves

“Espalhamento de Elétrons por Moléculas Precursoras da Biomassa”

JUIZ DE FORA

2015



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

Rafael Felipe Coelho Neves

“Espalhamento de Elétrons por Moléculas precursoras da biomassa”

Tese apresentada ao Departamento de Física da
Universidade Federal de Juiz de Fora, para
obtenção do Título de Doutor em Física.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Cristina Andreolli Lopes
Coorientador: Professor Michael James Brunger

JUIZ DE FORA

2015

Rafael Felipe Coelho Neves

“Espalhamento de elétrons em moléculas precursoras da biomassa”

Tese apresentada ao Departamento de Física da
Universidade Federal de Juiz de Fora, para
obtenção do Título de Doutor em Física.

Aprovada em: ____/____/____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dra. Maria Cristina Andreolli Lopes
Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Marco Aurélio Pinheiro Lima
Universidade de Campinas

Prof. Dr. Ênio Frota da Silveira
Pontifícia Universidade Católica - RJ

Prof. Dr. Maikel Yusat Ballester Furones
Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Julio Akashi Hernandez
Universidade Federal de Juiz de Fora

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais *Cirene e José*, e ao meu irmão *Guilherme* fundamentais em todos os momentos por me apoiarem sempre, nunca deixando que eu desanimasse.

Ao meu avô *Coelho*, minha avó *Dindica*, primos e tios por serem uma família maravilhosa.

À professora orientadora *Dr. Maria Cristina Andreolli Lopes*, pela inestimável orientação sempre com muito empenho fazendo o melhor para este trabalho e para minha formação.

Ao *Professor Michael James Brunger* pela dedicação em fazer com que minha estadia na Austrália fosse tão proveitosa e agradável, e, pela oportunidade de ter uma experiência ímpar de aprendizagem e contato com o melhor do conhecimento de nossa área de pesquisa.

Ao *Dr. Darryl Jones* pela amizade e pelo enorme aprendizado, sempre solícito possibilitando que eu desenvolvesse meu trabalho sob as melhores e mais agradáveis condições possíveis. Aos estimados *Lucca Chiari* e *Laurance Campbell* pelo acolhimento e aprendizado.

Ao amigo *Humberto Vargas Duque* pelo companheirismo ao longo desta jornada.

Ao amigo *Ruy* pelos momentos de descontração e pela força.

Aos colegas do LEAM da UFJF que também fizeram parte do êxito deste trabalho.

Ao Departamento de Física da UFJF pela infraestrutura que disponibilizou.

Ao Domingos por todo empenho, sempre disposto a ajudar fazendo o melhor possível.

Ao *Ifsuldeminas* pelo afastamento concedido para a realização deste doutorado. A todos colegas técnicos e docentes do *Ifsuldeminas* pelo incentivo e apoio.

Ao CNPq pela bolsa de doutorado sanduíche através do programa Ciências sem Fronteiras.

À *Flinders University* pela infraestrutura física e operacional, fundamentais para realização deste trabalho.

À CAPES pela bolsa de doutorado e ao CNPq, FAPEMIG, CAPES e FINEP pelo apoio material ao Laboratório de Espectroscopia Atômica e Molecular.

*“A menos que modifiquemos a nossa
maneira de pensar, não seremos
capazes de resolver os problemas
causados pela forma como nos
acostumamos a ver o mundo”.*

(Albert Einstein)

RESUMO

A substituição de combustíveis fósseis por biocombustíveis obtidos a partir de fontes renováveis consiste em uma importante estratégia para minimizar as emissões de gases do efeito estufa. Neste sentido, a conversão da biomassa lignocelulósica em biocombustíveis representa uma fonte sustentável que atende à demanda global de energia. Elétrons de baixa energia em plasmas têm potencial para superar a resistência físico-química da biomassa possibilitando a geração de produtos químicos de alto valor. Isto ocorre devido à quebra química induzida pela captura eletrônica dissociativa ou por processos de fragmentação através da excitação ou ionização por impacto de elétrons. Nesta tese foi investigado o espalhamento de elétrons pelas biomoléculas fenol e furfural, que são subunidades da biomassa lignocelulósica. Espectros experimentais de perda de energia de elétrons (EPEE) foram registrados para o fenol e furfural, para energias de impacto de 15, 20, 30, 40 e 250 eV, para ângulos entre 10° e 90°. Estes espectros foram usados para obtenção de Seção de Choque (SC) e Força de Oscilador Generalizada (FOG) para as transições eletrônicas permitidas por dipolo, possibilitando também, a determinação de suas Forças de Oscilador Óptico. Seções de Choque Diferenciais (SCD) foram medidas para a excitação por impacto de elétrons de estados eletrônicos, bem como de modos vibracionais compostos não resolvidos do fenol. Estas investigações fornecem os primeiros resultados publicados na literatura para os estados eletrônicos excitados singleto e tripleto do fenol, até o primeiro potencial de ionização, e ainda, para as Seções de Choque de excitações vibracionais. Foram também obtidos dados de Seções de Choque Integrais (SCI) para excitações eletrônicas e vibracionais por impacto de elétrons em fenol. Dados de Seções de Choque Diferenciais Triplas (SCDT) para a ionização do fenol por impacto de elétrons (e , $2e$) foram gerados através de uma cinemática coplanar assimétrica para energia eletrônica incidente de 250eV. Para o furfural, os dados experimentais foram utilizados em conjunto com cálculos teóricos na atribuição de seus estados excitados. A boa concordância entre os resultados teóricos e os experimentais permite fornecer a primeira atribuição quantitativa da espectroscopia dos estados eletrônicos do furfural na faixa de energia estudada.

Palavras-chave: Espalhamento de elétrons, Seção de Choque, Fenol, Furfural.

ABSTRACT

Replacing fossil fuels with biofuels obtained from renewable sources is an important strategy to minimize greenhouse gas emissions. In this sense, the conversion of lignocellulosic biomass into biofuels is a sustainable source of energy to meet global energy demands. Low-energy electrons in plasmas have the potential to overcome the biomass physicochemical resistance enabling the production of high value chemicals. This happens due to chemical breakdown induced through dissociative electron attachment or electron impact excitation- or ionization-fragmentation processes. In this thesis was investigated the electron scattering by the biomolecules phenol and furfural, that are subunits of the lignocellulosic biomass. Experimental electron-energy loss spectra (EELS) were recorded to phenol and furfural, measured at impact energies of 15, 20, 30, 40 and 250 eV, for angles between 10° and 90°. These spectra were used to derive Cross Sections (CS) and Generalized Oscillator Strengths (GOS) for the dipole-allowed electronic transitions, also allowing the determination of their Optical Oscillator Strengths. Differential cross sections (DCS's) were measured for the electron-impact excitation of the electronic states as well as of a number of composite unresolved vibrational modes in phenol. These investigations provide the first results published on the literature to singlet and triplet excited electronic states of phenol, up to the first ionization potential and, to the vibrational excitation Cross Sections. In addition, it were obtained integral cross sections (ICS's) data for electron impact vibrational and electronic excitations in phenol. Triple differential cross sections (TDCS) data for the electron-impact ionization of phenol (e,2e) were generated with coplanar asymmetrical kinematics for an incident electron energy of 250 eV. Regarding to furfural, the experimental data were used along with calculations in order to assign the excited states. The good agreement between the theoretical results and the measurements allows providing the first quantitative assignment of the electronic state spectroscopy of furfural over the energy range studied.

Keywords: Electron scattering. Cross section. Phenol. Furfural.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1 - Conversão da biomassa lignocelulósica em biocombustíveis através de plasmas a pressão atmosférica (pré-tratamento).....21
- Figura 2.1 - Representação do ângulo sólido e dos outros ângulos na colisão.....37
- Figura 2.2 - Campo elétrico $E(t)$, e o correspondente espectro de frequência, $I(\nu)$, associado com a colisão de um elétron e um alvo molecular. (a) Parâmetros da colisão: v a velocidade do elétron e b o parâmetro de impacto. (b) caso idealizado para um elétron muito rápido.....43
- Figura 3.1 - Perda de energia de elétrons.....65
- Figura 3.2 - Espectro típico de perda de energia de elétrons para o N_2 na faixa de perda de 6 a 10 eV.....66
- Figura 3.3 - Configuração da geometria de feixes cruzados.....69
- Figura.3.4 - Espectrômetro de perda de energia de elétrons. I: Seletor hemisférico do analisador. II: 4º Módulo de lentes e *Channeltron*. III: 2º Módulo de lentes. IV: Seletor hemisférico do monocromador. V: Coletor de Faraday móvel. VI: 1º Módulo de lentes e filamento. VII: Região de colisão. VIII: 3º Módulo de lentes.....71
- Figura 3.5 - Vista externa do sistema completo. Na região em amarelo encontra-se a câmara de vácuo dentro da qual o espalhamento acontece. Na região em vermelho encontram-se as linhas de gás que são aquecidas pelas fitas duplas de aquecimento. Nesta região encontram-se as válvulas para admissão das amostras. Ainda na região em vermelho é possível observar a bomba turbomolecular logo abaixo da câmara de vácuo ligada à bomba mecânica de pré-vácuo localizada fora da região interior às bobinas de Helmholtz. Na região em verde encontra-se a eletrônica de controle, aquisição e armazenamento de dados.....72
- Figura 3.6 - Espectrômetro de perda de energia de elétrons.....73
- Figura 3.7 - Detectores do tipo *Channeltron Single Channel Electron Multiplier (CEM)*. a) Seção reta de um CEM onde o elétron primário produz elétrons secundários ao atingir a

superfície do semiconductor do CEE; b) Diagrama esquemático do CEM utilizado para a detecção dos elétrons provenientes da colisão.....	80
Figura 3.8 - Ilustração da geometria coplanar assimétrica utilizada neste trabalho.....	87
Figura 3.9. Espectro de energia de ligação medido para o fenol (•) com energia de incidência de 250 eV, e ângulos de espalhamento e de ejeção de $\theta_a = -10^\circ$ $\theta_b = 75^\circ$ respectivamente. Também está apresentada a deconvolução espectral para a contribuição de cada estrutura de orbital (- -) e suas somas (—)Fonte: [39].....	88
Figura 3.10 - Diagrama vetorial ilustrando a transferência de momento durante o processo de ionização.....	89
Figura 3.11 - Diagrama esquemático da região de colisão: identificação da forma como as medidas de colisões binárias e de recuo são tomadas no limite da faixa angular.....	90
Figura - 3.12. Vista externa da câmara de vácuo do EPEE de energias intermediárias e experimento de (e,2e).....	92
Figura 3.13 - Elementos no interior da câmara de espalhamento: Gaiola de Faraday onde se encontra a região de colisão; os dois analisadores de energia, o dos elétrons espalhados e o dos elétrons ejetados; agulha de inserção de amostras, onde é possível ver as fitas de aquecimento THERMOCOAX; canhão de elétrons para o feixe incidente; coletor de Faraday.....	93
Figura 3.14. Diagrama esquemático do canhão de elétrons utilizado.....	94
Figura 3.15 - Eletrônica de controle e aquisição.....	96
Figura 3.16 -Típico espectro temporal, com a janela de sinal Δt_c , o pico de coincidência e as janelas de background Δt_{b1} e Δt_{b2}	98
Figura 4.1 - Molécula de fenol identificada em estruturas maiores derivadas da biomassa lignocelulósica tal como o álcool p-cumarílico.....	101
Figura 4.2 - Espectros de perda de energia de elétrons para diferentes condições cinemáticas de espalhamento: (a) Energia de incidência de 20 eV e ângulo de espalhamento de 90° ; (b) Energia de incidência de 30 eV e ângulo de espalhamento de 10° ; (c) Energia de incidência de 250 eV e ângulo de espalhamento de 10° . A linha sólida representa a deconvolução espectral	

de todo o espectro enquanto que as linhas pontilhadas representam os ajustes para cada estrutura.....	103
Figura 4.3 - Representação dos orbitais moleculares dominantes que participam de transições do estado fundamental para o estado excitado na região da interseção cônica.....	106
Figura 4.4 - Seções de choque por impacto de elétrons para energia de incidência de 250eV. (a) (◇) Dados experimentais. (- - -) Dados teóricos e (—) dados teóricos reescalados da seção de choque de espalhamento elástico do benzeno. (SANCHES et al., 2008). (b) (▲) Excitação da banda II ($E_p = 4,3-5,4$ eV) do fenol, (●) Excitação da banda III ($E_p = 5,4-6,3$ eV) do fenol, (■) excitação da banda IV ($E_p=6,3-7,3$ eV) do fenol.....	109
Figura 4.5 - Dados de força de oscilador generalizada obtida experimentalmente para a excitação da: (a) Banda II, (b) Banda III e (c) Banda IV do fenol.....	114
Figura 4.6 - Espectros de perda de energia de elétrons.....	116
Figura 4.7 - Comparação entre diferentes espectros obtidos sob condições cinemáticas diversas.....	117
Figura 4.8 - Seção de choque diferencial elástica. Comparação entre os dados teóricos e experimentais para o benzeno e os dados teóricos para o fenol.....	119
Figura 4.9 Seção de choque diferencial para a Banda I.....	127
Figura 4.10 - Seção de choque diferencial para a Banda II.....	128
Figura 4.11 Seção de choque diferencial para a Banda III.....	130
Figura 4.12 - Seção de choque diferencial para a Banda IV.....	132
Figura 4.13 - Seção de choque diferencial para a Banda V.....	133
Figura 4.14 - Seção de choque diferencial para as bandas eletrônicas I, II, III, IV e V.....	134

Figura 4.15 - Espectro de perda de energia vibracional do fenol. A partir de uma perda de energia de 0,3 eV os espectros foram ampliados em (a) 7,5 vezes e letra (b) 14 vezes.....	138
Figura 4.16 - Espectros de perda de energia vibracional do fenol em escala logarítmica.....	139
Figura 4.17 - Seções de choque diferenciais para o modo vibracional composto franzimento do anel + alongamento de C-O + alongamento de C-C.....	145
Figura 4.18 - Seções de choque diferenciais para os modos vibracionais compostos: alongamento de C-O + combinações + 2 x alongamento de C-H.....	146
Figura 4.19 - Seções de choque diferenciais para o modo vibracional composto alongamento de O-H+ combinações.....	147
Figura 4.20 - Espectro de energia de ligação medido para o fenol (•) com energia de incidência de 250 eV, e ângulos de espalhamento e de ejeção de $\theta_a = -10^\circ$ $\theta_b = 75^\circ$ respectivamente. Também está apresentada a deconvolução espectral para a contribuição de cada estrutura de orbital (- -) e suas somas (—).As atribuições das bandas foram obtidas a partir do trabalho de Kishimoto <i>et al.</i> [118].....	149
Figura 4.21 - Distribuição angular da SCDT do elétron ejetado a partir da ionização do HOMO+NHOMO do fenol, em três condições cinemáticas coplanares assimétricas para os ângulos de espalhamento $\theta_a = -5^\circ, -10^\circ$ e -15° e para diferentes abordagens DWBA [166], Ward– Macek [169], Gamow [170] e M3DW [55].....	151
Figura 4.22 - Perfis de momento para HOMO, NHOMO e HOMO + NHOMO. As setas indicam a faixa de valores de momento de recuo cobertas nas condições cinemáticas do presente experimento.....	153
Figura 4.23 -Seção de choque integral para os modos vibracionais do fenol.....	158
Figura 4.24 - Seção de choque integral para as excitações eletrônicas do fenol.....	160
Figura 4.25 - Seção de choque integral experimental somada e resultado a partir da abordagem do IAM-SCAR.....	164
Figura 4.26 - Meios de obtenção de Fenol e Furfural.....	166

Figura 4.27 - Confôrmeros do furfural (a) <i>cis</i> (b) <i>trans</i>	168
Figure 4.28 – Espectros de perda de energia para o furfural na faixa de perda de energia de 2,5 – 9,5 eV para as seguintes condições cinemáticas: (a) Energia de impacto de 20 eV e ângulo de espalhamento de 90°; (b) Energia de impacto de 20 eV e ângulo de espalhamento de 20°; (c) Energia de impacto de 250 eV e ângulo de espalhamento de 4°.....	171
Figura 4.29 - Espectro de fotoabsorção de alta resolução no ultravioleta de vácuo.....	174
Figura 4.30 - Seções de choque diferenciais para as bandas eletrônicas compostas do furfural e seção de choque elástica na abordagem teórica em nível de IAM-SCAR para energia de incidência dos elétrons de 250 eV.....	175

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Especificações dos orbitais moleculares.....	31
Tabela 2.2 - Especificações para Λ	32
Tabela 2.3 - Especificações para n	36
Tabela 2.4 - Experimentos de Simulação de fótons.....	45
Tabela 4.1 - Valores teóricos e experimentais de energias de excitação, excitações dominantes e força de oscilador ótico (f_o).....	105
Tabela 4.2 - Seções de choque diferenciais ($10^{-16}\text{cm}^2/\text{sr}$) para processos de excitação por impacto de elétrons de 250 eV na molécula de fenol.....	111
Tabela 4.3 - Valores teóricos e experimentais para força de oscilador ótico f_o	113
Tabela 4.4 Razão R_i ($\times 10^{-3}$), seção de choque diferencial ($\times 10^{-23} \text{ m}^2/\text{sr}$) e incerteza relacionada (%) para excitação por impacto de elétrons da Banda I, (3.5 – 4.3 eV).....	121
Tabela 4.5. Razão R_i ($\times 10^{-3}$), seção de choque diferencial ($\times 10^{-23} \text{ m}^2/\text{sr}$) e incerteza relacionada (%) para excitação por impacto de elétrons da Banda II, (4.3 – 5.3 eV).....	121
Tabela 4.6: Razão R_i ($\times 10^{-3}$), seção de choque diferencial ($\times 10^{-23} \text{ m}^2/\text{sr}$) e incerteza relacionada (%) para excitação por impacto de elétrons da Banda III, (5.3 – 6.4 eV).....	124
Tabela 4.7 Razão R_i ($\times 10^{-3}$), seção de choque diferencial ($\times 10^{-23} \text{ m}^2/\text{sr}$) e incerteza relacionada (%) para excitação por impacto de elétrons da Banda IV, (6.4 – 7.5eV).....	124
Tabela 4.8. Razão R_i ($\times 10^{-3}$), seção de choque diferencial ($\times 10^{-23} \text{ m}^2/\text{sr}$) e incerteza relacionada (%) para excitação por impacto de elétrons da Banda V, (7.5 – 8.3eV).....	126
Tabela 4.9 - Bandas observadas experimentalmente e energias de excitação de vibrações calculadas para algumas das bandas vibracionais de IV (infravermelho) mais ativas de Fenol. Esses cálculos são utilizados para fazer a atribuição das estruturas espectrais observadas experimentalmente.....	141

Tabela 4.10 - Razão R_i ($\times 10^{-3}$), seção de choque diferencial ($\times 10^{-23}$ m ² /sr) e incerteza relacionada (%) para excitação por impacto de elétrons para o modo vibracional composto franzimento do anel + alongamento de C-C + alongamento de C-O (0.1 – 0.32 eV).....	142
Tabela 4.11 - Razão R_i ($\times 10^{-3}$), seção de choque diferencial ($\times 10^{-23}$ m ² /sr) e incerteza relacionada (%) para excitação por impacto de elétrons para o modo vibracional composto alongamento de C-H + combinações, (0.32 – 0.42 eV).....	142
Tabela 4.12 - Razão R_i ($\times 10^{-3}$), seção de choque diferencial ($\times 10^{-23}$ m ² /sr) e incerteza relacionada (%) para excitação por impacto de elétrons para o modo vibracional composto alongamento de O-H + combinações, (0.42 – 0.6 eV).....	143
Tabela 4.13 - Razão R_i ($\times 10^{-3}$), seção de choque diferencial ($\times 10^{-23}$ m ² /sr) e incerteza relacionada (%) para excitação por impacto de elétrons para o modo vibracional composto 2X alongamento de C-H (0.6 – 0.8 eV).....	143
Tabela 4.14 - Valores de SCD's (10^{-23} m ² /sr) para a estrutura vibracional de perda de energia de 0,380eV do benzeno obtidos a partir de Kato <i>et al.</i> (KATO et al., 2009b).....	145
Tabela 4.15 - Seção de choque integral ($\times 10^{-20}$ m ²) e incerteza relacionada (%) para excitação por impacto de elétrons em estruturas vibracionais do fenol.....	157
Tabela 4.16 - Seção de choque integral ($\times 10^{-20}$ m ²) e incerteza relacionada (%) para excitação por impacto de elétrons de estruturas eletrônicas do fenol.....	159
Tabela 4.17 – Atribuições dos estados excitados proeminentes calculados teoricamente para as estruturas experimentais observadas nos espectros de fotoabsorção e de perda de energia de elétrons do furfural, C ₅ H ₄ O ₂ . Nos espectros de perda de energia de elétrons estão claras as atribuições das bandas experimentais. Nesta Tabela, encontram-se também os dados de energias de excitação vertical, força de oscilador e processos de excitação dominantes. Os estados tripleto estão apresentados apenas para as Bandas I e II (DA SILVA et al., 2015).....	173
Tabela 4.18 – Seções de choque diferencial para o espalhamento elástico e inelástico de elétrons em moléculas de furfural para energia de impacto de 250 eV.....	177

Tabela 4.19 – Valores de força de oscilador ótico obtidos experimentalmente e calculados teoricamente para as bandas experimentais compostas.....177

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO.....	19
CAPÍTULO 2. ASPECTOS TEÓRICOS.....	27
2.1 ESTRUTURA ELETRÔNICA DE MOLÉCULAS.....	27
2.1.1 A Aproximação de Born – Oppenheimer.....	27
2.1.2 Termos Eletrônicos Moleculares.....	31
<i>2.1.2.1 Moléculas Diatômicas.....</i>	<i>31</i>
<i>2.1.2.2 Moléculas Poliatômicas.....</i>	<i>34</i>
2.2 ELEMENTOS DE ESPECTROSCOPIA.....	36
2.2.1 Seção de Choque.....	36
2.2.2 Força de Oscilador e Espectroscopia Eletrônica.....	41
2.2.3 Espectroscopia e Regras de Seleção Óptica.....	55
2.2.4 Teorema de Koopmans.....	61
2.2.5 O Princípio Franck-Condon.....	62
CAPÍTULO 3. ASPECTOS EXPERIMENTAIS.....	65
3.1 INTRODUÇÃO.....	65
3.2 EPEE DE BAIXAS ENERGIAS E ALTA RESOLUÇÃO.....	67
3.2.1 Sistema de feixes cruzados e admissão de amostras.....	68
3.2.2 Sistemas de vácuo e monitoramento.....	70
3.2.3 Geometria e óptica eletrônica do espectrômetro de perda de energia de elétrons.....	73

3.2.4 Deconvolução espectral.....	81
3.3 O EPEE DE ENERGIA INTERMEDIÁRIA E RESOLUÇÃO MODERADA. EXPERIMENTO DE (e,2e) E SEÇÃO DE CHOQUE DIFERENCIAL TRIPLA.....	85
3.3.1 Seção de choque diferencial tripla.....	88
3.3.2 Câmara de Vácuo.....	91
3.3.3 Canhão de elétrons.....	94
3.3.4 Analisadores.....	94
3.3.5 Eletrônica de controle e aquisição.....	95
3.3.6 Método de Coincidência.....	97
3.4 INCERTEZAS DOS DADOS EXPERIMENTAIS.....	99
CAPÍTULO 4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	100
4.1 ESPECTROSCOPIA E ESTADOS ELETRÔNICOS EXCITADOS DA MOLÉCULA DE FENOL.....	100
4.1.1 Fenol.....	100
4.1.2 Espectroscopia do fenol.....	101
4.1.3 Seções de choque diferenciais e força de oscilador para processos de excitação eletrônica do fenol para energia de impacto de 250eV.....	108
4.2 SEÇÕES DE CHOQUE DIFERENCIAIS PARA EXCITAÇÃO POR IMPACTO DE ELÉTRONS DAS BANDAS ELETRÔNICAS DO FENOL.....	115
4.2.1 Erros.....	119
4.2.2 Discussão sobre os dados de SCD inelásticas.....	120

4.3 EXCITAÇÃO POR IMPACTO DE ELÉTRONS DE ENERGIAS INTERMEDIARIAS DE MODOS VIBRACIONAIS COMPOSTOS NA MOLÉCULA DE FENOL.....	134
4.3.1 Importância das SCD's de excitação de modos vibracionais do fenol.....	135
4.3.2 Procedimento de análise dos resultados obtidos para a excitações dos estados vibracionais no fenol.....	136
4.4 SEÇÃO DE CHOQUE DIFERENCIAL TRIPLA (SCDT) PARA IONIZAÇÃO POR IMPACTO DE ELÉTRONS COM ENERGIA DE 250eV EM EXPERIMENTO DE (e,2e).....	148
4.4.1 Resultados e discussão.....	150
4.5 SEÇÃO DE CHOQUE INTEGRAL PARA EXCITAÇÃO DE ESTADOS ELETRÔNICOS E VIBRACIONAIS POR IMPACTO DE ELÉTRONS NA MOLÉCULA DE FENOL.....	155
4.5.1 Procedimento de análise e discussão dos resultados obtidos para as SCI.....	156
4.6 ANÁLISE ESPECTROSCÓPICA DO FURFURAL ATRAVÉS DE ESPECTROS DE PERDA DE ENERGIA DE ELÉTRONS.....	166
4.6.1 Espectroscopia eletrônica, resultados e discussão.....	169
CAPÍTULO 5. CONCLUSÃO.....	178
APÊNDICE. PRODUÇÃO CIENTÍFICA.....	182
REFERÊNCIAS.....	183

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A colisão de elétrons com átomos e moléculas é um processo utilizado como ferramenta fundamental de investigação de amostras desde o início do século passado [1]. As diferentes possibilidades de interações inerentes a este tipo de colisão, despertam interesse pelas várias aplicações em diferentes áreas: em tecnologia de plasma [2], na indústria onde plasmas são utilizados na produção de itens de consumo como computadores, celulares, automóveis e aviões [3], na compreensão de fenômenos em astrofísica [4] na dinâmica da atmosfera [5]; biomedicina [6–8], entre outras. A obtenção teórica ou experimental das seções de choque por impacto de elétrons em diferentes alvos não se limita a aplicações e interesses práticos, embora a aplicação destes dados para a interação de elétrons com alvos atômicos ou moleculares seja de extrema relevância nas mais distintas áreas. O interesse por valores de seção de choque inéditos já é por si mesmo uma importante motivação para o desenvolvimento científico. Dados de espalhamento de elétrons em alvos moleculares gasosos medidos experimentalmente são obtidos por poucos grupos de pesquisa no âmbito global destacando-se entre eles os grupos de Michael Brunger da *Flinders University* e Stephen Buckman da *Australia National University* na Austrália [9], Michael Allan da *University of Fribourg* na Suíça [10], Hiroshi Tanaka da *Sophia University* no Japão [11], M. Khakoo da *California State University, Fullerton* nos Estados Unidos [12], Gustavo Garcia do *CSIC* na Espanha [13], A. Zecca da *University of Trento* na Itália [14], entre outros. Ainda que estes grupos tenham contribuído de forma expressiva no estudo de espalhamento de elétrons, o número de trabalhos realizados que fornecem dados de seções de choque por impacto de elétrons em alvos gasosos é ainda muito inferior ao que já foi produzido utilizando-se outras técnicas, como por exemplo, em experimentos de fotoabsorção e, portanto, valores experimentais de seção de choque de espalhamento de elétrons ainda precisam ser obtidos para o entendimento da interação destes com uma vasta quantidade de moléculas alvo ainda não estudadas.

Uma área de pesquisa de grande importância na busca por novas fontes mais limpas de energia, está relacionada à necessidade de otimizar a produção de biocombustíveis através da utilização de plasmas à pressão atmosférica na biomassa.

A cana de açúcar pode ser considerada uma eficiente matéria-prima para produção de etanol, uma vez que a quantidade de energia gerada é aproximadamente nove vezes a quantidade de energia gasta na sua produção e, a emissão de gases do efeito estufa é reduzida em 80% quando comparada a combustíveis fósseis [15,16]. Apesar do notável pioneirismo do país na produção de etanol nos últimos anos, o processo de obtenção deste combustível é caracterizado em grande parte pela chamada produção de primeira geração, que constitui na fermentação do caldo de cana de açúcar rico em açúcares livres. Entretanto, durante o processamento da cana de açúcar, uma grande quantidade de biomassa lignocelulósica é produzida, constituindo uma fonte alternativa de obtenção de biocombustível mas que não tem sido utilizada apropriadamente [17]. Com o objetivo de tornar a produção de etanol ainda mais eficiente, um considerável esforço científico tem sido investido no desenvolvimento da tecnologia de conversão de material lignocelulósico, presente na palha e no bagaço da cana-de-açúcar (matéria-prima de baixo custo), pela rota sucroquímica em açúcares fermentáveis para a produção de bioetanol de segunda geração ou lignocelulósico. A geração de energia através da produção de biocombustíveis por meio da tecnologia de segunda geração pode ser estendida a toda matéria orgânica que contenha a lignocelulose encontrada nos diferentes tipos de resíduos agroindustriais, não se restringindo somente aos resíduos de cana. Devido à sua vasta biodiversidade, o Brasil dispõe de uma grande variedade de fontes para biomassa que podem ser obtidas a partir de várias atividades como em indústrias de papel e celulose (cavacos de eucalipto e pinus), serrarias (serragem), e, de um modo geral, unidades de produção agrícola geradoras de diversos tipos de resíduos orgânicos. A produção de biocombustíveis a partir da biomassa aparece então como uma alternativa de geração de energia menos poluente, capaz de fomentar o desenvolvimento de regiões agrícolas pobres. Na perspectiva do aumento da eficiência da produção, integrar os processos de obtenção de bioetanol de primeira e segunda gerações significará em um importante aumento da relação de combustível produzido/área de plantio de cana [18], uma vez que o processo integrado demanda um investimento menor em comparação à unidades exclusivamente produtoras do etanol de primeira geração, já que processos operacionais como concentração, fermentação e destilação, além dos setores de armazenagem podem ser compartilhados entre ambas instalações. Neste contexto, o conceito de biorefinaria poderia englobar quatro etapas principais, a colheita e armazenamento de

matéria-prima, o pré-tratamento termoquímico, a hidrólise enzimática e fermentação do açúcar para obtenção do etanol ou outro biocombustível.

Matéria-prima da produção do bioetanol de segunda geração, a biomassa lignocelulósica possui três principais componentes: a celulose (polímeros de glucose com seis carbonos), a hemicelulose (polímeros de pentose com cinco carbonos) e a lignina (polímeros de fenol). Uma densa rede de ligações de hidrogênio estabiliza as estruturas da celulose que são dispostas em fibras (constituindo cerca de 45% da lignocelulose) e são fortemente envolvidas pela hemicelulose (~30%) e pela lignina (~25%) [19]. O bioetanol pode ser obtido através da liberação de açúcares da celulose e da hemicelulose. Assim, a celulose pode ser reduzida em β -D-glucose, que ao ser fermentada gera o biocombustível.

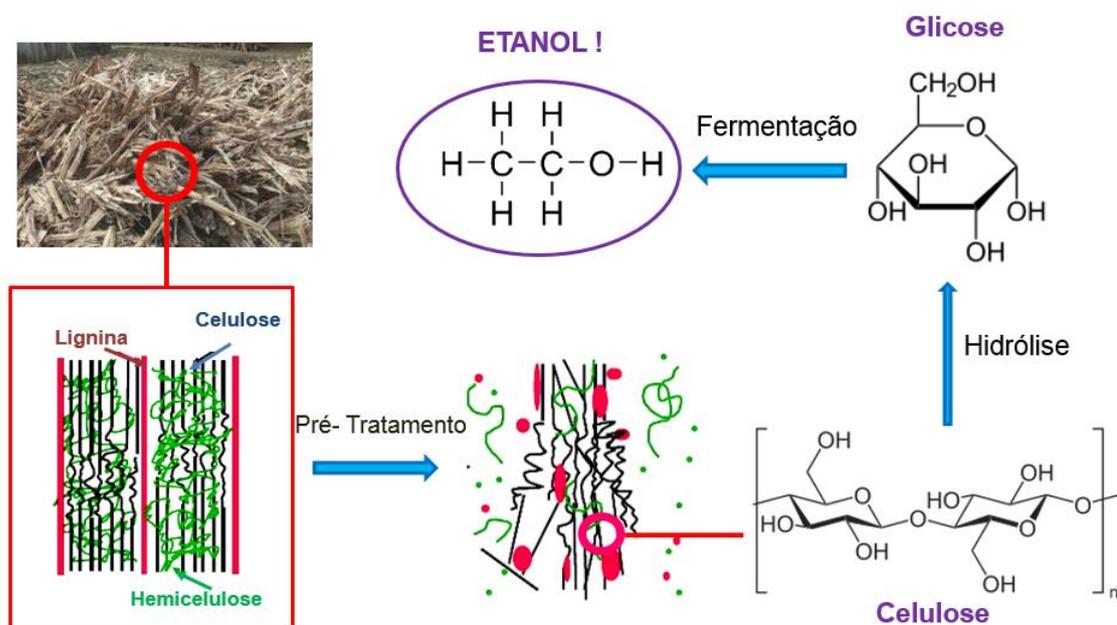


Figura 1.1 - Conversão da biomassa lignocelulósica em biocombustíveis através de plasmas a pressão atmosférica (pré-tratamento).

Apesar dos recentes estudos, esta área continua em constante desenvolvimento devido à dificuldade de obtenção de açúcares fermentáveis a partir da biomassa lignocelulósica. A biomassa vegetal desenvolveu mecanismos estruturais e químicos complexos para dificultar o acesso de microrganismos aos seus açúcares estruturais. Essa resistência natural da parede celular à desconstrução enzimática feita pela ação microbiana é chamada de recalcitrância da biomassa [20] e constitui uma forte estrutura cristalina que conecta os três principais componentes da lignocelulose, dificultando sua redução em açúcares fermentáveis. Assim, a

biomassa lignocelulósica requer um pré-tratamento para diminuir a recalcitrância através da despolimerização e solubilização da hemicelulose. O objetivo de remover a hemicelulose das microfibras é tornar a celulose mais acessível à hidrólise por enzimas de celulase o que resulta em um processo mais eficiente. Assim, o pré-tratamento implica na ruptura do complexo e pode ser realizado de maneiras distintas, envolvendo mecanismos térmicos, químicos, físicos, biológicos ou mais de um processo, o que irá depender do grau de separação do complexo que se deseja [21–24].

A hidrólise eficiente da biomassa lignocelulósica é o grande desafio nos últimos anos no contexto da produção de biocombustíveis de segunda geração. Dois tipos de rotas de hidrólise são mais comumente estudados, a hidrólise enzimática e a hidrólise ácida. Apesar do baixo custo e a alta eficiência, a hidrólise ácida produz uma série de resíduos tóxicos que dificultam a fermentação dos açúcares na etapa seguinte. Desta forma, a hidrólise enzimática tem sido o foco dos estudos como solução no pré-tratamento. Entretanto, atualmente o processo ainda possui um custo muito elevado, relacionado principalmente às enzimas aplicadas na hidrólise e ao pré-tratamento dos resíduos, o que justifica o interesse pelo estudo dos fatores que encarecem o processo. Assim, algumas soluções têm sido propostas e uma das tecnologias que estão sendo desenvolvidas para a otimização do processo emprega a técnica de bioprocessamento consolidado (CBP), no qual todas transformações envolvidas na produção do bioetanol ocorrem em uma só fase, que é realizada a partir de um microrganismo geneticamente modificado que soma as características das leveduras e das enzimas [25]. Outra tecnologia que vem sendo desenvolvida por Amorim e colaboradores [26,27] está relacionada com o tratamento seletivo da lignocelulose utilizando plasmas a pressão atmosférica e tem se mostrado uma alternativa interessante uma vez que permite entender como as espécies reativas, produzidas em um ambiente de descarga podem aumentar a energia superficial dos filmes de celulose e lignina [28] e ainda permitem o controle em tempo real do processo da quebra da lignocelulose na biomassa [27]. Nesse contexto, elétrons livres de baixa energia ou radicais produzidos em ambiente de plasma podem induzir processos de fragmentação molecular através da captura eletrônica dissociativa, da excitação por impacto de elétrons ou por ionização das biomoléculas [29]. Assim, o impacto de partículas carregadas em alvos moleculares da biomassa possui a capacidade de superar a recalcitrância e facilita a extração dos açúcares de interesse [21,26–28,30,31]. Esses trabalhos apresentam uma boa perspectiva no estudo do tratamento da lignocelulose, e com o objetivo de identificar mecanismos eficientes para a

quebra da recalcitrância, requerem dados da interação de elétrons com as subunidades da lignocelulose.

Para se obter um maior entendimento da utilidade de plasmas atmosféricos na produção economicamente eficiente de biocombustíveis de segunda geração, uma ferramenta importante trata-se da simulação de plasmas [32–37], e no presente trabalho especificamente, o modelamento da ação de plasmas na quebra da lignocelulose, sendo necessário para isso uma base de dados completa de seções de choque do impacto de elétrons com a fase gasosa de moléculas precursoras da biomassa, como o fenol (C_6H_5OH) [38–41] e o furfural [42], objetos de estudo deste trabalho.

O fenol é um composto aromático utilizado largamente na indústria, produzido em alta escala em termos mundiais (mais de 7 bilhões de kg/ano) [43]. É uma valiosa matéria-prima para a indústria de polímeros, sendo componente fundamental para a produção de policarbonatos, poliepóxidos e nylon, além de ser usado na preparação de vários tipos de fármacos. Fenol e seus derivados são frequentemente utilizados ou produzidos em processos industriais e são associados à poluição das águas [44]. A alta toxicidade e sua propriedade de induzir mutações e carcinomas em organismos vivos, o identificam como uma séria ameaça ao meio ambiente [45,46]. Desta forma, estudos de plasmas para remoção de espécies fenólicas de resíduos industriais líquidos têm sido de grande importância como medida de tratamento deste tipo de poluição [47–50]. O fenol é uma subunidade da lignocelulose e alvo potencial da quebra induzida por impacto de elétrons deste composto. Sua análise através do impacto de elétrons irá subsidiar a utilização de plasmas à pressão atmosférica no pré-tratamento da biomassa lignocelulósica.

O furfural (2-furaldeído), que pode ser obtido apenas a partir do pré-tratamento termoquímico da biomassa lignocelulósica (não havendo métodos sintéticos diretos de produção), é um composto largamente utilizado nas indústrias farmacêutica, petrolífera e agroquímica [51]. Além de sua ampla utilização na indústria, nos últimos anos foi observado em diversas investigações [17,52] que o furfural também é uma alternativa bioquímica aos petroquímicos auxiliando na redução da poluição. Se por um lado há o interesse de aumentar a conversão eficiente de hemicelulose em furfural do ponto de vista deste como um importante composto químico, por outro lado sua produção dentro de algumas bio-refinarias é indesejável uma vez que ele pode inibir as enzimas responsáveis pela conversão da biomassa pré-tratada [53,54].

Com o objetivo de contribuir com resultados experimentais inéditos ampliando a base de dados de colisões de elétrons com moléculas precursoras da biomassa, neste trabalho foram

realizadas investigações sobre o fenol e o furfural, conduzindo a valores de seções de choque para excitação por impacto de elétrons de estados eletrônicos e vibracionais.

Para o fenol, será apresentado um estudo aprofundado sobre: a espectroscopia dos modos vibracionais e dos estados eletrônicos dessa biomolécula [39]; valores experimentais de seções de choque diferenciais elásticas (SCDE) e inelásticas (SCDI) para excitação dos modos vibracionais e para excitação de estados eletrônicos por impacto de elétrons [38,41]; seções de choque integrais (SCI) para excitações eletrônicas e vibracionais [40]. Além disso, serão apresentados valores de seção de choque diferencial tripla (SCDT) para ionização da molécula de fenol através da utilização de experimentos de (e,2e) [55].

Em adição ao objetivo de fornecer dados de seção de choque para estudos de simulação em plasmas, processos envolvendo fenol possuem propriedades físico-químicas intrínsecas que desempenham um papel muito importante na dinâmica de colisões moleculares, dado que ele possui um grande momento de dipolo permanente, da ordem de 1,42 D, e uma polarizabilidade de dipolo média razoável, da ordem de $10,53\text{\AA}^3$ [30]. Portanto, o presente trabalho teve também por objetivo, investigar estas importantes propriedades físico-químicas do fenol, manifestadas no comportamento da distribuição angular das seções de choque para excitação de seus estados eletrônicos.

Neste trabalho, foram também obtidos espectros de perda de energia para o furfural, com o objetivo de entender melhor o comportamento de estados tripleto de baixa intensidade e para obter dados de força de oscilador generalizada. Uma discussão sobre as atribuições dos espectros do furfural utilizando dados de espectroscopia VUV de da Silva *et al.* [42] é feita, identificando novas estruturas no espectro de absorção, apresentando também dados de seção de choque na faixa de energia de 3,5-10,8 eV. Os experimentos são comparados com dados teóricos *ab initio* de energias de excitações verticais e força de oscilador para transições eletrônicas neutras.

Os dados de SCD do fenol e do furfural foram obtidos a partir dos espectros de perda de energia de elétrons adquiridos em dois tipos de espectrômetros por perda de energia de elétrons (EPEE's) do Laboratório de Espalhamento de Elétrons por Moléculas e Radicais Moleculares da Flinders University em Adelaide, Austrália, sob a orientação do Professor Michael Brunger. No primeiro, o EPEE de baixas energias e alta resolução, foram obtidos dados para o fenol para energias de incidência dos elétrons de 15eV, 20eV, 30eV e 40eV e, para cada energia foram obtidos espectros na faixa angular de 10° a 90° . A resolução energética típica dos experimentos foi de ~ 70 meV. Para o furfural, foram obtidos espectros dentro da faixa angular de 20° a 90° com resolução energética típica de ~ 80 meV.

No segundo EPEE de energia intermediária e resolução moderada, foram obtidos os espectros de perda de energia de elétrons para energia incidente do feixe de 250 eV e resolução de $\sim 0,9\text{eV}$ para o fenol, dentro da faixa angular de 3° a 50° e adicionalmente, valores de seção de choque diferencial tripla (SCDT) para ionização por impacto de elétrons da molécula usando experimentos de $(e,2e)$. As medidas de SCDT foram realizadas para uma cinemática coplanar assimétrica onde a energia do feixe incidente era também de 250 eV. Analogamente, neste espectrômetro foram também obtidos espectros de perda de energia e medidas de SCDT para furfural, entretanto dentro da faixa angular de 4° - 50° e com resolução de 1,1 eV.

Os espectros de perda de energia foram também utilizados para a obtenção de força do oscilador generalizada (FOG) para transições eletrônicas óticamente permitidas do fenol e do furfural, e no limite $K^2 \rightarrow 0$ (onde K é o momento transferido no processo de espalhamento), foi possível obter valores de força de oscilador ótico para o fenol. Os dados de SCDE e SCDI foram comparados com valores teóricos calculados utilizando o método multicanal de Schwinger (SMC), com e sem clausura de Born, obtidos para o subconjunto de estados excitados eletrônicos e vibracionais acessados nas medidas experimentais do fenol [38,41].

No sentido de expor de maneira compreensiva o trabalho realizado neste doutorado, esta tese está estruturada da seguinte maneira: *Capítulo 2*: Bases teóricas para interpretação dos dados adquiridos. Aqui será discutido todo o embasamento teórico necessário para a análise da espectroscopia molecular do alvo e aspectos sobre teoria de espalhamento de elétrons em moléculas, explicitando os possíveis canais de interação entre o elétron e o alvo segundo a teoria quântica, como excitação de estados eletrônicos e vibracionais, força de oscilador entre outros pontos teóricos fundamentais. *Capítulo 3*: Descrição dos dois espectrômetros de perda de energia de elétrons e da estrutura de análise de dados. Além da descrição do ambiente do laboratório envolvendo sistema de vácuo, eletrônica de controle e de aquisição, sistema de armazenagem e inserção de amostras, será descrita a estrutura lógica dos programas utilizados para o tratamento dos resultados. *Capítulo 4*: Discussão dos resultados obtidos. Será apresentada uma discussão analítica dos resultados, onde tabelas de valores de seção de choque, de força de oscilador, espectros de perda de energia de elétrons, serão apresentados e valores experimentais serão comparados aos teóricos permitindo que várias análises possam ser feitas com objetivo de contribuir para a base de dados destes valores necessária para o prosseguimento da pesquisa em plasmas, além de elucidar com informações inéditas e relevantes sobre a dinâmica da interação do fenol e do furfural com elétrons. *Capítulo 5*: Neste capítulo é apresentada a conclusão do trabalho e levantamento da contribuição científica, conjecturando

os próximos passos do projeto, no âmbito da produção eficiente de biocombustíveis a partir da biomassa lignocelulósica.

CAPÍTULO 2

ASPECTOS TEÓRICOS

Neste capítulo são abordados tópicos teóricos relacionados à estrutura eletrônica de moléculas, seções de choque, força de oscilador e espectroscopia por impacto de elétrons, temas fundamentais para o entendimento e análise dos resultados obtidos a partir dos espectros de perda de energia de elétrons discutidos no capítulo 4.

2.1 ESTRUTURA ELETRÔNICA DE MOLÉCULAS

2.1.1 A Aproximação de Born – Oppenheimer

Uma discussão sobre o Hamiltoniano de sistemas moleculares foi realizada por J. Oppenheimer e M. Born, que ficou conhecida como a Aproximação de Born-Oppenheimer, proposta em 1927 [56]. O objetivo desta aproximação é encontrar uma solução aproximada para a Equação de Schrödinger para sistemas complexos como moléculas, considerando o movimento de seus núcleos e dos elétrons desacoplados.

O ponto de partida de tal abordagem é o fato de que qualquer mudança na configuração nuclear é desprezível em comparação aos movimentos dos elétrons dada a imensa diferença entre suas massas. Como as velocidades eletrônicas são pelo menos mil vezes maiores do que as nucleares, é uma aproximação razoável desprezar os movimentos de rotação e vibração (que ocorrem numa escala de tempo $\approx 0,1 - 1$ s) ao se considerar o movimento dos elétrons em relação aos núcleos (que ocorrem numa escala de tempo de 10^{-8} s) . É uma boa aproximação considerar que, a cada momento ao longo do movimento roto-vibracional, a distribuição eletrônica espacial instantaneamente se ajusta às correspondentes posições nucleares. A partir deste argumento é possível considerar as posições dos núcleos como sendo fixas durante o curto intervalo de tempo do movimento dos elétrons. Desta forma, resolve-se a Equação de Schrödinger para os elétrons submetidos a um potencial eletrostático parametrizado para uma específica configuração nuclear, dissociando a parte eletrônica da parte nuclear.

Em um sistema molecular formado por vários núcleos e inúmeros elétrons, a forma do Hamiltoniano do sistema é dada por [57]:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (2.1)$$

onde \hat{T} e \hat{V} correspondem respectivamente à parte cinética e potencial do operador energia. A Equação 2.1 pode ainda ser escrita de maneira mais detalhada como:

$$\hat{H}(r, R) = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{en}(r, R) + \hat{V}_{ee}(r) \quad (2.2)$$

onde, \hat{T}_n é o operador para a energia cinética dos núcleos, \hat{T}_e é o operador para a energia cinética dos elétrons $\hat{V}_{en}(r, R)$ é o operador que inclui todas as interações núcleo-núcleo e elétron-núcleo, $\hat{V}_{ee}(r)$ é o operador para a energia potencial de repulsão entre os elétrons. As coordenadas eletrônicas e nucleares, são respectivamente denotadas por r e R .

Considerando ainda que os núcleos e os elétrons sejam massas pontuais, desprezando as interações spin-órbita e outras interações relativísticas, é possível representar o Hamiltoniano molecular como:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ji}}, \quad (2.3)$$

onde α e β denotam núcleos e i e j denotam elétrons. O primeiro termo da Equação (2.3) é o operador energia cinética dos núcleos \hat{T}_n ; o segundo termo é o operador energia cinética referente ao movimento dos elétrons \hat{T}_e ; o terceiro e o quarto termo estão relacionados à energia potencial de interação núcleo-núcleo e elétron-núcleo \hat{V}_{en} , sendo $R_{\alpha\beta}$ a distância entre os núcleos α e β , cujos números atômicos são Z_{α} e Z_{β} e $|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}_i|$ a distância entre o elétron i e o núcleo α , e o último termo é a energia potencial de repulsão entre os elétrons \hat{V}_{ee} , sendo r_{ij} a distância entre os elétrons i e j .

Se as posições de todos os núcleos permanecerem fixas, então o movimento dos elétrons poderá ser governado pela equação Hamiltoniana:

$$[\hat{H}_e(r) + \hat{V}_{en}(r, R)]\varphi_n(r, R) = \epsilon_n(R)\varphi_n(r, R) \quad (2.4)$$

onde $\hat{H}_e(r) = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee}(r)$ e os termos $\varphi_n(r, R)$ e $\epsilon_n(R)$ são respectivamente chamados de autofunções e autovalores adiabáticos dos elétrons com os parâmetros sendo dados pelas coordenadas nucleares R fixadas. Sendo as autofunções adiabáticas supracitadas um conjunto ortonormal completo, a função de onda molecular $\psi(r, R)$ que satisfaz a equação de Schrödinger ,

$$\hat{H}(r, R)\psi(r, R) = E\psi(r, R), \quad (2.5)$$

pode ser expandida na base adiabática,

$$\psi(r, R) = \sum_n \gamma_n(R) \varphi_n(r, R) \quad (2.6)$$

onde $\gamma_n(R)$ é a função de onda nuclear na representação a adiabática. Substituindo a Equação (2.6) na Equação (2.5), depois de fazer a integração sobre as coordenadas eletrônicas, é possível obter as equações acopladas [57]:

$$[T(R) + \epsilon_m(R)]\gamma_m(R) + \sum_n \Lambda_{mn}(R)\gamma_n(R) = E\gamma_m(R) \quad (2.7)$$

onde $\Lambda_{mn}(R)$ é o operador de acoplamento não-adiabático que surge a partir da ação do operador energia cinética nuclear $T(R)$ na função de onda eletrônica $\varphi_n(r, R)$, dado por:

$$\Lambda_{mn}(R) = -\hbar^2 \sum_\alpha \frac{1}{m_\alpha} \left(A_{mn}^\alpha \frac{\partial}{\partial R_\alpha} + \frac{1}{2} B_{mn}^\alpha \right) \quad (2.8)$$

de forma que as matrizes são definidas como:

$$A_{mn}^\alpha = \left\langle \varphi_m \left| \frac{\partial}{\partial R_\alpha} \right| \varphi_n \right\rangle = \int \varphi_m^* \frac{\partial}{\partial R_\alpha} \varphi_n dr \quad (2.9 a)$$

$$B_{mn}^\alpha = \left\langle \varphi_m \left| \frac{\partial^2}{\partial R_\alpha^2} \right| \varphi_n \right\rangle = \int \varphi_m^* \frac{\partial^2}{\partial R_\alpha^2} \varphi_n dr. \quad (2.9 b)$$

A Equação (2.7) pode ser escrita na forma matricial:

$$(\mathbf{T} + \mathbf{V})\mathbf{\Gamma}(R) = E\mathbf{\Gamma}(R) \quad (2.10)$$

onde a matriz diagonal

$$\mathbf{V}_{mn}(Q) = \epsilon_m(R)\delta_{mn} \quad (2.11)$$

é chamada de potencial adiabático e a matriz para a energia cinética (não-diagonal) é dada por:

$$\mathbf{T}_{mn}(R) = T(R)\delta_{mn} + \Lambda_{mn}(R). \quad (2.12)$$

Desta forma, na representação adiabática, o operador para o potencial nuclear na equação de Schrödinger é diagonal enquanto o operador energia cinética não é. Para a equação (2.7), na aproximação adiabática, considerando que a massa nuclear é muito maior que a eletrônica, os termos de acoplamento para Λ_{mn} fora da diagonal ($m \neq n$) podem ser descartados. Assim, a energia cinética nuclear é geralmente muito menor que a dos elétrons, uma vez que na presente aproximação os núcleos se movem muito mais devagar que os elétrons, e, conseqüentemente, as matrizes de acoplamento não adiabático, A_{mn}^α e B_{mn}^α , que advêm do movimento nuclear, são muito pequenas.

Então, se o acoplamento não-adiabático puder ser negligenciado, a função de onda pode ser escrita como:

$$\psi(r, R) = \gamma_n(R)\varphi_n(r, R) \quad (2.13)$$

e a aproximação adiabática para o movimento nuclear fica:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + \epsilon_m(R) + \Lambda_{mm}(R) \right] \gamma_m(R) = E\gamma_m(R). \quad (2.14)$$

Na aproximação adiabática o termo $\Lambda_{mm}(R)$ pode ser negligenciado e então a tradicional forma da aproximação de Born-Oppenheimer é escrita na forma

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + U_m(R) \right] \gamma_m(R) = E\gamma_m(R) \quad (2.15)$$

onde a notação mais familiar $U_m(R)$ foi introduzida no lugar de $\epsilon_m(R)$. Assim, na aproximação de Born-Oppenheimer, ocorre a completa separação do movimento nuclear do movimento eletrônico. O significado físico da aproximação adiabática consiste no fato de que o movimento nuclear lento gera apenas deformações nos estados eletrônicos e não transições eletrônicas entre

estados diferentes. A função de onda eletrônica deforma-se instantaneamente para ajustar-se ao lento movimento nuclear. Assim, a energia cinética nuclear pode ser considerada muito pequena em comparação à diferença de energia entre dois estados eletrônicos distintos, de maneira que o movimento nuclear não causa transições entre estados eletrônicos e gere apenas distorções nestes estados.

2.1.2 Termos Eletrônicos Moleculares

2.1.2.1 Moléculas Diatômicas

Para átomos, cada conjunto de orbitais atômicos degenerados constituem uma subcamada atômica. Uma configuração eletrônica atômica é definida quando é especificado o número de elétrons em cada subcamada. Para moléculas, se é tomada uma média das repulsões intereletrônicas, tal como é feito no método de Hartree-Fock [58], cada elétron é associado a um orbital molecular, e a função de onda eletrônica ψ_e é um produto antissimetrizado de spin-orbitais. Cada orbital molecular é caracterizado por um número quântico m , onde $m\hbar$ é a componente z do momento angular orbital de um elétron neste orbital. Na notação para moléculas diatômicas, o valor absoluto de m é λ . Para especificar o valor absoluto de λ , emprega-se um código de letras similar à notação s, p, d, f para os estados atômicos:

Tabela 2.1 - Especificações dos orbitais moleculares

	σ	π	δ	φ	γ
λ	0	1	2	3	4

A energia dos orbitais moleculares depende de m^2 , e cada nível eletrônico com $m \neq 0$ está duplamente degenerado, correspondendo a estados com números quânticos $+|m|$ e $-|m|$. Um conjunto de orbitais moleculares degenerados constituem uma subcamada molecular. Os estados também são classificados quanto à sua paridade. Se a molécula possui um centro de simetria, é empregado para funções de onda pares o sub-índice “g”, de “gerade” (par) e para funções de onda ímpares, “u” de “ungerade” (ímpar).

Assim, os orbitais moleculares $\pi_u 2p_{+1}$ e $\pi_u 2p_{-1}$ constituem a subcamada $\pi_u 2p$. Uma configuração eletrônica molecular, é definida especificando o número de elétrons em cada subcamada. Por exemplo:

$$(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\pi_u 2p)^4 (\sigma_g 2p)^2 \quad (2.16)$$

Neste contexto, torna-se importante obter os termos que advêm de uma dada configuração eletrônica de uma molécula.

As funções de onda eletrônicas de moléculas, ψ_e , são classificadas utilizando operadores que comutam com o Hamiltoniano eletrônico \hat{H}_e . Para moléculas diatômicas com vários elétrons ou poliatômicas lineares, o operador L_z para a componente do momento angular orbital eletrônico total na direção do eixo internuclear comuta com \hat{H}_e (apesar de L^2 não comutar). Os autovalores de L_z são $M_L \hbar$, onde $M_L = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$. Para calcular M_L somamos algebricamente todos os valores de m para cada um dos elétrons. O número quântico Λ é definido como:

$$\Lambda \equiv |M_L| \quad (2.17)$$

O seguinte código especifica os valores de Λ :

Tabela 2.2 - Especificações para Λ .

Λ	0	1	2	3	4
Letra	Σ	Π	Δ	Φ	Γ

As letras minúsculas (Tabela 2.1) denotam elétrons individuais e as letras maiúsculas (Tabela 2.2) denotam a molécula como um todo. Para cada valor de Λ , tal que $\Lambda \neq 0$, existem dois valores possíveis de M_L : $+\Lambda$ e $-\Lambda$, e portanto, como a energia eletrônica depende de M_L^2 , há uma dupla degenerescência associada aos níveis Π , Δ , Φ , Γ , etc...

Os spins dos elétrons individuais nas moléculas somam-se vetorialmente para dar o spin eletrônico total \vec{S} , cuja magnitude possui valores $\sqrt{S(S+1)\hbar^2}$, com $S = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$. A quantidade $2S + 1$ é denominada de multiplicidade de spin, e escreve-se como um índice sobrescrito do lado esquerdo do símbolo Λ . Assim um termo eletrônico pode ser escrito como:

$${}^{2S+1}\Lambda. \quad (2.18)$$

A terminologia *singleto*, *dupleto*, *tripleto*... é usada para átomos ou moléculas com multiplicidade $2S+1$ respectivamente igual a 1, 2, 3, Os estados eletrônicos diatômicos que são gerados a partir de uma mesma configuração eletrônica e que possuem o mesmo valor de Λ e o mesmo valor de S , pertencem ao mesmo termo eletrônico. Portanto, é possível deduzir o termo que pertence a uma configuração específica.

Para Σ adiciona-se um sinal de “mais” ou “menos” sobrescrito a direita, de acordo com o autovalor de ψ_e ser +1 ou -1 perante uma reflexão em um plano σ_v que contenha o eixo. Assim, Σ^+ e Σ^- são termos da mesma configuração, mas que possuem energias diferentes

Uma camada eletrônica completa de uma molécula diatômica consta de um ou dois orbitais moleculares completos. O princípio de Pauli requer que, para dois elétrons em um mesmo orbital molecular, um tenha $m_s = +\frac{1}{2}$ e o outro $m_s = -\frac{1}{2}$. Portanto, o número quântico M_S , que é a soma algébrica dos valores m_s individuais, deve ser zero para uma configuração molecular de camada fechada. Assim, apenas $S = 0$ é possível para uma configuração que contenha somente camadas completas, conseqüentemente Λ e S são iguais a zero, gerando assim somente o termo $^1\Sigma$.

Quando é necessário deduzir os termos moleculares é preciso considerar apenas elétrons que estão fora das camadas cheias. Levando em consideração mais de dois elétrons, onde estes se encontram em diferentes camadas moleculares (elétrons não equivalentes), não é preciso preocupar-se com o princípio de Pauli, uma vez que garantimos que pelo menos um número quântico é diferente, o que assegura que os elétrons nunca irão ocupar o mesmo spin-orbital molecular.

A interação spin-órbita separa em energia um dado termo molecular em dois níveis energéticos muito próximos. Para uma molécula diatômica, a componente do spin eletrônico total é $\chi\hbar$, onde o número quântico χ é o análogo de M_S para átomos e possui valores entre $-S$ e $+S$. As componentes axiais do spin eletrônico e do momento angular orbital adicionam-se para gerar o momento angular eletrônico axial total de uma molécula diatômica cujo valor é $(\Lambda + \chi)\hbar$, onde $\Lambda + \chi$ varia entre $\Lambda + S$ e $\Lambda - S$. Níveis energéticos diatômicos são determinados através da adição de um subscrito ao lado direito do símbolo do termo. Assim, como exemplo, o termo $^4\Pi$ possui os níveis de energia $^4\Pi_{5/2}$, $^4\Pi_{3/2}$, $^4\Pi_{1/2}$ e $^4\Pi_{-1/2}$. O número quântico Ω é definido como $\Omega \equiv |\Lambda + \chi|$.

Em espectroscopia é usual fixar o termo de um estado fundamental de uma molécula pelo símbolo X . Termos de estados excitados e com a mesma multiplicidade de spin do termo fundamental são designados por A , B , C , ..., enquanto termos de estados excitados com multiplicidade de spin diferente da multiplicidade do termo fundamental são designados por a ,

b, c, \dots . As mesmas classificações para os termos utilizadas para moléculas diatômicas podem ser utilizadas para moléculas poliatômicas lineares.

2.1.2.2 Moléculas Poliatômicas

Para entender as classificações para os termos de moléculas poliatômicas não lineares é necessário considerar a teoria de simetria molecular fundamental para a descrição dos estados eletrônicos dessas moléculas. A discussão do movimento eletrônico em moléculas poliatômicas pode ser realizada utilizando a aproximação de Born-Oppenheimer, como foi discutido anteriormente. A energia potencial possui a simetria da molécula em um estado eletrônico específico, de maneira que se uma operação de simetria for realizada [59], a Equação de Schrödinger para o movimento eletrônico irá permanecer inalterada. Autofunções distintas podem comportar-se de maneiras diferentes perante as diversas aplicações de operadores de simetria de um dado grupo pontual, entretanto, desde que normalmente não são todos os elementos de um grupo de simetria que são independentes entre si, apenas certas combinações de comportamentos de autofunções com respeito às operações de simetria são possíveis. Essas propriedades de simetria são chamadas de *tipos de simetria*. Cada autofunção eletrônica e , portanto, cada estado eletrônico, pertence a um destes possíveis tipos de simetria do grupo pontual da molécula na posição de equilíbrio. O tipo de simetria denota um conjunto de autovalores de simetria.

Para a presente discussão será negligenciada a interação spin-orbita, de forma que o operador momento angular de spin eletrônico total \hat{S}^2 comuta com o Hamiltoniano eletrônico \hat{H}_e e os termos de moléculas poliatômicas são classificados de acordo com a multiplicidade $2S+1$. Para moléculas não lineares, os operadores de momento angular orbital não comutam com \hat{H}_e .

Se há apenas um elemento de simetria, como ocorre nos grupos C_2 e C_s , existem apenas dois tipos de estados eletrônicos, o estado cujas autofunções são simétricas e o estado cujas autofunções são antissimétricas com respeito ao elemento de simetria. Estes tipos de simetria são designados respectivamente por A e B para C_2 e A' e A'' para C_s [60].

Em grupos pontuais com dois elementos independentes de simetria existem quatro tipos de estados eletrônicos que podem ser designados por $++$, $+-$, $-+$ e $--$, onde o primeiro sinal indica o comportamento em relação ao primeiro elemento de simetria e o segundo sinal

indica o comportamento em relação ao segundo elemento de simetria. A letra A indica o autovalor de simetria $+1$ para a aplicação do operador de simetria \hat{C}_n ou \hat{S}_n de maior ordem da molécula, enquanto B indica o autovalor -1 para esta operação. Os valores subscritos diferenciam os diferentes conjuntos com mesma denominação de letra. Uma espécie totalmente simétrica é aquela em que todos os autovalores de simetria são iguais a $+1$, que é o caso de A_1 para o grupo pontual C_{2v} .

As autofunções eletrônicas dos estados até aqui discutidos não envolvem os efeitos de spin, uma vez que foi considerada como funções apenas das coordenadas de posição dos elétrons e, portanto, os tipos de simetria referem-se às propriedades de simetria dessas funções de onda orbitais. O spin resultante é característica de cada estado eletrônico. Qualquer um dos tipos de simetria pode surgir com qualquer valor de S compatível com um específico número de elétrons. Da mesma forma que acontece para átomos e moléculas diatômicas, o acoplamento do spin S com o movimento orbital pode gerar uma divisão do estado molecular eletrônico em $2S+1$ componentes. Um termo eletrônico é denotado através da adição dessa multiplicidade como um índice sobrescrito no lado esquerdo do símbolo da espécie de simetria. Assim, os estados eletrônicos associados ao termo 3A_1 de uma molécula C_{2v} possui $S=1$ para cada operador de simetria.

A degenerescência de orbital de um termo eletrônico molecular é a degenerescência associada com o movimento translacional eletrônico. Para alguns grupos pontuais, não são todos os operadores de simetria que comutam entre si e a função de onda eletrônica ψ_{ei} não é necessariamente uma autofunção de todos os operadores de simetria. Considere-se que ψ_{ei} pertença a um termo com grau de degenerescência orbital n . Se \hat{O}_R é um operador de simetria que comuta com o Hamiltoniano eletrônico, então a aplicação deste operador na Equação de Schrödinger resulta em $\hat{O}_R \hat{H}_e \psi_{ei} = E_{el}(\hat{O}_R \psi_{ei})$. Se $\hat{O}_R \psi_{ei}$ é uma autofunção do Hamiltoniano com o mesmo autovalor de energia de ψ_{ei} , então $\hat{O}_R \psi_{ei}$ pode ser uma combinação linear das n funções de onda eletrônicas orbitais degeneradas do termo que possui o mesmo autovalor de ψ_{ei} . Assim,

$$\hat{O}_R \hat{H}_e \psi_{ei} = \sum_{j=1}^n a_{ij} \psi_{ej}. \quad (2.19)$$

As n^2 constantes a_{ij} ($i = 1, \dots, n; j = 1, \dots, n$) formam uma matriz quadrada e descrevem o comportamento de simetria das funções de onda eletrônica do termo orbitalmente degenerado

de grau n . Para cada operador de simetria há uma matriz deste tipo. Tomando t como o número de operadores de simetria no grupo pontual molecular em questão, as t matrizes destes coeficientes que fornecem o efeito das operações de simetria nas funções de onda eletrônicas deste termo eletrônico orbital degenerado constituem as *espécies de simetria*. As espécies de simetria são designadas por uma letra, de acordo com sua degenerescência orbital n :

Tabela 2.3 - Especificações para n

n	1	2	3	4
Letra	A, B	E	T	G

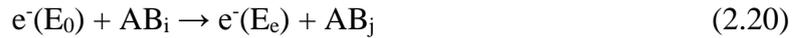
Subscritos numéricos são utilizados para diferenciar as espécies de simetria distintas com mesmo valor de n . Se há um centro de simetria, g ou u é adicionado correspondendo aos autovalores $+1$ e -1 . Algumas das possíveis espécies de simetria estão Tabeladas em diversos trabalhos [59,60].

2.2 ELEMENTOS DE ESPECTROSCOPIA

Em espectroscopia por impacto de elétrons, um dado sistema (átomo ou molécula) começa em algum estado estacionário de energia definida, é então exposto a um feixe de elétrons incidente por um período de tempo específico e, após esta exposição, o sistema estará em outro estado. Este procedimento é utilizado para a análise do alvo em estudo e nesta seção serão abordados alguns aspectos relacionados a este processo.

2.2.1 Seção de Choque

A seção de choque σ é uma propriedade fundamental da interação de feixes de elétrons com uma molécula e pode ser relacionada às funções de onda moleculares para os dois estados entre os quais uma transição é induzida por impacto de um feixe eletrônico em um alvo molecular. Para uma interação inelástica, a seção de choque pode ser medida em uma configuração de feixes cruzados ou de feixes em células gasosas de espalhamento para valores bem definidos da energia dos elétrons incidentes E_0 , e energia dos elétrons espalhados E_e em uma interação da forma:



onde AB_i e AB_j representam os estados inicial e final de uma molécula genérica.

No processo de espalhamento, se Φ é o fluxo de elétrons incidentes com energia E_0 (número de elétrons por unidade de tempo e por unidade de área que cruzam uma secção da área de incidência no alvo), \mathcal{N} o número de partículas incidentes por unidade de volume e v a velocidade dessas partículas, então:

$$\Phi = \mathcal{N}v. \quad (2.21)$$

Para o espalhamento de elétrons pelo alvo, o mesmo será tratado na fase gasosa, sendo n sua densidade de partículas (moléculas/cm³) dentro do volume efetivo de interação d^3r onde ocorrem as colisões com as partículas incidentes. Serão consideradas apenas colisões simples de um elétron com uma única molécula uma vez que todas as condições experimentais como um preciso controle do fluxo de partículas alvo e inserção do alvo através de uma agulha ou um sistema de agulhas, permitem realizar essa abordagem. Seja dN_e o número de elétrons por unidade de tempo espalhados após a interação com o alvo, e que a região de colisão considerada seja subentendida por um ângulo sólido $d\Omega = \sin\theta \, d\theta \, d\varphi$, com ângulos polares θ e φ em relação à direção do feixe de elétrons incidentes. Assim, dN_e pode ser definido como [61]:

$$dN_e = n\Phi \left(\frac{d\sigma(E_0, \theta, \varphi)}{d\Omega} \right)_j d\Omega d^3r \quad (2.22)$$

a quantidade $\left(\frac{d\sigma(E_0, \theta, \varphi)}{d\Omega} \right)_j$ é a seção de choque diferencial (SCD) para um evento específico de interação j , estando o sistema no estado inicial i , podendo este evento ser elástico ($j=i$) ou inelástico ($j \neq i$).

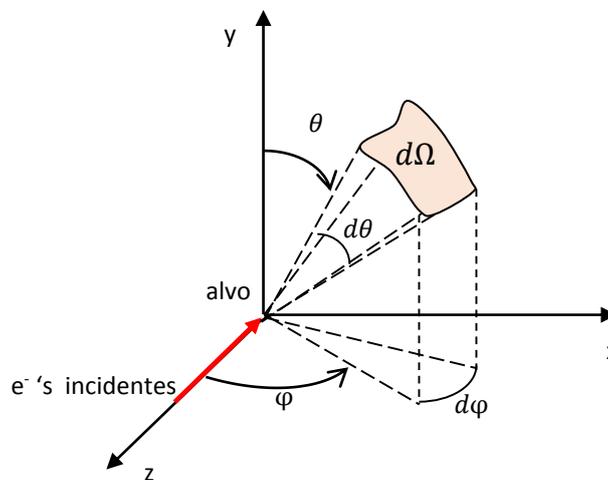


Figura 2.1 - Representação do ângulo sólido e dos outros ângulos na colisão

A SCD é, portanto, a razão entre o número de eventos observados por unidade de tempo (elétrons espalhados) pelo número de partículas alvo, pelo fluxo de partículas incidentes por unidade de ângulo sólido. Está relacionada com a probabilidade de ocorrência de um específico evento de espalhamento, ou seja, a probabilidade de que o elétron espalhado seja emitido pelo alvo dentro do cone definido pelo ângulo sólido $d\Omega$. A seção de choque diferencial possui unidade de área por unidade de ângulo sólido e é função da energia de incidência E_0 dos elétrons e dos ângulos de espalhamento. Para um alvo gasoso, observa-se que a SCD é independente do ângulo φ .

A seção de choque integral (SCI) para o processo de excitação j , σ_j , é obtida através da integração das seções de choque diferenciais sobre todos os ângulos de espalhamento:

$$\sigma_j = 2\pi \int_0^\pi \left(\frac{d\sigma(E_0, \theta)}{d\Omega} \right)_j \sin \theta d\theta \quad (2.23)$$

e a seção de choque total Q_T (SCT) é a soma de todas as seções de choque integrais para todos os j processos energeticamente possíveis (elásticos e inelásticos):

$$Q_T(E) = \sum_j \sigma_j(E). \quad (2.24)$$

Outra quantidade comumente medida é a seção de choque de transferência de momento, σ_m , que em termos da seção de choque para um dado processo $i \rightarrow f$, é definido como:

$$\sigma_m(E) = 2\pi \int_0^\pi \frac{d\sigma}{d\Omega} \sin \theta (1 - \cos \theta) d\theta \quad (2.25)$$

A relação entre o sinal medido experimentalmente e a correspondente seção de choque de espalhamento de elétrons em um experimento de feixes cruzados já foi discutida em detalhes em trabalhos como o de Nickel *et al* [62] e Brinkman e Trajmar [63]. Nesta seção uma interpretação abrangente desta relação será tratada para fins de uma análise mais aprofundada do conceito de seção de choque diferencial. O número de elétrons espalhados por segundo detectados N_j para um certo processo j (excitação eletrônica ou vibracional, ionização, etc...), sendo que os elétrons são espalhados com energia $\bar{E}_j = \bar{E}_0 - \Delta E$, onde \bar{E}_0 é a energia de impacto das partículas incidentes que são espalhadas a um ângulo sólido $\bar{\Omega}(\bar{\theta}, \bar{\varphi})$ e ΔE é a

quantidade de energia absorvida pelo alvo (correspondente à perda de energia das partículas incidentes), pode ser escrito como [63]:

$$N_j(\bar{E}_0, \bar{E}_j, \bar{\Omega}) = \int_r \int_{E_0} \int_{E_j} \int_{\Omega} n(\mathbf{r}) \Phi(E_0, \mathbf{r}) \xi(E_j, \mathbf{r}) \frac{d^3 \sigma(E_0, E_j, \Omega)}{d\Omega dE_j} d\Omega dE_0 dE_j d^3 r. \quad (2.26)$$

O vetor posição \mathbf{r} está relacionado a um evento de espalhamento individual que contribui para o sinal do feixe espalhado. O lado direito da Equação (2.26), representa a soma de todas as contribuições dos espalhamentos individuais a partir dos vários pontos dentro do volume de interação dentro da região de admissão do detector. A contribuição de cada ponto de espalhamento é devidamente ponderada pela densidade de partículas $n(\mathbf{r})$ do alvo, fluxo de elétrons $\Phi(E_0, \mathbf{r})$, ângulo sólido de detecção $d\Omega$ e a seção de choque $\frac{d^3 \sigma(E_0, E_j, \Omega)}{d\Omega dE_j}$ apropriada. No caso real da aquisição dos dados em laboratório, é necessário introduzir a função de resposta do detector $\xi(E_j, \mathbf{r})$ para elétrons espalhados com energia E_j por uma molécula na posição \mathbf{r} . Do ponto de vista experimental, na Equação (2.26) foi assumido que qualquer contribuição de *background* já foi removida, o que pode ser feito tomando o sinal real N_j como sendo a diferença entre o sinal medido quando o feixe alvo está ligado e quando está desligado.

Obter a seção de choque a partir da Equação (2.26) não é um procedimento simples. Entretanto, algumas simplificações podem ser realizadas fornecendo boas aproximações para vários tipos de experimentos. Assim, para a excitação à um estado final j é possível realizar a integração dentro de um intervalo de perda de energia, assumindo que o sistema permaneça sob as mesmas condições dentro da largura natural deste intervalo. Além disso se a seção de choque não varia de forma significativa dentro da resolução angular e energética do experimento, a SCD pode ser removida de dentro da integral de forma que:

$$N_j(\bar{E}_0, \bar{E}_j, \bar{\Omega}) = \frac{\overline{d\sigma(E_0, \Omega)}}{d\Omega} K(\mathbf{r}, E_0, \bar{E}_j, \Omega) = SCD_j(E_0, \Omega) K(\mathbf{r}, E_0, \bar{E}_j, \Omega) \quad (2.27)$$

onde

$$K(\mathbf{r}, E_0, \bar{E}_j, \Omega) = \int_r \int_{E_0} \int_{\Omega} n(\mathbf{r}) \Phi(E_0, \mathbf{r}) \xi(E_j, \mathbf{r}) d\Omega dE_0 d^3 r \quad (2.28)$$

inclui todos os fatores instrumentais e geométricos. A $SCD_j(E_0, \Omega)$ é a grandeza obtida a partir das medidas em laboratório e que se refere a um conjunto j de processos experimentalmente

indistinguíveis. A grandeza $K(\mathbf{r}, E_0, \bar{E}_j, \Omega)$ é usualmente definida como sendo o “volume efetivo de espalhamento” por alguns autores [62–64], entretanto a utilização da letra K em detrimento de V_{eff} , assim como é feito por Trajmar e McConkey [65], dá-se pelo fato de que esta grandeza não possui dimensões de volume. É ainda possível considerar que a função de resposta do detector $\xi(E_j, \mathbf{r})$ é independente de \mathbf{r} e depende apenas da energia residual E_j . Assim, $\xi(E_j, \mathbf{r}) \rightarrow \xi(E_j)$ e:

$$\Phi(E_0, \mathbf{r}) = I\Phi(E_0)\Phi(\mathbf{r}) \quad (2.29)$$

onde I é a corrente do feixe incidente de elétrons e

$$\int_0^\infty \Phi(E_0)dE_0 = 1 \quad ; \quad \int_r \Phi(\mathbf{r})d^3r = 1. \quad (2.30)$$

Desta forma a Equação (2.28) pode ser reescrita na forma:

$$K(\bar{E}_j, \Omega) = I F(\bar{E}_j)G(\Omega) \quad (2.31)$$

onde

$$G(\Omega) = \int_r \int_\Omega n(\mathbf{r})\Phi(\mathbf{r})d\Omega d^3r \quad (2.32)$$

e

$$F(\bar{E}_j) = \int_{E_j} \int_{E_0} \Phi(E_0)\xi(E_j)dE_j dE_0 \quad (2.33)$$

onde $F(\bar{E}_j)$ deixa explícita a dependência em energia da função de resposta do detector. Para medidas convencionais de espalhamento, as moléculas são aleatoriamente orientadas de maneira que não há dependência em φ e, portanto, a dependência em Ω pode ser substituída pela dependência em θ . Assim temos que:

$$N_j(\bar{E}_0, \bar{E}_j, \bar{\theta}) = K(\bar{E}_j, \bar{\theta})SCD_j(\bar{E}_0, \bar{\theta}) \quad (2.34)$$

$$K(\bar{E}_j, \bar{\theta}) = I F(\bar{E}_j)G(\bar{\theta}) \quad (2.35)$$

$$G(\bar{\theta}) = 2\pi \int_r \int_{\Omega} n(\mathbf{r})\Phi(\mathbf{r})\text{sen}\theta d\theta d^3r \quad (2.36)$$

onde $G(\bar{\theta})$ pode ser calculado a partir do conhecimento da distribuição da densidade de partículas da região de colisão e dos ângulos de admissão do detector, conforme foi feito por Brinkman e Trajmar [63]. Ainda assim, na prática é demasiadamente complicado a determinação de valores absolutos, uma vez que é difícil determinar tanto a densidade do fluxo eletrônico quanto do fluxo molecular. Mesmo que a determinação destas grandezas seja bem sucedida, as condições experimentais mudam durante a realização da medida de um conjunto de seção de choque. Desta forma, para encontrar os valores absolutos de SCD é necessário aplicar procedimentos de normalização.

O processo de normalização [66] para obtenção de valores absolutos de SCD pode ser dividido em dois passos. O primeiro consiste em determinar a SCD elástica do alvo de interesse em função da energia de impacto dos elétrons E_0 e do ângulo de espalhamento θ através da técnica do fluxo relativo utilizando o hélio como gás padrão. O segundo passo envolve a obtenção de espectros de perda de energia de elétrons, incluindo as regiões de espalhamento elástico e inelástico de interesse, a adequação de acordo com a função resposta do analisador das intensidades relativas de espalhamento obtidas a partir do espectro, a separação das estruturas inelásticas do espectro e a normalização das intensidades destas estruturas com os valores das SCD elásticas. Este segundo passo referente à normalização das estruturas inelásticas será discutido no Capítulo 3.

2.2.2 Força de Oscilador e Espectroscopia Eletrônica

A força de oscilador óptico designada por $f(0)$ é a medida da intensidade absoluta de transições permitidas por dipolo em átomos ou moléculas e está relacionada com o coeficiente de absorção e a seção de choque de absorção ou emissão de radiação. A denominação de força de oscilador para essa grandeza é proveniente de uma ideia clássica do átomo na qual $f(0)$ foi definida como o número de elétrons em livre oscilação a uma específica frequência e foi relacionada com a intensidade de absorção a uma dada frequência. A força de oscilador total é, portanto, o número total de elétrons no átomo. Com o advento da teoria quântica, que fornece uma descrição do átomo envolvendo estados ligados discretos e contínuos (no caso da

ionização), observa-se que diversas transições entre estes estados podem ocorrer excedendo o número total dos elétrons atômicos. Entretanto, a terminologia de força de oscilador continua sendo atribuída à probabilidade de uma transição entre dois estados de energia. Assim para todos os n processos possíveis, a soma total da força de oscilador é tal que $\sum_n f_n(0)$ é igual ao número total de elétrons no alvo, sendo que essa soma é sobre todos os estados contínuos e discretos.

Força de oscilador óptico pode ser medida por absorção óptica e pelo método de tempo de vida [67]. Experimentos de perda de energia de elétrons podem simular experimentos de fotoabsorção de forma que os elétrons podem ser considerados “pseudo-fótons”. Uma característica de grande destaque nesta técnica é o fato deste espalhamento ser um fenômeno não-ressonante. Desta forma, com apenas um espectrômetro é possível realizar desde análises vibracionais até excitações de camada interna para estados discretos e para o contínuo. Esta abrangência não é encontrada em fontes de luz tradicionais, de modo que a única fonte que é capaz de trabalhar numa faixa tão ampla do espectro é o síncrotron. Entretanto, equipamentos capazes de produzir radiação síncrotron possuem custo e dimensões muito elevados. Assim a espectroscopia por impacto de elétrons apresenta-se como uma alternativa às fontes de radiação síncrotron e ainda é possível medir transições eletrônicas não observadas no estudo com fótons por serem proibidas pelas regras de seleção ópticas. Assim, a espectroscopia de elétrons em suas diversas formas¹ tem se apresentado como uma ferramenta espectroscópica importante para determinação de níveis de energia de ligação e de ionização de átomos e moléculas. Usando a aproximação de Born, Bethe [68] conduziu em seu trabalho teórico de 1930, estudos nos quais deduziu uma relação quantitativa entre o espalhamento de fótons e o espalhamento de partículas carregadas. Essa relação foi mais tarde discutida por Inokuti [69] em seu artigo de revisão. O primordial trabalho de Franck e Hertz [1] já mostrava a similaridade qualitativa entre impacto de elétrons e absorção de fótons. Como exemplo, é possível destacar que os processos de excitação, ionização e dissociação molecular podem todos ser induzidos por bombardeamento de elétrons em moléculas. Uma das primeiras evidências quantitativas demonstrando essa relação é proveniente das medidas de seção de choque total realizadas por Miller e Platzmann [70]. Entretanto, foram os estudos sobre seção de choque diferencial realizados por Lassetre e seus colaboradores [71,72] que representam um marco no desenvolvimento da espectroscopia por impacto de elétrons quantitativa moderna.

¹ Espectroscopia por perda de energia de elétrons, fotoelétrons (PES), Auger, Penning, entre outros.

O fato de que elétrons excitam transições ópticamente permitidas, pode ser qualitativamente entendido considerando-os como “pseudo-fótons”, conforme já mencionado. A Figura 2.2 mostra os principais parâmetros envolvidos quando elétrons interagem com um alvo molecular através de uma colisão caracterizada por um alto parâmetro de impacto e consequente baixo ângulo de espalhamento.

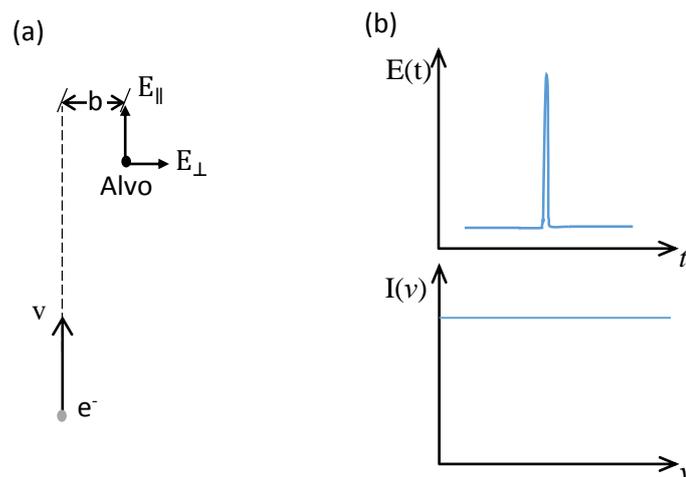


Figura 2.2 - Campo elétrico $E(t)$, e o correspondente espectro de frequência, $I(\nu)$, associado com a colisão de um elétron e um alvo molecular. (a) Parâmetros da colisão: v a velocidade do elétron e b o parâmetro de impacto. (b) caso idealizado para um elétron muito rápido.

A medida que os elétrons atingem a vizinhança do alvo, a molécula sofre influência de um campo elétrico estreito e pulsado que possui uma componente perpendicular de intensidade relevante. Idealmente, no limite em que o campo elétrico E se assemelha a uma função δ , pode-se descrever esta fonte como uma fonte espectroscópica perfeita de “luz” consistindo de um espectro contínuo contendo todas as frequências com intensidades iguais. Na prática, o pulso possui uma pequena, porém finita largura, e há uma queda na intensidade destes “pseudo-fótons” para altos valores de frequência. Desta forma, há de se salientar que esta abordagem não apresenta os elétrons como substitutos de fótons, em vez disso, o que acontece é que apenas em condições apropriadas a seção de choque diferencial por impacto de elétrons é relacionada à seção de choque diferencial ótica através de fatores cinemáticos específicos [69,73]. Entretanto, uma faixa espectral suficientemente larga pode ser obtida em laboratório, e o limite de transferência efetiva de energia em experimentos de espalhamento de elétrons é frequentemente determinado por outras grandezas.

Para uma molécula AB, é possível comparar os processos de fotoabsorção e excitação por impacto de elétrons da seguinte maneira:



onde E é a energia do estado quântico AB^* e E_0 é a energia de impacto do elétron. Destas expressões fica evidente que o fóton ressonante de energia E na fotoabsorção é análogo à perda de energia do elétron incidente quando este é espalhado pelo alvo molecular no processo de impacto.

O processo de impacto de elétrons não é ressonante e importantes consequências advêm disto. Um elétron com energia E_0 oferece ao alvo um “contínuo” de pseudo-fótons assim como uma “luz branca”, que são absorvidos com uma probabilidade dependente de suas frequências e podem ser quantitativamente relacionados com a força de oscilador óptico através da relação de Bethe-Born. Sob apropriadas condições experimentais, é possível realizar medidas *quantitativas* equivalentes à fotoabsorção utilizando técnicas de impacto de elétrons e espectroscopia de perda de energia de elétrons. Inokuti [69] discutiu em seu trabalho que o uso de impacto de elétrons de maneira alternativa ao uso do impacto de fótons pode fornecer algumas vantagens adicionais devida à natureza não ressonante da excitação por impacto de elétrons. Essas propriedades eliminam efeitos de saturação de linha que ocorrem quando a largura da linha natural é menor do que a largura de banda experimental do fóton.

Uma vez que a ionização é apenas um caso especial de excitação, é possível simular o processo de fotoionização usando elétrons rápidos.



onde e_{ej} é o elétron ejetado a partir do alvo molecular AB durante a ionização e e_{es} é o elétron incidente que foi espalhado, da mesma forma, E é a energia do fóton no processo de fotoionização análoga à perda de energia do elétron incidente na ionização por impacto de elétrons. Entretanto, como neste caso há dois elétrons envolvidos na ionização por impacto de elétrons, é necessário usar uma correlação temporal utilizando técnicas de coincidência para simular os experimentos de fotoionização.

Tabela 2.4 - Experimentos de Simulação de fótons

Experimentos com fótons	Equivalente com impacto de elétrons
Fotoabsorção	Espectroscopia de perda de energia de elétrons
Fotoionização espectrometria de massa	Coincidência elétron-íon
Fotoionização total	Perda de energia de elétrons: todos elétrons ejetados, coincidência (e,2e)
Espectroscopia de fotoelétrons	Perda de energia de elétrons: elétrons ejetados selecionados, coincidência (e,2e)
Fotofluorescência de estados iônicos	Perda de energia de elétrons: coincidência tripla de elétron- íon-fóton.

Em experimentos envolvendo o espalhamento de luz, a absorção da radiação é descrita pela lei de Lambert- Beer [74]:

$$I(E) = I_0(E)e^{-\sigma_t(E)nL} \quad (2.41)$$

onde $I_0(E)$ é a medida da intensidade de um feixe de radiação eletromagnética de energia E incidente numa célula gasosa de comprimento L contendo n moléculas por unidade de volume, $I(E)$ é a intensidade de radiação absorvida e $\sigma_t(E)$ é a seção de choque ótica para absorção e possui unidade de área. Uma expressão análoga para o espalhamento de elétrons pode ser concebida com a diferença de que neste caso o feixe de elétrons incidente com energia E_0 terá uma perda de energia E para a amostra. Em geral, a intensidade do feixe eletrônico espalhado inelasticamente irá ser dependente dos ângulos polares θ_e e φ_e medidos em relação ao eixo do feixe incidente. Assim, se o feixe incidente de elétrons possui uma intensidade inicial I_0 , o feixe espalhado inelasticamente deverá ter uma intensidade:

$$I_E(\theta_e, \varphi_e, E, E_0) = \int_{\Delta\Omega_d} I_0 n L \frac{d\sigma_{el}}{d\Omega} d\Omega \quad (2.42)$$

onde $\Delta\Omega_d$ é o ângulo sólido subtendido pelo detector na região de espalhamento e $\frac{d\sigma_{el}}{d\Omega}$ é a seção de choque diferencial de impacto de elétrons. As duas últimas expressões são idealizadas e correções são usualmente necessárias para efeitos dependentes da pressão. Essas correções são significantes em experimentos óticos próximos do UV desde que $\sigma_1 \ll \sigma_{el}$.

É necessário separar as contribuições para σ que advêm de quantidades puramente cinemáticas, tais como a energia de impacto do feixe de elétrons, das quantidades que dependem apenas das propriedades da molécula. Com esse objetivo, a força de oscilador (grandeza adimensional) é introduzida na espectroscopia de absorção óptica. Essa grandeza pode ser definida como [75]:

$$f_{0m}(0) = 2E \sum_{\alpha} A_{\beta} |\hat{e} \cdot \langle \psi_{m\alpha} | \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i | \psi_{0\beta} \rangle|^2 \quad (2.43)$$

na Equação, $\sum_{\alpha} A_{\beta}$ é uma soma sobre a média de todos os estados excitados degenerados $\psi_{m\alpha}$ e os estados degenerados iniciais $\psi_{0\beta}$, \hat{e} é um vetor unitário na direção do campo elétrico, e esta Equação está escrita em unidades atômicas. A soma dentro do *bracket* é sobre os N elétrons da molécula. É possível também derivar a força de oscilador generalizada que é uma grandeza análoga à força de oscilador ótico e é extremamente útil na teoria de espalhamento de elétrons. É uma função do momento \mathbf{K} transferido do elétron incidente para a molécula. A força de oscilador generalizada pode ser escrita na seguinte forma [69]:

$$f_{0m}(\mathbf{K}) = \frac{2E}{|\mathbf{K}|^2} \sum_{\alpha} A_{\beta} |\langle \psi_{m\alpha} | \sum_{i=1}^N \mathbf{e}^{i\mathbf{K}r_i} | \psi_{0\beta} \rangle|^2 \quad (2.44)$$

As seções de choque $\sigma_t(E)$ e $\frac{d\sigma_{el}}{d\Omega}$ são relacionadas [69,74] às forças de osciladores através das equações:

$$\sigma_t(E) = \frac{\pi}{c^2} \cdot f(0) \quad (2.45)$$

e

$$\sigma_{el} = \frac{2}{E} \cdot \left| \frac{\mathbf{k}_f}{\mathbf{k}_i} \right| \cdot \frac{|f(\mathbf{K})|}{|\mathbf{K}|^2} \quad (2.46)$$

onde \mathbf{k}_i e \mathbf{k}_f são respectivamente o momento de incidência e de espalhamento do elétron. Da Equação (2.44) temos que:

$$\lim_{|\mathbf{K}| \rightarrow 0} f_{0m}(\mathbf{K}) = 2E \sum_{\alpha} A_{\beta} |\hat{\mathbf{K}} \cdot \langle \psi_{m\alpha} | \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i | \psi_{0\beta} \rangle|^2 \quad (2.47)$$

onde $\hat{\mathbf{K}}$ é o vetor unitário na direção \mathbf{K} . Comparando as equações (2.47) e (2.43) é possível observar que elas são numericamente idênticas, e então no limite de experimentos de baixa transferência de momento é possível trocar o vetor campo elétrico unitário pelo vetor unitário $\hat{\mathbf{K}}$. É devido à essa analogia entre o espalhamento de elétrons e o espectro de absorção óptica que se torna possível realizar a correspondência entre os experimentos da Tabela 2.4.

Se a energia transferida E é suficientemente grande, o processo que ocorre é o de ionização e a força de oscilador e a seção de choque tornam-se funções contínuas de E . Assim, as relações (2.45) e (2.46) podem ser reescritas como:

$$\sigma_t(E) = \frac{\pi}{c^2} \cdot \frac{df(0)}{dE} \quad (2.48)$$

$$\sigma_{el} = \frac{2}{E} \cdot \frac{|\mathbf{k}_f|}{|\mathbf{k}_i|} \cdot \frac{1}{|\mathbf{K}|^2} \cdot \frac{df(\mathbf{K})}{dE} \quad (2.49)$$

Apesar da força de oscilador ser uma grandeza adimensional, suas derivadas em relação à E não são, e as unidades tornam-se um problema significativo na absorção contínua. Em unidades do sistema CGS (eletrostática), a Equação (2.48) fica:

$$\frac{df(0)}{dE} = \frac{mc}{h\pi e^2} \sigma_t(E) \quad (2.50)$$

onde $\sigma_t(E)$ é expressada em centímetros quadrados e E em ergs.

A seção de choque $\sigma_t(E)$ pode também ser expressada em unidades de megabarns (1Mbarn = 10^{-18} cm²). Desta forma (2.50) fica, quando E está expresso em elétron-volts:

$$\sigma_t(E) = 109,75 \frac{df(0)}{dE} \quad (2.51)$$

Essas expressões devem ser usadas apenas para a excitação de estados no contínuo e a comparação entre o espalhamento de elétrons e a absorção óptica para transições discretas só é possível se a resolução de ambos os experimentos é conhecida. O problema com as equações (2.48) e (2.49) é que as definições das duas seções de choque mudam abruptamente ao passar pelo limiar de ionização. Uma discussão completa deste ponto pode ser encontrada em Fano e Cooper [76] e é possível a partir deste trabalho, definir as seções de choque diferenciais como:

$$\frac{d\sigma_t(E)}{dE} = \frac{\pi}{c^2} \cdot \frac{df(0)}{dE} \quad (2.52)$$

$$\frac{d\sigma_{el}}{d\Omega} = \frac{2}{E} \cdot \frac{|\mathbf{k}_f|}{|\mathbf{k}_i|} \cdot \frac{1}{|\mathbf{K}|^2} \cdot \frac{df(\mathbf{K})}{dE}. \quad (2.53)$$

A seção de choque definida na Equação (2.53) pode ser relacionada com a intensidade do feixe espalhado observada, através da expressão:

$$\int_E^{E+\Delta E} \frac{dI_e(\theta_e, \varphi_e, E, E_0)dE}{dE} = \int_E^{E+\Delta E} \int_{\Delta\Omega_d} I_0 nL \frac{d^3\sigma_{el}(\theta_e, \varphi_e, E, E_0)}{dEd\Omega} dEd\Omega. \quad (2.54)$$

Uma expressão análoga pode ser obtida para a absorção óptica quando o expoente em (2.41) é suficientemente pequeno. Substituindo a Equação (2.53) na Equação (2.54) é possível obter a força de oscilador generalizada dentro de uma região de largura ΔE .

A energia transferida pelo fóton ou pelo elétron para a molécula pode ser utilizada pelo alvo em diferentes canais possíveis. Se a energia é menor que o potencial de ionização, os canais mais comuns são a reemissão de radiação, a excitação ou a dissociação em fragmentos neutros ou carregados. Se a energia for maior do que o limiar de ionização, os processos supracitados ainda podem ocorrer, mas além deles há a possibilidade de dois tipos de ionização, a ionização molecular e a ionização dissociativa. Em processos de transferência de energia acima do limiar de ionização, é muito comum que os diferentes processos de ionização ocorram com probabilidades dependentes da energia de incidência E . A medida da força de oscilador óptico para a absorção é, portanto, uma soma sobre uma grande variedade de processos diferentes. Assim, denotando essa força de oscilador óptico total por $df(0)/dE$, podemos escrever para $E > I$ (Potencial de Ionização), a seguinte expressão:

$$\frac{df(0)}{dE} = \sum_i \frac{df^i(0)}{dE} + \sum_n \frac{df^n(0)}{dE} \quad (2.55)$$

onde é possível observar que a força de oscilador óptico foi separada em dois tipos de contribuições, os processos envolvendo ionização (i) e os processos envolvendo espécies neutras (n).

Aproximação de Born

Para o tratamento da aproximação de Born, é necessário considerar um feixe incidente colimado de elétrons ao longo da direção do eixo +z. A função de onda de uma onda plana que se desloca na direção $-\hat{\mathbf{z}}$ tem a forma exponencial $e^{i|\mathbf{k}_i|z}$ e a corrente é dada por [77]:

$$\mathbf{j}_i(\mathbf{r}) = \text{Re} \left(\psi^* \frac{\nabla}{i} \psi \right) = |\mathbf{k}_i| \hat{\mathbf{z}} \quad (2.56)$$

onde $\hat{\mathbf{z}}$ é um vetor unitário na direção +z. Essa Equação corresponde a uma corrente de um elétron por segundo com momento \mathbf{k}_i . Se o elétron for espalhado inelasticamente, a função de onda que surgirá a partir deste processo será uma onda esférica, emergindo a partir do centro de espalhamento. Tal função poderá ser representada por uma função que se comporta de maneira assintótica para grandes valores de \mathbf{r} conforme a seguinte expressão:

$$\psi_f = \frac{e^{i|\mathbf{k}_f|r}}{r} \cdot \mathcal{F}(\theta, \varphi) \quad (2.57)$$

onde $\mathcal{F}(\theta, \varphi)$ é uma função angular. A corrente espalhada pode ser calculada utilizando a Equação (2.56) o que dá:

$$\mathbf{j}_e(\mathbf{r})dA = |\mathbf{k}_f| \cdot \hat{\mathbf{r}} \cdot \left| \frac{\mathcal{F}(\theta, \varphi)}{r^2} \right|^2 dA \quad (2.58)$$

onde dA é a área do detector.

A seção de choque $\frac{d\sigma_{el}}{d\Omega}$ é medida usando os detectores e uma vez que é proporcional ao ângulo sólido subtendido pelo detector e proporcional a corrente incidente, é possível reescrever a Equação (2.58) da seguinte maneira:

$$\mathbf{j}_e(\mathbf{r})dA = \mathbf{j}_i(\mathbf{r}) \cdot \frac{d\sigma_{el}}{d\Omega} \cdot \frac{dA}{r^2} \quad (2.59)$$

onde $\frac{d\sigma_{el}}{d\Omega}$ é introduzida como uma constante de proporcionalidade. Dividindo o módulo da Equação (2.59) pelo módulo da Equação (2.58) temos:

$$\frac{d\sigma_{el}}{d\Omega} = \frac{|\mathbf{k}_f| \cdot |\mathcal{F}(\theta, \varphi)|^2}{|\mathbf{j}_i(\mathbf{r})|} \quad (2.60)$$

usando a Equação (2.56) temos que:

$$\frac{d\sigma_{el}}{d\Omega} = \frac{|\mathbf{k}_f|}{|\mathbf{k}_i|} |\mathcal{F}(\theta, \varphi)|^2. \quad (2.61)$$

Assim, para calcular a seção de choque, é necessário calcular a parte assintótica da função de onda do elétron espalhado. Isto pode ser resolvido utilizando a teoria de perturbação de primeira ordem, considerando que a escala de tempo na qual a perturbação da molécula pelo impacto do elétron ocorre é pequena quando comparada à escala de tempo para o movimento eletrônico, de maneira que é possível escrever [77]:

$$\mathcal{F}(\theta, \varphi) = \frac{-1}{2\pi} \int e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \langle \psi_m | V | \psi_0 \rangle d\mathbf{r} \quad (2.62)$$

onde o potencial de perturbação V é dado por:

$$V = \frac{-\sum_{p=1}^M Z_p}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_p|} + \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)} \right) \quad (2.63)$$

em unidades atômicas, \mathbf{R}_p são as coordenadas nucleares, e \mathbf{r}_i são as coordenadas dos elétrons. Além disso, outras observações sobre a Equação (2.62) podem ser feitas utilizando a teoria de perturbação de primeira ordem. A Equação (2.62) foi obtida considerando a massa nuclear infinita. Essa afirmação é bastante razoável para o espalhamento de elétrons, porém para espalhamento de prótons e átomos é necessário realizar uma transformação de coordenadas [77]. Todos os efeitos relativísticos foram ignorados uma vez que correções para

energia de impacto menor do que 10 keV são muito pequenas, porém acima desse valor efeitos relativísticos devem ser considerados. Correções de primeira ordem foram feitas por Inokuti [69]. Além dessas considerações, todos os efeitos de troca foram negligenciados. Para elétrons incidentes que induzem transições discretas, essa aproximação é bastante razoável, porém para processos de ionização, e particularmente se as energias dos dois elétrons emergentes são próximas, tais efeitos são de grande importância.

Para obter uma expressão para a força de oscilador é necessário realizar uma análise da Equação (2.62). Assumindo que a parte eletrônica das funções de onda ψ_m e ψ_0 são ortogonais, a integração sobre a parte de atração nuclear de V (Equação 2.63) deverá anular-se. A parte de repulsão eletrônica deverá ser simplificada pela troca de ordem de integração na Equação (2.62) considerando a primeiro a integração sobre \mathbf{r} . Desta forma encontramos:

$$\begin{aligned} \sum_i \int e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \int \dots \int \psi_m^* \left(\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|} \right) \psi_0 d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{R}_M d\mathbf{r} = \\ \sum_i \int \dots \int \psi_m^* \left(\int \frac{e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|} d\mathbf{r} \right) \psi_0 d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{R}_M d\mathbf{r} . \end{aligned} \quad (2.64)$$

A integral dentro dos parênteses possui o conhecido valor [77]:

$$\int \frac{e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|} d\mathbf{r} = \left(\frac{4\pi}{|\mathbf{K}|^2} \right) e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}_i} \quad (2.65)$$

desta forma, a Equação (2.62) torna-se:

$$\mathcal{F}(\theta, \varphi) = \left(-\frac{2}{|\mathbf{K}|^2} \right) \sum_i \langle \psi_m | e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}_i} | \psi_0 \rangle \quad (2.66)$$

considerando a definição de força de oscilador generalizado da Equação (2.44) e usando a Equação (2.61), encontramos:

$$\frac{d\sigma_{el}}{d\Omega} = \frac{2}{E} \cdot \frac{|\mathbf{k}_f|}{|\mathbf{k}_i|} \cdot \frac{1}{|\mathbf{K}|^2} \cdot f_{0m}(\mathbf{K}) \quad (2.67)$$

obtida através da soma da média da Equação (2.66).

A força de oscilador generalizada definida pela Equação (2.44) apresenta várias propriedades que foram listadas por Inokuti [69], onde é possível destacar propriedades de particular importância como as regras de soma. Para uma transição de $0 \rightarrow m$, onde E_m é a respectiva perda de energia para este processo, temos que as regras de soma se tornam:

$$\left(\sum_m + \int_m \right) f_{0m}(\mathbf{K}) = N \quad (2.68)$$

onde N é o número total de elétrons no sistema molecular. A Equação (2.68) é análoga à regra de soma para a força de oscilador ótico para transições discretas e contínuas.

A força de oscilador ótico satisfaz algumas importantes regras de soma, que são bem conhecidas como *as regras de soma de Thomas – Reiche – Kuhn* [69]. Estas regras asseguram que para um dado elétron em um átomo ou molécula, a soma da força de oscilador ótico de todas as transições para todos estados, sejam eles discretos ou contínuos, ocupados ou não ocupados, deve ser igual a unidade. Logo a força de oscilador *total* para a excitação eletrônica de um átomo ou molécula é igual ao número N de elétrons no átomo ou molécula:

$$\sum_m f_{0m}(0) + \int_{PI}^{\infty} \frac{df_{0m}(0)}{dE} dE = N \quad (2.69)$$

o primeiro termo na Equação acima representa as intensidades das ressonâncias discretas abaixo do potencial de ionização (I), i.e., a banda de absorção, que surge a partir das várias camadas eletrônicas do átomo ou molécula, enquanto o segundo termo é a intensidade acima de I . Conseqüentemente, ao analisar-se um gráfico de $df(E)/dE$ em função da energia E , incluindo a parte discreta do espectro, a área sobre a curva é proporcional ao número de elétrons no sistema atômico ou molecular. É importante destacar que as regras de soma podem ser usadas, pelo menos para moléculas mais simples, para colocar o espectro de fotoabsorção medido em escala absoluta.

Se $|\mathbf{K}|$ é pequeno, o termo exponencial na Equação (2.44) pode ser expandido e então é possível obter uma série na forma [71,78]:

$$f_{0m}(\mathbf{K}) = 2E [\varepsilon_1^2 + (\varepsilon_2^2 - 2\varepsilon_1\varepsilon_3)|\mathbf{K}|^2 + (\varepsilon_3^2 - 2\varepsilon_2\varepsilon_4 + 2\varepsilon_1\varepsilon_5)|\mathbf{K}|^4 + \dots +] \quad (2.70)$$

$$f_{0m}(\mathbf{K}) = f_{0m}(0) + |\mathbf{K}|^2 f_{0m}^{(1)}(0) + |\mathbf{K}|^4 f_{0m}^{(2)}(0) + \dots + \quad (2.71)$$

onde

$$\varepsilon_n = \frac{1}{n!} \sum_i \langle \psi_m | (\hat{\mathbf{K}} \cdot \mathbf{r}_i) | \psi_0 \rangle \quad (2.72)$$

e $\hat{\mathbf{K}}$ é um vetor unitário. É importante ressaltar que o valor de $f_{0m}(\mathbf{K})$ quando $\mathbf{K} \rightarrow 0$ é de fato a força de oscilador ótico. Além disso, em consequência das regras de soma (2.68) e (2.69), temos que:

$$\left(\sum_m + \int_m \right) f_{0m}^{(1)}(0) = 0 \quad (2.73)$$

A quantidade \mathbf{K} , o momento transferido para a molécula, é uma quantidade fundamental na teoria de espalhamento de elétrons. Ela pode ser obtida a partir de considerações puramente cinemáticas. Sendo \mathbf{k}_i e \mathbf{k}_f são respectivamente, os momentos inicial e final do elétron espalhado, da conservação de momento temos que:

$$\mathbf{K} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f \quad (2.74)$$

$$|\mathbf{K}|^2 = |\mathbf{k}_i|^2 + |\mathbf{k}_f|^2 - 2|\mathbf{k}_i||\mathbf{k}_f|\cos\theta \quad (2.75)$$

onde θ é o ângulo de espalhamento.

A Equação (2.67) pode ser reescrita na forma:

$$f_{0m}(\mathbf{K}) = \frac{E}{2} \cdot \frac{|\mathbf{k}_i|}{|\mathbf{k}_f|} \cdot |\mathbf{K}|^2 \cdot \frac{d\sigma_{el}}{d\Omega} \quad (2.76)$$

onde $\frac{d\sigma_{el}}{d\Omega}$ representa a seção de choque de espalhamento de elétrons para interações inelásticas. Assim na primeira aproximação de Born, a força de oscilador generalizada está diretamente associada à seção de choque diferencial inelástica para excitação de um átomo ou molécula. Analisando a Equação (2.76), um estudo das propriedades analíticas da força de oscilador generalizado para transições óticamente permitidas pode ser realizado [79,80]. Desta

forma a Equação (2.76) ao ser expandida em uma série de potências, fornece algumas possibilidades de interpretação.

$$f_{0m}(\mathbf{K}) = \sum_{\nu=0}^{\infty} g_{\nu} |\mathbf{K}|^{2\nu}. \quad (2.77)$$

Os primeiros termos desta série podem fornecer uma boa representação para pequenos valores de $|\mathbf{K}|$, porém para valores mais elevados não apresenta a mesma condição. Desta forma, Lassette [80] realizou um estudo sobre a natureza da função $f_{0m}(\mathbf{K})$ para valores complexos de $|\mathbf{K}|$, para a excitação para estados ligados e obteve importantes conclusões tais como que para valores finitos de $|\mathbf{K}|$, a função $f_{0m}(\mathbf{K})$ possui singularidades apenas para $|\mathbf{K}| = \pm i\alpha$ onde $\alpha = \alpha_i + \alpha_f$ com :

$$\alpha_i = \left(-\frac{E_i}{R}\right)^{1/2} = \left(\frac{I}{R}\right)^{1/2} ; \quad \alpha_f = \left(-\frac{E_f}{R}\right)^{1/2} = \left[\frac{(I-E)}{R}\right]^{1/2} \quad (2.78)$$

onde I é a energia de ionização e E é a energia de excitação e R é a energia de Rydberg (=13,6eV). Para obter este resultado, deve-se assumir que elétrons em diferentes camadas de um átomo ou molécula são distinguíveis de forma que em um processo de excitação é possível conhecer orbital final e o orbital inicial do elétron que está sendo excitado. As energias E_i e E_f podem ser considerados os autovalores de energia para os estados inicial e final deste elétron, respectivamente. Para estados final e inicial ligados, E_i e E_f são negativos e α , α_i e α_f são reais e positivos. Com base nestas afirmações, Lassette [80] introduziu uma representação em série de potências para $f_{0m}(\mathbf{K})$ que possui termos do tipo $x/(1+x)$ com $x = |\mathbf{K}|^2/\alpha^2$, tal que $f_{0m}(\mathbf{K})$ tenha singularidades para $|\mathbf{K}| = \pm i\alpha$ ($x = -1$). A série de potências de Lassette converge para todos os valores fisicamente acessíveis de $|\mathbf{K}|$, de forma que essa série pode ser usada para calcular a seção de choque de excitação. Lassette aplicou seu método para encontrar uma representação analítica de $f_{0m}(\mathbf{K})$ e para calcular a seção de choque para a transição $1^1S \rightarrow 2^1S$ no hélio. Desta forma, uma fórmula analítica foi proposta [81] e utilizada [82] para descrever o comportamento da força de oscilador generalizada:

$$f_{0m}(x) = \frac{1}{(1+x)^6} \left[\sum_{m=0}^{\infty} \frac{c_m x^m}{(1+x)^m} \right]. \quad (2.79)$$

Na Equação (2.79), x é tal como definido anteriormente. O melhor modelo para quando se queira aplicar os dados experimentais de força de oscilador que são obtidos através dos dados de seção de choque diferencial via Equação (2.76), é obtido através do ajuste dos parâmetros α e c_m utilizando a técnica dos mínimos quadrados para o ajuste.

Para verificar o quão preciso é o ajuste feito destes parâmetros, é necessário realizar uma análise sobre a força de oscilador ótico para a transição de interesse, observando como a força de oscilador generalizada torna-se a força de oscilador ótico no limite em que $|\mathbf{K}|^2 \rightarrow 0$.

$$\lim_{|\mathbf{K}|^2 \rightarrow 0} f_{0m}(\mathbf{K}) = f_{0m}(0). \quad (2.80)$$

Assim, a Equação (2.79) torna-se de particular importância uma vez que foi utilizada para obter força de oscilador ótico para diversos alvos [11,39,83,84] através do ajuste de uma curva aos dados experimentais e tomando o limite proposto da Equação (2.80). Estes dados de FOO mostraram-se consistentes com valores obtidos pelo método de fotoabsorção demonstrando ser esse um método eficaz.

2.2.3 Espectroscopia e Regras de Seleção Óptica

O momento de dipolo de um conjunto de cargas pontuais é definido classicamente como:

$$\boldsymbol{\mu} = \sum_i q_i \mathbf{r}_i \quad (2.81)$$

onde \mathbf{r}_i é o raio vetor posição da carga q_i . Se um campo elétrico externo $\mathbf{E} = \mathcal{E}_z \mathbf{k}$ é aplicado, a carga q_i irá sofrer uma força $\mathbf{F} = q_i \mathbf{E}$. Como o potencial V de uma única carga satisfaz $dV/dz = -F_z = -q\mathcal{E}_z$ e $V = -q\mathcal{E}_z$, para um sistema de várias cargas num campo de direção arbitrária, é possível escrever:

$$V = -\mathbf{E} \cdot \boldsymbol{\mu}. \quad (2.82)$$

Para encontrar a expressão quântica do momento de dipolo molecular, pode-se considerar o potencial acima como uma perturbação na molécula. Assim, o operador perturbação é definido como $\hat{H}' = -\mathbf{E} \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}}$, onde $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ é o operador momento de dipolo elétrico, que pode ser estendido para os elétrons e os núcleos da molécula:

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = \sum_i (-e) \mathbf{r}_i + \sum_n Z_n e \mathbf{r}_n. \quad (2.83)$$

Desta forma, quando o sistema está submetido à perturbação, a correção de primeira ordem da energia $\langle \psi^{(0)} | \hat{H}' | \psi^{(0)} \rangle$ fica:

$$E^{(1)} = -\mathbf{E} \cdot \langle \psi_{el} | \hat{\boldsymbol{\mu}} | \psi_{el} \rangle \quad (2.84)$$

onde ψ_{el} é a função de onda eletrônica na ausência do campo. Assim, o momento de dipolo quântico $\boldsymbol{\mu}$ da molécula é:

$$\boldsymbol{\mu} = \langle \psi_{el} | \hat{\boldsymbol{\mu}} | \psi_{el} \rangle. \quad (2.85)$$

Uma vez que ψ_{el} e $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ dependem da configuração nuclear, o momento de dipolo $\boldsymbol{\mu}$ é uma função desta configuração nuclear e pode ser chamada de *função momento de dipolo*.

Para uma onda eletromagnética se propagando na direção z e polarizada no plano xz , os campos elétrico e magnético, \mathbf{E} e \mathbf{B} são:

$$\mathbf{E} = \mathcal{E}_x(t) \mathbf{i} = \mathcal{E}_{0x} \cos\left(2\pi\nu t - \frac{2\pi z}{\lambda}\right) \mathbf{i} \quad (2.86 - a)$$

$$\mathbf{B} = B_y(t) \mathbf{j} = B_{0y} \cos\left(2\pi\nu t - \frac{2\pi z}{\lambda}\right) \mathbf{j} \quad (2.86 - b)$$

onde \mathcal{E}_{0x} e B_{0y} são as magnitudes de \mathbf{E} e \mathbf{B} , λ é o comprimento de onda, ν é a frequência tal que $\lambda\nu = c$, onde c é a velocidade da luz.

O tratamento mais completo para a interação da radiação com a matéria deve ser conduzido tratando tanto a radiação quanto o átomo ou a molécula quanticamente. O tratamento que será feito aqui será semi-clássico uma vez que o átomo será tratado quanticamente, mas a radiação será apresentada como uma onda clássica. Entretanto, como não será discutida a emissão espontânea, o tratamento semi-clássico será suficiente.

A energia potencial de interação entre o sistema de partículas carregadas e o campo elétrico pode ser dada pela Equação (2.82) e pode-se determinar a parte de perturbação do Hamiltoniano como:

$$\hat{H}'(t) = -\varepsilon_{0x} \sum_i q_i x_i \cos\left(2\pi\nu t - \frac{2\pi z}{\lambda}\right). \quad (2.87)$$

Se λ puder ser considerado muito maior que o tamanho da molécula e os elétrons de interesse são limitados a se moverem apenas na molécula, a variação espacial da radiação do campo elétrico é negligenciável e é possível reescrever a Equação (2.87) como:

$$\hat{H}'(t) = -\varepsilon_{0x} \cos\omega t \sum_i q_i x_i \quad (2.88)$$

onde $\omega = 2\pi\nu$. A soma na Equação acima é o operador para componente x do momento de dipolo do sistema, Equação (2.81) e, portanto, é possível reescrever a Equação (2.88) como:

$$\hat{H}'(t) = -\hat{\mu}_x \varepsilon_{0x} \frac{1}{2} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}). \quad (2.89)$$

Usando a teoria da perturbação dependente do tempo [85], tomando uma perturbação $\hat{H}'(t)$ atuando a partir do instante de tempo $t = 0$ até $t = t_1$, temos que a função de estado do sistema em um instante de tempo t pode ser escrita como:

$$\psi(\alpha, t) = \sum_j c_j(t_1) e^{-\frac{iE_j^{(0)}t}{\hbar}} \psi_j^{(0)}(\alpha), \quad t \geq t_1 \quad (2.90)$$

onde $E_j^{(0)}$ e $\psi_j^{(0)}(\alpha)$ são a energia e a função de onda de estados estacionários não perturbados e α representa as $3n$ coordenadas espaciais e as n coordenadas de spin do sistema de n partículas. Os coeficientes da expansão $c_j(t)$ podem ser determinados por:

$$c_j(t_1) = c_k(0) - \frac{i}{\hbar} \int_0^{t_1} e^{i\omega_{jk}t} \langle \psi_j^{(0)} | \hat{H}'(t) | \psi_k^{(0)} \rangle dt \quad (2.91)$$

$$c_k(0) = \delta_{jk} \quad ; \quad \omega_{jk} = \frac{E_j^{(0)} - E_k^{(0)}}{\hbar} \quad (2.92)$$

assim a perturbação induz uma transição a partir do estado k para o estado j sendo que a probabilidade desta transição ocorrer é $|c_j(t_1)|^2$.

Se utilizarmos o Hamiltoniano (2.89), temos:

$$\begin{aligned} c_j(t_1) &= \delta_{jk} + \frac{i\mathcal{E}_{0x}}{2\hbar} \langle \psi_j^{(0)} | \hat{\mu}_x | \psi_k^{(0)} \rangle \int_0^{t_1} [e^{i(\omega_{jk}+\omega)t} + e^{i(\omega_{jk}-\omega)t}] dt = \\ &= \delta_{jk} + \frac{i\mathcal{E}_{0x}}{2\hbar} \langle \psi_j^{(0)} | \hat{\mu}_x | \psi_k^{(0)} \rangle \left[\frac{e^{i(\omega_{jk}+\omega)t_1} - 1}{\omega_{jk} + \omega} + \frac{e^{i(\omega_{jk}-\omega)t_1} - 1}{\omega_{jk} - \omega} \right]. \end{aligned} \quad (2.93)$$

Usando o fato de que $\omega = 2\pi\nu$ e a Equação (2.92), e considerando que uma transição do estado k para o estado j tenha intensidade razoável quando $\omega_{jk} = \omega$, temos que:

$$E_j^{(0)} - E_k^{(0)} = h\nu. \quad (2.94)$$

Sob essas condições a Equação (2.93) não diverge, uma vez que para $\omega_{jk} = \omega$ podemos aplicar o limite:

$$\lim_{a \rightarrow 0} \frac{e^{iat_1} - 1}{a} = it_1. \quad (2.95)$$

Assim conclui-se que uma luz de frequência ν produz uma transição do estado k para o j . Se for assumido que a energia necessária para a transição foi proveniente de um campo de radiação este fenômeno é chamado de *absorção de luz*.

Para uma radiação isotrópica, é necessário considerar contribuições envolvendo termos dos elementos de matriz de $\hat{\mu}_y$ e $\hat{\mu}_z$. Se u é a energia por unidade de volume por unidade de frequência da radiação incidente, a probabilidade de uma molécula no estado inicial k realizar uma transição para o estado j , depois de ser irradiada num instante t_1 é:

$$|c_j|^2 = \left(\frac{2\pi t_1}{3\hbar^2} \right) |\langle j | \hat{\boldsymbol{\mu}} | k \rangle|^2 u(\nu_{jk}), \quad (2.96)$$

$$\nu_{jk} = \frac{\omega_{jk}}{2\pi} = \frac{E_j^{(0)} - E_k^{(0)}}{h} \quad (2.97)$$

onde o operador momento de dipolo elétrico $\hat{\boldsymbol{\mu}} = \hat{\mu}_x \mathbf{i} + \hat{\mu}_y \mathbf{j} + \hat{\mu}_z \mathbf{k}$ e $\langle j | \hat{\boldsymbol{\mu}} | k \rangle$ é o momento de dipolo de transição. Quando $\langle j | \hat{\boldsymbol{\mu}} | k \rangle = 0$ a probabilidade de transição entre os estados k e j é nula e define-se a **transição proibida por dipolo elétrico**. Apesar da existência de outros tipos

de transição (quadrupolo elétrico, dipolo magnético, etc...) as transições por dipolo elétrico são as mais fortes na maioria das transições em espectroscopia molecular. As condições para que $\langle j|\hat{\mu}|k\rangle \neq 0$ dão origem às *regras de seleção*, que especificam as transições permitidas por dipolo elétrico.

Se considerarmos as regras de seleção por dipolo elétrico para o átomo de *hidrogênio* é necessário calcular:

$$\langle \psi_j^{(0)} | \hat{\mu} | \psi_k^{(0)} \rangle = -e \langle \psi_j^{(0)} | \mathbf{r} | \psi_k^{(0)} \rangle \quad (2.98)$$

onde $-e$ é a carga eletrônica e \mathbf{r} é o raio vetor do núcleo ao elétron. Assim, é necessário calcular a integral:

$$\int \gamma \psi_{n_j l_j m_j m_{s_j}}^* \psi_{n_k l_k m_k m_{s_k}} d\alpha \quad (2.99)$$

onde a integração sobre $\int d\alpha$ significa calcular a integral sobre todas as variáveis de espaço e de spin. O fator γ é uma constante desde que as variáveis de spin são consideradas. Se as funções de spin são ortogonais, a integral acima se anula sempre que $m_{s_j} \neq m_{s_k}$. Assim a primeira regra de seleção é:

$$\Delta m_s = 0. \quad (2.100)$$

A integral fica, em coordenadas esféricas, da seguinte forma:

$$\delta_{m_{s_j}, m_{s_k}} \int_0^\infty r R_{n_j l_j} R_{n_k l_k} r^2 dr \int_0^{2\pi} \int_0^\pi (Y_{l_j}^{m_j})^* Y_{l_k}^{m_k} \cos\theta d\theta d\varphi. \quad (2.101)$$

A integral em φ é:

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{-im_j\varphi} e^{im_k\varphi} d\varphi = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{i(m_k - m_j)\varphi} d\varphi \quad (2.102)$$

a integral irá se anular sempre que $m_j \neq m_k$. Assim a segunda regra de seleção fica:

$$\Delta m = 0 \quad \text{para luz polarizada em } z. \quad (2.103)$$

A integração em θ envolve as funções associadas de Legendre. Usando as propriedades dessas funções [86] e a ortogonalidade dessas funções, temos que:

$$\int_0^\pi [P_{l_j}^{|m|}(\cos\theta)]^* P_{l_k}^{|m|}(\cos\theta) \sin\theta d\theta = 0 \quad \text{se } l_j \neq l_k \quad (2.104)$$

de onde pode-se deduzir a regra de seleção:

$$\Delta l = \pm 1 \quad \text{para luz polarizada em } z. \quad (2.105)$$

Para luz polarizada em x ou y, um tratamento similar fornece [86]:

$$\Delta l = \pm 1 ; \Delta m = \pm 1. \quad (2.106)$$

Combinando estes resultados, **as regras de seleção para as transições por dipolo elétrico** para uma radiação isotrópica são:

$$\Delta l = \pm 1 ; \Delta m = 0, \pm 1 ; \Delta m_s = 0. \quad (2.107)$$

Em condições onde o agente de excitação é um elétron e não mais a radiação, observa-se que no limite em que a transferência de momento para o alvo é significativamente baixa, condição que ocorre para baixos ângulos de espalhamento, as transições excitadas por impacto de elétrons também respeitam estas regras de seleção. Isto ocorre devido ao fato de que, nestas condições, o elétron incidente perturba pouco a nuvem eletrônica molecular dificultando efeitos de troca e transições proibidas por dipolo elétrico, de modo que os elétrons se comportam como pseudo-fótons, conforme mencionado no tópico anterior. Sob outras condições cinemáticas, como alta transferência de momento e alto ângulo de espalhamento, os elétrons incidentes podem excitar também transições proibidas por dipolo, como as de um estado singleto para um estado tripleto. Este tipo de transição será discutida com maiores detalhes no capítulo 4 onde serão abordados os resultados obtidos acerca desse tipo de excitação.

Para um sistema de muitos elétrons, considerando o acoplamento Russell-Saunders (considerando núcleos atômicos relativamente leves), de forma que um estado atômico possa

ser caracterizado pelos números quânticos L e S para o momento angular eletrônico orbital total e o momento angular de spin respectivamente, e pelos os números quânticos J e M_J para o momento angular eletrônico total, as regras de seleção de dipolo elétrico para L , J e M_J são [87]:

$$\Delta L = 0, \pm 1 ; \quad \Delta J = 0, \pm 1 ; \quad \Delta M_J = 0, \pm 1. \quad (2.108)$$

A transição em que ambos os estados possuem $J=0$ é uma exceção uma vez que é proibida. O princípio Franck-Condon que será discutido na sequência, também impõe restrições aos processos de excitações acessíveis em espectroscopia ótica.

2.2.4 Teorema de Koopmans

O Teorema de Koopmans [88] estabelece que o espectro eletrônico de um átomo ou molécula é uma representação direta do diagrama de energia orbital molecular, e dá não apenas as energias orbitais moleculares, mas também de forma indireta, a mudança da geometria molecular causada pela remoção de um elétron em cada orbital. O teorema de Koopmans estabelece que em camadas fechadas de sistemas moleculares na teoria de Hartree-Fock [58], a primeira energia de ionização de um sistema molecular é igual ao negativo da energia orbital do maior orbital molecular ocupado (*HOMO- highest occupied molecular orbital*). Assim, o teorema pode ser escrito na forma da relação entre a magnitude do potencial de ionização, I_j , e a energia do orbital molecular ε_j :

$$I_j = -\varepsilon_j. \quad (2.109)$$

As alterações na geometria molecular após a saída de um elétron de um orbital revelam o caráter dos orbitais, se eles são ligantes, antiligantes ou não-ligantes, assim como suas energias de ligação são localizadas nas moléculas. Ao se transferir energia para um átomo ou molécula através do choque de um elétron, se a energia for suficiente para ionizar elétrons da camada de valência, isto é, de orbitais que estão envolvidos em ligações químicas e são

caracterizados pelo maior número quântico principal dos orbitais atômicos ocupados, então a molécula ou o átomo poderá ionizar-se.

Em cada orbital j de um átomo ou molécula, os elétrons do alvo possuem uma energia de ligação característica que é a energia mínima necessária para ejetá-lo ao infinito. Parte da energia do elétron incidente é utilizada para superar esta energia de ligação I_j , e o restante deve aparecer como energia cinética do elétron ejetado e energia cinética do elétron espalhado. Os elétrons ejetados e espalhados são separados de acordo com suas energias cinéticas em um analisador de energias, são detectados e os dados obtidos são armazenados. Assim, o espectro eletrônico é um registro do número de elétrons detectados em cada energia, e um pico é encontrado no espectro a cada energia relacionada à energia de ligação através da energia cinética dos elétrons ejetados.

O teorema de Koopmans fornece resultados precisos no âmbito da teoria de Hartree-Fock desde que seja feita a aproximação de que os orbitais do íon são idênticos aos da molécula neutra. Energias de ionização calculadas desta forma concordam qualitativamente com os experimentos. Existe um teorema similar na teoria do funcional da densidade (*DFT-density functional theory*) relacionando a primeira energia de ionização e a afinidade eletrônica às energias do HOMO e do orbital molecular desocupado de mais baixa energia (*Lowest unoccupied molecular orbital-LUMO*). Porém, energias de ionização calculadas a partir de energias orbitais DFT são em geral menos precisas do que as obtidas a partir do teorema de Koopmans, com desvios relativamente altos dependendo da aproximação aplicada [89].

2.2.5 O Princípio Franck-Condon

O princípio de Franck-Condon [59] estabelece que quando uma transição eletrônica acontece, esse processo ocorre tão rapidamente ($\approx 10^{-8}$ s) em comparação ao movimento nuclear que é possível considerar que as posições dos núcleos permanecem inalteradas e a transição de um estado vibracional para outro só ocorre se os mesmos estiverem sobrepostos. O fato de que o comprimento de uma ligação na molécula pode estar dentro de uma faixa com uma probabilidade em cada ponto dada pelo quadrado da função de onda vibracional, é uma consequência da solução da equação de Schrodinger na aproximação de Born-Oppenheimer. Transições verticais podem ocorrer a partir de qualquer ponto nesta faixa, de acordo com a

posição instantânea dos núcleos no momento da ionização. Linhas verticais representam transições vibracionais.

Quase todas as moléculas estão em seu estado fundamental vibracional à temperatura ambiente e se elas não mudam o comprimento da ligação durante a ionização, a transição simples a partir deste estado fundamental da molécula para o estado fundamental do íon é a mais provável, e uma linha única aparece no espectro. A razão para este efeito é que a probabilidade de cada transição individual entre um nível vibracional na molécula e um nível vibracional no íon é proporcional à sobreposição entre as funções de onda dos estados final e inicial. Se não há alteração no comprimento da ligação na passagem da molécula para o íon, a integral de sobreposição entre o nível $v_m=0$ da molécula e $v_i=0$ do íon possui alto valor, mas todas as integrais de sobreposição entre $v_m=0$ da molécula e níveis vibracionais superiores do íon são pequenas, pois contribuições positivas e negativas cancelam-se. Quando uma mudança no comprimento da ligação ocorre, as maiores integrais de sobreposição são aquelas relacionadas com níveis vibracionais excitados do íon. Muitos níveis vibracionais do íon podem ser atingidos e uma série de linhas aparece no espectro.

Este tipo de transição obteve um tratamento de acordo com a mecânica quântica em 1928 por Condon [90]. A intensidade das transições vibracionais é dada por:

$$R_{ev} = \int \psi_{ev}^* \mu \psi_{ev}'' d\tau_{ev} \quad (2.110)$$

onde μ é o operador momento de dipolo e ψ_{ev}' e ψ_{ev}'' são as funções de onda vibracionais dos estados mais elevado e mais baixo, respectivamente. Se a aproximação Born – Oppenheimer for válida, as coordenadas eletrônicas e nucleares podem ser desacopladas e ψ_{ev} pode ser decomposta em fatores $\psi_e \psi_v$, então a Equação (2.110) fica:

$$R_{ev} = \int \int \psi_e^* \psi_v^* \mu \psi_e'' \psi_v'' d\tau_e dr. \quad (2.111)$$

Resolvendo a integral para as coordenadas dos elétrons:

$$R_{ev} = \int \psi_v^* R_e \psi_v'' dr \quad (2.112)$$

onde r é a distância internuclear e R_e é o momento de transição eletrônica dado por:

$$R_e = \int \psi_e^* \mu \psi_e'' d\tau_e. \quad (2.113)$$

A integral (2.54) pode ser resolvida com o uso da aproximação Born-Oppenheimer. Esta aproximação permite considerar que R_e é constante e independente de r , podendo então ser fatorado:

$$R_{ev} = R_e \int \psi_v^* \psi_v'' dr. \quad (2.114)$$

A quantidade $\int \psi_v^* \psi_v'' dr$ é chamada de integral de sobreposição cujo quadrado é conhecido como fator de Franck-Condon.

CAPÍTULO 3

ASPECTOS EXPERIMENTAIS

3.1 INTRODUÇÃO

O experimento de Franck e Hertz [1] foi o precursor de uma técnica experimental altamente precisa para analisar os estados quantizados dos átomos e moléculas, tanto em gases como em sólidos: a Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons. Nesta técnica, um feixe colimado de elétrons de energia cinética dentro de um intervalo estreito conhecido e pré-determinado, colide com os átomos ou moléculas de uma amostra, resultando na transferência de energia. O conseqüente ganho de energia por parte de uma amostra molecular faz com que o alvo sofra algum tipo de perturbação (vibração, excitações vibrônicas, captura eletrônica, etc.). Assim, elétrons com uma energia de incidência bem definida E_0 são espalhados por uma molécula AB, emergindo da região de colisão numa direção determinada por um ângulo θ em relação à direção de incidência.

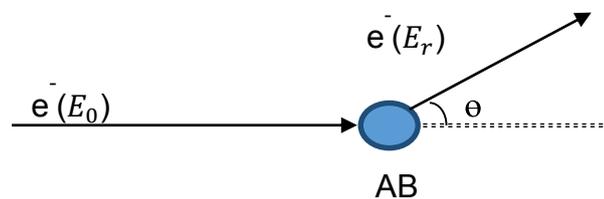


Figura 3.1 - Perda de energia de elétrons

Elétrons com a energia residual E_r são então detectados por um analisador de energia de elétrons. Desta forma é possível definir a perda de energia E_p como:

$$E_p = E_0 - E_r. \quad (3.1)$$

Portanto, ao se determinar todos os valores da energia transferida (E_p) pelos elétrons, ficam determinadas conseqüentemente as energias de excitação da amostra.

A energia dos elétrons espalhados pelo alvo é analisada e a quantidade de elétrons espalhados para cada valor de perda de energia é registrada. São realizadas repetidas varreduras

sobre todos os valores na faixa de perda de energia escolhida para a análise, de forma que um espectro para cada ângulo de espalhamento θ é obtido.

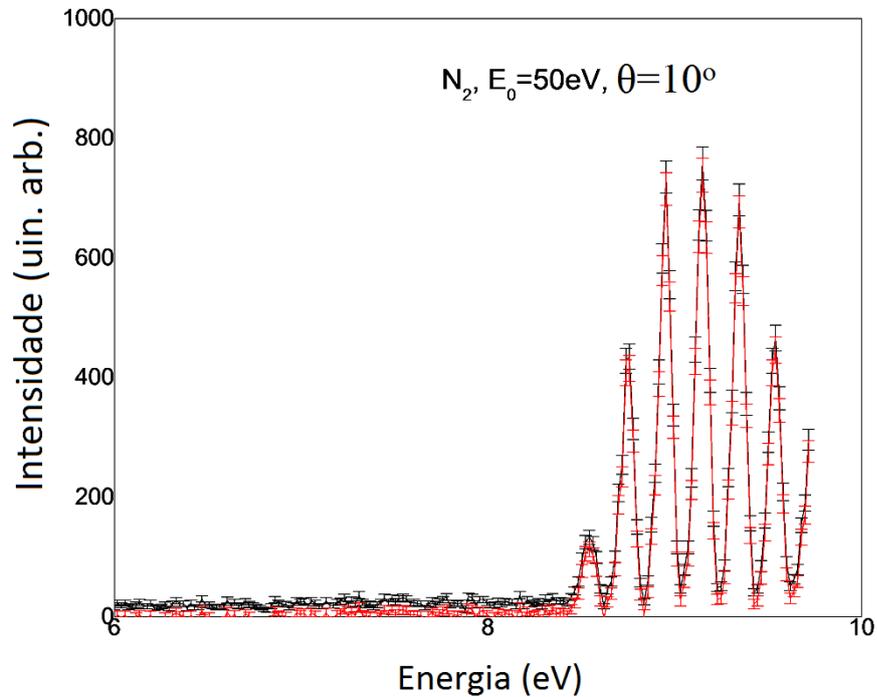


Figura 3.2 - Espectro típico de perda de energia de elétrons para o N_2 na faixa de perda de 6 a 10 eV.

A partir da deconvolução desses espectros é possível obter valores de seção de choque para os diferentes canais de reações possíveis. Essa técnica experimental têm sido profundamente detalhada em vários estudos nas últimas décadas, como no caso do trabalho de Trajmar *et al* [64], onde foi apresentado um significativo refinamento e avanço na metodologia de medidas de seções de choque para baixas energias de incidência. Vários aspectos desses avanços foram discutidos em trabalhos posteriores [65,91] [62] e uma visão geral de todo esse desenvolvimento pode ser encontrada no importante trabalho de revisão de *Brunger e Buckman* [9].

Neste capítulo serão apresentadas a técnica experimental e a instrumentação envolvida na determinação de valores de seções de choque obtidas a partir de espectros de perda de energia de elétrons das moléculas de fenol e furfural, adquiridos em dois espectrômetros por perda de energia de elétrons (EPEE's) [92,93]. Os princípios fundamentais de aquisição dos dados de ambos espectrômetros são muito similares e serão descritos nos itens que se seguem. No

primeiro, o EPEE de baixas energias e alta resolução, foram registrados espectros para o fenol, para energias de incidência dos elétrons de 15eV, 20eV, 30eV e 40eV, com resolução típica de ~ 70 meV, cobrindo a faixa angular de 10° a 90° [38–41]. Para o furfural, foram obtidos espectros para a faixa angular de 20° a 90° com resolução típica de ~ 80 meV para as energias de 20eV, 30eV e 40eV. A limitação relacionada à faixa angular está associada à geometria do interior do espectrômetro onde não é possível mover o analisador para ângulos fora da região estudada uma vez que neste caso o mesmo iria colidir com outros elementos no interior da câmara. Para o furfural, não foi possível obter dados para ângulos menores que 20° devido à uma alta interferência do feixe primário. No segundo EPEE, de energia intermediária e resolução moderada, foram registrados os espectros de perda de energia de elétrons para o fenol, para energia incidente dos elétrons de 250 eV, com resolução de $\sim 0,9$ eV, dentro da faixa angular de 3° a 50° . Neste espectrômetro, também foram obtidos espectros de perda de energia de elétrons para o furfural, para a energia de impacto de 250 eV, dentro da faixa angular de 4° - 50° e com resolução de 1,1 eV [42]. Utilizando este espectrômetro, também foram registrados valores de seção de choque diferencial tripla (SCDT) para ionização do fenol, através do experimento de $(e,2e)$ [55]. Além da descrição de cada espectrômetro, será discutido neste capítulo o processo de análise dos espectros utilizados para a obtenção das grandezas físicas obtidas neste presente trabalho, tais como seções de choque diferenciais, força de oscilador generalizada, entre outras.

3.2 EPEE DE BAIXAS ENERGIAS E ALTA RESOLUÇÃO

O espectrômetro do Laboratório de Espalhamento de Elétrons por Moléculas e Radicais Moleculares utilizado neste trabalho é uma versão mais recente do aparato discutido em detalhes por Brunger e Teubner [94] [92] e por Green [95] e Thorn [96]. Este espectrômetro contém os elementos típicos da EPEE, isto é, a fonte de elétrons, um monocromador para o feixe eletrônico, um conjunto de lentes eletrostáticas, um sistema de admissão de amostras, um analisador de energia de elétrons e um detector. O monocromador produz um feixe focalizado e colimado, com energia incidente definida, com alta resolução energética, o que torna possível a análise dos elétrons espalhados pelo alvo usando um analisador de energia apropriado.

3.2.1 Sistema de feixes cruzados e admissão de amostras

Na EPEE aplica-se a técnica de feixes cruzados, em que o feixe eletrônico incide perpendicularmente sobre o feixe gasoso efusivo da molécula alvo. Os elétrons espalhados a um determinado ângulo sólido $\Delta\Omega^e$, com uma dada energia E_r , são detectados por um analisador de energias de elétrons, e o sinal obtido é processado por uma eletrônica usual de aquisição de dados (Figura 3.3). Esta técnica, quando comparada aos experimentos de alvos estendidos, apresenta vantagens como redução ao mínimo do volume de colisão, redução de colisões múltiplas e ainda, evita o alargamento das linhas espectrais devido ao efeito Doppler [88].

Pelo fato do fenol apresentar-se na fase sólida à temperatura ambiente, o feixe de moléculas utilizado na região de colisão é obtido através do aquecimento da amostra (Ajax Unilab/GPR –BDH;>99%) a temperaturas entre 35 e 45°C, permitindo que o feixe molecular efusivo alcance a região de colisão através de um tubo de molibdênio de 0,7mm de diâmetro interno. O furfural apresenta-se em fase líquida à temperatura ambiente, porém, para que se possa obter um feixe efusivo intenso, a amostra (Sigma-Aldrich/pureza de 99%) é mantida aquecida a 40°C. Toda a câmara e a linhas de gás foram aquecidas a temperaturas ligeiramente superiores (~50 °C) utilizando-se fitas duplas de aquecimento THERMOCOAX, para prevenir a formação de depósitos de fenol ou furfural em suas superfícies. Além disso, o aquecimento também se fez necessário, uma vez que o fenol sublima facilmente sob condições de vácuo. Para a introdução da amostra no interior da câmara, foram realizadas pequenas modificações na linha de gás, originalmente projetada para realização da técnica de fluxo relativo [62], que compreenderam essencialmente o isolamento da parte desnecessária linha através do fechamento de válvulas tipo abre/fecha.

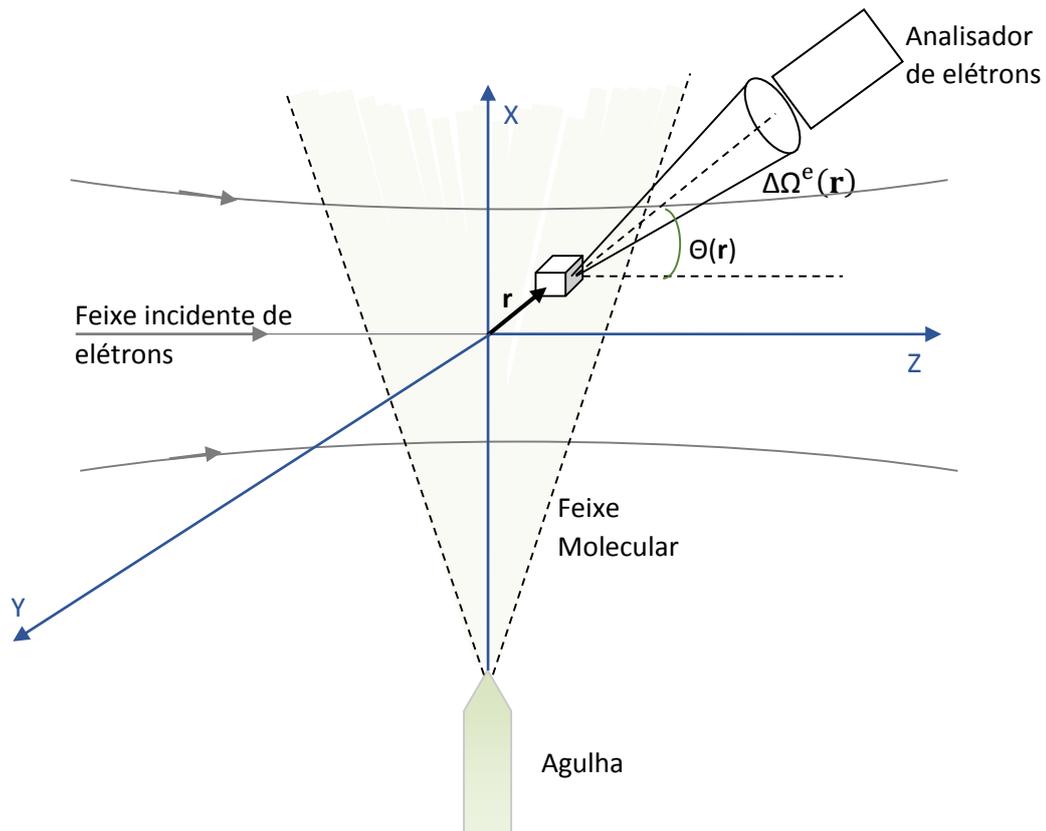


Figura 3.3 - Configuração da geometria de feixes cruzados

Por se tratar de amostras sólida e líquida, tanto o fenol como o furfural foram acondicionados em recipientes de vidro, para possibilitar a purificação através da aplicação de ciclos de congelamento-bombeamento-aquecimento. A rotina de purificação consiste sequencialmente na imersão da amostra em nitrogênio líquido, produzindo seu rápido congelamento, o bombeamento desta através com uma bomba mecânica (Edwards EDM – 12) e seu aquecimento aplicando-se um canhão de calor. Este ciclo deve ser realizado pelo menos três vezes para garantir um alto grau de pureza da amostra inserida na região de espalhamento. A pressão do gás nas linhas é monitorada por um medidor de pressão MSK Baratron 690A11TRC e os valores são observados através de um controlador MSK 270. O fluxo de entrada das amostras gasosas foi controlado por três válvulas solenoidais SMC VX 2230K e uma válvula de fluxo variável Granvile-Phillips 203 para o ajuste fino do fluxo de entrada.

3.2.2 Sistemas de vácuo e monitoramento

O espectrômetro está montado em uma câmara cilíndrica de alto vácuo de 72 litros, construída com material não magnético (Figura 3.4). Neste espectrômetro foram evitados materiais ferromagnéticos, pois os campos magnéticos residuais poderiam causar desvios na trajetória do feixe eletrônico tanto em vôo livre, como quando sujeito à ação das lentes seletoras, o que comprometeria a eficiência do aparelho. Campos indesejados como o campo magnético terrestre e outros campos magnéticos provenientes de outras fontes, também poderiam interferir na região de colisão. Estes campos foram cancelados por três conjuntos de bobinas de Helmholtz retangulares mutualmente perpendiculares entre si com dimensões de 1,93m de altura, 2,22m de largura e 1,8m de profundidade. Além das bobinas, uma camada de μ - metal CO-NETIC AA reveste toda a câmara com a mesma finalidade de isolamento de campos. Desta forma, com os devidos procedimentos de isolamento magnético, o campo magnético residual no interior da câmara medido foi inferior a 1mGauss.

A câmara de alto vácuo pode atingir uma pressão residual de até $2,0 \times 10^{-7}$ torr, medida por um sensor Pirani CVG101 *Worker Bee Instrutech*, cujos valores são registrados por um módulo de controle IGM402 *Hornet* de entrada dupla. O sistema de bombeamento de vácuo é formado por uma bomba turbomolecular Pfeiffer – Balzers TPU510 e uma bomba mecânica Edwards E2M-18, utilizada para o pré-vácuo. A pressão de pré-vácuo é medida também por sensor Pirani CVG101 *Worker Bee Instrutech*, monitorada pelo mesmo módulo *Hornet*. Os valores de pressão monitorados neste estágio, encontram-se entre 3 e 100 mTorr.

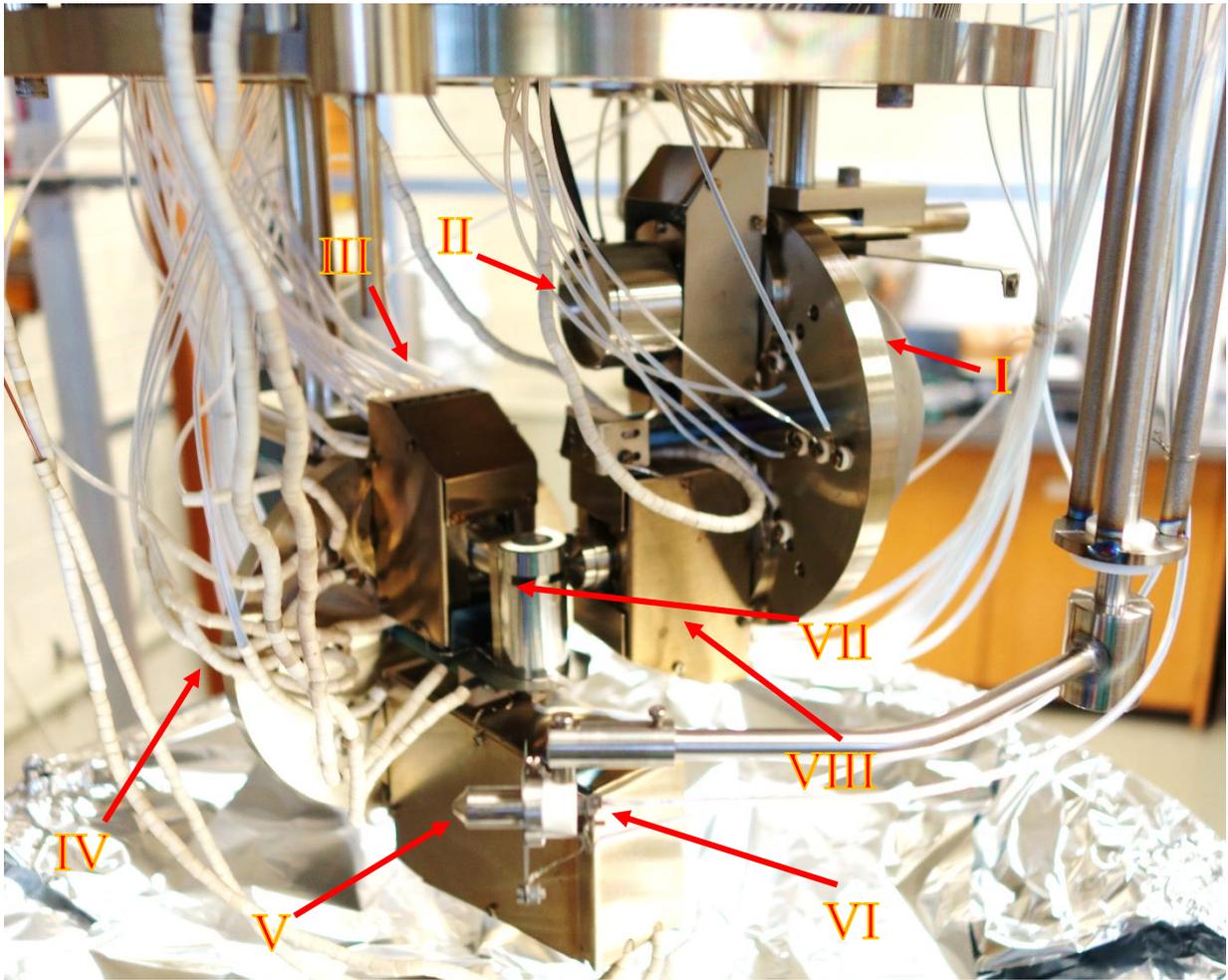


Figura.3.4 - Espectrômetro de perda de energia de elétrons. I: Seletor hemisférico do analisador. II: 4º Módulo de lentes e *Channeltron*. III: 2º Módulo de lentes. IV: Seletor hemisférico do monocromador. V: Coletor de Faraday móvel. VI: 1º Módulo de lentes e filamento. VII: Região de colisão. VIII: 3º Módulo de lentes.

Um sistema automático de proteção contra danos está associado ao monitor do medidor iônico, de forma que o sistema de bombas, o sistema de fornecimento de corrente para o filamento do canhão e para a alta voltagem aplicada na parte posterior do multiplicador de sinal “*channeltron*” possam ser desligados caso a pressão interna da câmara exceda ao valor de 2×10^{-4} torr. O espectrômetro é alimentado por uma fonte de tensão principal estável, com uma fonte de tensão ininterrupta UPS Powerware 9¹²⁰ (“*uninterruptible power supply*”) conectada adicionalmente para que se possa garantir que o sistema não irá sofrer nenhuma interrupção caso a fonte de tensão principal venha a falhar.

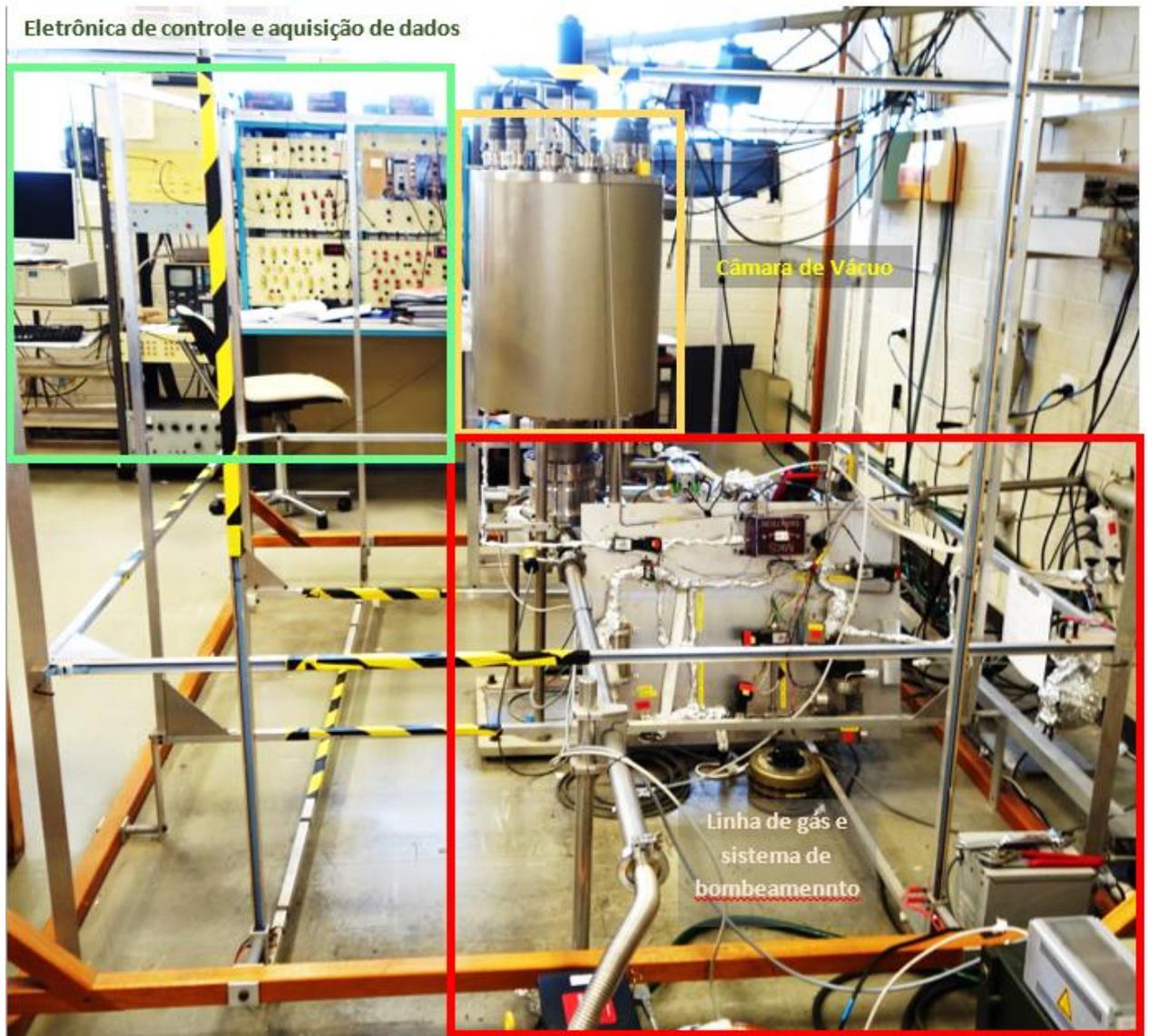


Figura 3.5 - Vista externa do sistema completo. Na região em amarelo encontra-se a câmara de vácuo dentro da qual o espalhamento acontece. Na região em vermelho encontram-se as linhas de gás que são aquecidas pelas fitas duplas de aquecimento. Nesta região encontram-se as válvulas para admissão das amostras. Ainda na região em vermelho é possível observar a bomba turbomolecular logo abaixo da câmara de vácuo ligada à bomba mecânica de pré-vácuo localizada fora da região interior às bobinas de Helmholtz. Na região em verde encontra-se a eletrônica de controle, aquisição e armazenamento de dados.

3.2.3 Geometria e óptica eletrônica do espectrômetro de perda de energia de elétrons

Um diagrama esquemático do espectrômetro é mostrado na Figura 3.6. Seu projeto é baseado nos trabalhos de Read [97], Brunt [98], Imhof [99] e Ibach [100].

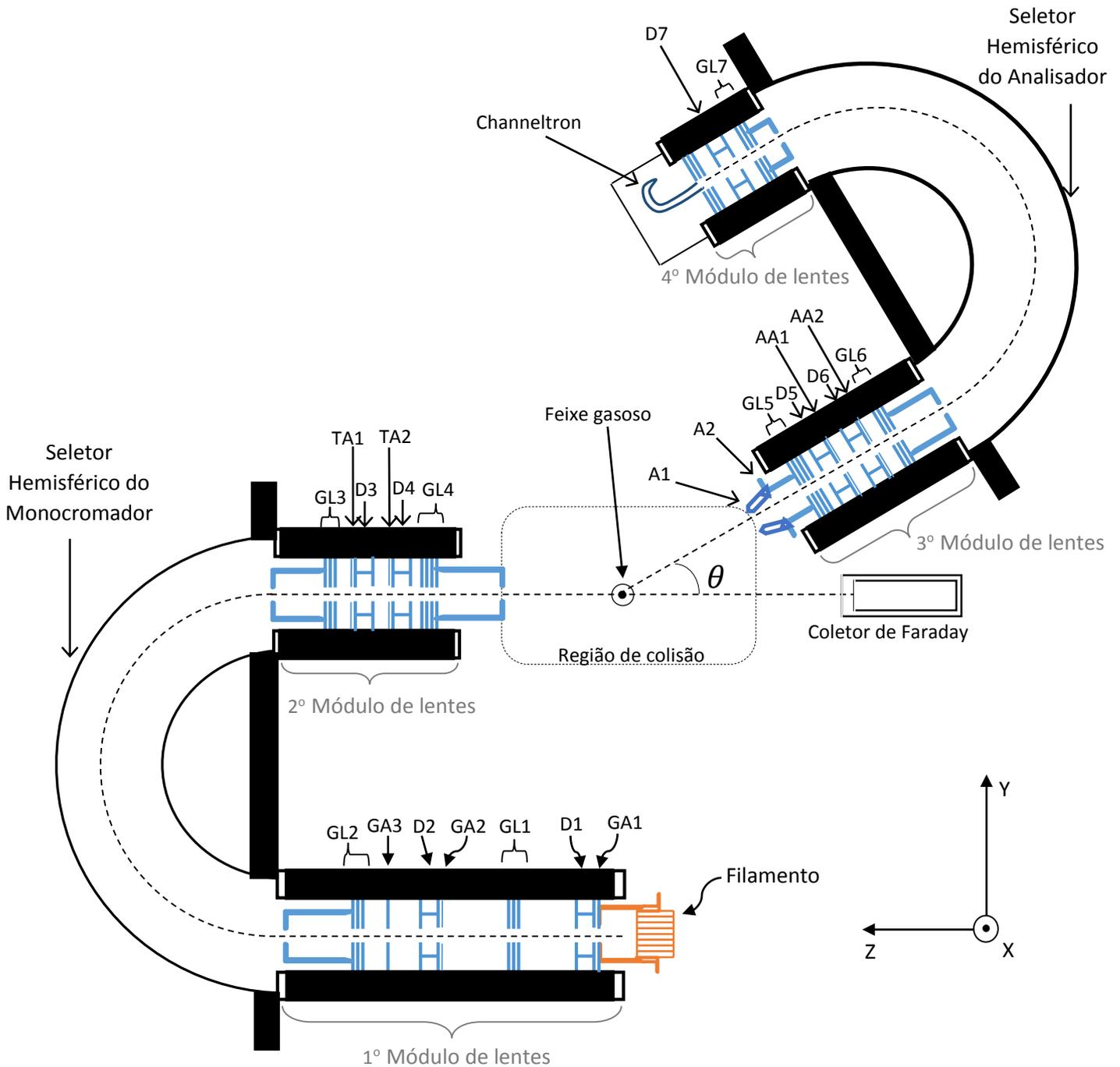


Figura 3.6 - Espectrômetro de perda de energia de elétrons

Em linhas gerais, o sistema óptico-eletrônico do espectrômetro consiste de um filamento de tungstênio para a produção do feixe de elétrons por emissão termiônica, quatro módulos de lentes, dois seletores de energia e um sistema de detecção do sinal do feixe espalhado. O primeiro módulo de lentes é disposto entre o filamento e o seletor de energia no monocromador, o segundo módulo está posicionado após o seletor para projetar o feixe de incidência na região de colisão, o terceiro módulo de lentes está entre a região de colisão e o seletor de energia no analisador e o quarto está posicionado entre o seletor de energia e o sistema de multiplicação e detecção de sinal. Os processos de produção, seleção em energia, aceleração e desaceleração, colimação e focalização do feixe eletrônico através de todos esses elementos serão discutidos nesta seção.

A fonte primária de elétrons é composta pelo filamento de tungstênio inserido em uma base de vidro negro (Energy Beam Sciences #VS-AE-N). Para que a emissão termiônica possa ocorrer com eficiência, o filamento é submetido a uma corrente entre 1,9 A e 2,3 A. O feixe de elétrons produzido não é monocromatizado e possui uma resolução energética de 0,6eV. Para obtenção dos dados espectroscópicos do presente trabalho, é necessário um sistema com uma resolução muito melhor do que esta, de forma que os espectros possam ser resolvidos para vários estados eletrônicos e vibracionais. No intuito de garantir a melhor resolução possível para o feixe de elétrons obtido no detector, é necessário utilizar um seletor de energia adequado que seja capaz de selecionar o feixe de elétrons da maneira mais monocromática possível para utilização tanto no monocromatizador para a produção do feixe monocromatizado, quanto no analisador de energias para a análise do feixe espalhado.

Como no presente trabalho são utilizados feixes de elétrons de baixas energias, para selecionar a energia do feixe eletrônico foram utilizados seletores que aplicam campos eletrostáticos para defletir a trajetória das partículas, que são os seletores mais apropriados para este tipo de experimento [101]. Neste seletor, o feixe passa por um campo elétrico, de modo que o desvio dos caminhos das partículas é uma função de sua energia por unidade de carga, ou, momento por unidade de carga, sendo que a deflexão será maior ou menor dependendo da energia ou momento da partícula incidente. Assim, é possível selecionar as partículas com a energia desejada, fazendo com estas sejam transmitidas através da fenda de saída do analisador. O seletor funciona como um filtro passa banda, tal que, varrendo-se a energia de passagem do analisador, é possível obter um espectro espacialmente resolvido.

Existem vários tipos de seletores dispersivos eletrostáticos, cada qual com sua particularidade e melhor eficiência para experimentos específicos à sua geometria. Entre eles, podemos destacar o Seletor de Placas Paralelas, o Seletor de Espelho Cilíndrico, o Seletor

Cilíndrico Dispersivo 127°, Seletor Hemisférico, entre outros [101]. Seletores como o Seletor Cilíndrico Dispersivo 127° ou o Seletor Hemisférico, são caracterizados por cavidades compostas de placas condutoras de diferentes potenciais, onde a trajetória do feixe dentro destes seletores determina a seleção em energia. Assim, quando um feixe de partículas carregadas atravessa a fenda de entrada do seletor de energia, ao atingir a região de campo, sofre uma dispersão em função da sua distribuição de energia, partículas mais energéticas são menos defletidas e desviam-se em direção à casca externa, enquanto que as menos energéticas, mais susceptíveis à ação do campo, são desviadas em direção à casca interna. Somente as partículas dotadas de mesma energia, entrando no analisador sob trajetórias diferentes, são focalizadas numa mesma posição de saída. A focalização pode ocorrer no plano de dispersão do feixe (denominado foco de primeira ordem) ou no plano perpendicular a este (denominado foco de segunda ordem). A ação conjunta desses efeitos, dispersão cromática e foco, associados à utilização de uma fenda posicionada na saída do seletor, permite a seleção em energia do feixe transmitido. O perfil de um seletor real se assemelha a uma Gaussiana e a banda passante de energia ou a resolução energética ΔE de um seletor pode ser definida como a largura à meia altura (*FWHM-Full width at half maximum*) do pico em um gráfico de transmissão de energia versus a intensidade da corrente transmitida. Desta forma, quanto menor ΔE mais monocromático será o feixe emergente do canhão.

Neste projeto foi utilizado o seletor de energia hemisférico tanto no monocromatizador, para a produção do feixe de elétrons monocromatizado incidente, quanto no analisador dos elétrons espalhados, conforme pode ser visto na Figura 3.6. Para este tipo de seletor, a resolução energética (ΔE) do feixe de elétrons transmitidos até sua fenda de saída é diretamente proporcional à energia principal de entrada no seletor E_e , e pode ser determinada por [98]:

$$\Delta E = E_e \left(\frac{1,62r_{feixe}}{2R} + 0,23\theta_{feixe}^2 \right). \quad (3.2)$$

Na Equação acima r_{feixe} é o raio do feixe de elétrons na entrada do seletor, R é o raio médio do seletor e θ_{feixe} é o ângulo pincel na entrada. O seletor consiste de duas superfícies hemisféricas paralelas carregadas, sendo que a superfície externa possui um raio de 52,5mm e a superfície interna possui um raio de 27,5 mm, implicando em um raio médio de 40mm. É possível observar diretamente da Equação 3.2 que, quanto menor a energia de entrada E_e , melhor será a resolução, ou seja, menor será o valor de ΔE . Porém ao diminuir a energia de entrada, mais elétrons são afetados pelo processo de monocromatização dentro do seletor e,

portanto, o número de elétrons que são de fato transmitidos fica reduzido. Além disso, ao desacelerar o feixe até uma energia de passagem baixa, o foco e/ou a dispersão angular podem ser aumentados, piorando a resolução energética (Lei de Helmholtz e Lagrange). Em função disso, deve-se notar que há um balanço entre a boa resolução pretendida e um fluxo de elétrons suficiente para a realização do experimento. Para os experimentos realizados neste trabalho, a energia de passagem do feixe nos seletores foi de 2eV, o que garantiu uma boa resolução não comprometendo muito a intensidade do feixe transmitido.

A estrutura física do canhão de elétrons permanece fixa durante todo o experimento, enquanto que o sistema do analisador, incluindo lentes e seletor hemisférico, pode ser girado através de um sistema mecânico associado a um *feedthrough* localizado no flange da parte superior da câmara de vácuo. A mesa giratória onde o analisador está situado está apoiada sobre esferas de safira depositadas em um sulco sobre o flange principal, que suporta o sistema para que possa realizar a varredura angular. A mesa giratória é conectada mecanicamente a uma engrenagem exterior à câmara que permite a transmissão da rotação manual para o interior. Há portanto, uma correspondência entre o movimento da engrenagem exterior à câmara e a mesa giratória do analisador de forma que uma volta completa da engrenagem externa corresponde a um deslocamento angular de 20° do analisador no interior da câmara.

O analisador pode alcançar um ângulo máximo de 100°, limitado pelo tamanho da câmara, uma vez que para ângulos maiores que este colide com os outros elementos do espectrômetro. O menor ângulo possível de se adquirir espectros confiáveis, livres da contribuição do feixe eletrônico primário no canal elástico, é de 10°. Todavia, o analisador pode girar até o ângulo de -30° para que possa ser realizada a calibragem angular, de modo que o ângulo zero de espalhamento possa então ser encontrado. A resolução angular do espectrômetro é de 1° e a resolução de energia de todo o espectrômetro, determinada pela largura a meia altura (FWHM) do pico elástico para um dado espectro de perda de energia, encontra-se em torno de 70-80meV para este experimento.

A região de colisão é isolada por uma proteção de aço inoxidável na forma de um “meio-cilindro” que funciona como uma gaiola de Faraday e possui o mesmo potencial aplicado a todas as outras superfícies próximas a região de colisão, tal como o elemento GL4C. Tal blindagem, necessária para reduzir ao máximo a influência de campos elétricos externos na região de colisão, permite apenas a entrada do feixe de elétrons provenientes do canhão, a saída dos elétrons espalhados para o analisador e a entrada do feixe molecular.

Os potenciais aplicados a todos defletores, aos quatro módulos de lentes e aos seletores, necessários para controlar as características óptico-eletrônicas do feixe de elétrons durante toda

sua passagem pelo espectrômetro, são controlados por um conjunto de fontes de tensão montado em um rack de eletrônica. Estes potenciais são transmitidos para dentro da câmara através de várias conexões (*feedthrough*) do tipo AMPHENOL, localizadas no flange superior móvel da câmara de vácuo. Todas as superfícies isolantes dentro da câmara foram blindadas e devidamente aterradas para evitar que elétrons viessem a carregá-las, o que perturbaria a trajetória original do feixe eletrônico. Todas as superfícies expostas ao feixe eletrônico foram feitas de molibdênio, minimizando assim a produção de elétrons secundários. Os potenciais de operação para os módulos de lentes foram derivados dos cálculos de Harting e Read [102].

Os elétrons emitidos pelo filamento de tungstênio são transportados para a primeira fenda colimadora (GA1) através de um sistema de extração Pierce [92]. A fenda GA1 possui um diâmetro de 1mm. Todos os elementos colimadores possuem a função de reduzir a dispersão espacial do feixe de elétrons. Elétrons transmitidos através do elemento GA1 são focalizados por 2 lentes de 3 orifícios (GL1 E GL2) no plano de entrada do seletor hemisférico no monocromador. As fendas GA2 e GA3, cada uma com 1mm de diâmetro foram adicionadas para garantir um feixe bem colimado, isto é, tornar paralelas, com a maior precisão possível, as trajetórias dos elétrons do feixe na entrada do monocromador. O meio ângulo pincel e o ângulo do feixe na entrada do seletor foram ajustados para que permanecessem pequenos através das duas fendas de definição GA2 e GA3. As deflexões D1 e D2 foram colocadas para que fosse possível maximizar o fluxo de elétrons através dos orifícios por meio da deflexão do feixe nas direções dos eixos X e Y (Figura 3.6).

Após os elétrons serem selecionados em energia através do seletor hemisférico, eles são conduzidos para região de colisão pelo segundo módulo de lentes, constituído pelas lentes GL3 e GL4, além das fendas TA1 e TA2 dos defletores D3 e D4. As fendas TA1 e TA2 servem para colimar o feixe enquanto as deflexões D3 e D4 são úteis para manter o feixe no eixo correto e para aumentar o fluxo eletrônico. O defletor D4 possui uma grande influência na direção do feixe de elétrons que entra na região de interação e ajuda a maximizar a interseção entre o feixe eletrônico e o feixe alvo na região de colisão. Uma importante função desempenhada por este defletor está relacionada a localização do ângulo zero de espalhamento, que pode ser confirmada através do seu ajuste. As lentes GL4 foram operadas como lentes “zoom” para selecionar a energia final de incidência do feixe exigida pelo experimento. Estas lentes possuem quatro fendas ao invés das três que a lente GL1 possui. Entretanto, apenas três fendas possuem potenciais independentes para um dado instante de tempo. Em operação normal, o segundo elemento de GL4, o GL4B, é colocado no mesmo potencial do primeiro elemento, o GL4A. O último elemento de GL3, o GL3C, é também colocado neste mesmo potencial gerando,

portanto, uma região livre de campos entre os elementos GL3C, GL4A e GL4B. O terceiro elemento de GL4, o GL4B', é submetido a um potencial independente, e o último elemento, GL4C é o que define a energia E_0 do feixe.

A corrente de elétrons que incide na região de colisão é medida por um coletor de Faraday que consiste de dois cilindros concêntricos construídos em aço inoxidável do tipo 310. O copo de Faraday interior possui 15mm de comprimento e diâmetro de 1,5mm e o copo de Faraday exterior, um comprimento de 20mm e diâmetro de 2mm. Um sistema de rotação permite a introdução do coletor de Faraday na região de colisão, quando o analisador estiver na faixa angular entre 60° e 100° . Para ângulos fora dessa faixa, o coletor toca no analisador, evidenciando a necessidade do coletor de Faraday ser móvel. O mecanismo de transmissão de seu movimento também é manual e está ligado a uma engrenagem externa. O fato de ser possível retirar o coletor de Faraday da região de colisão é de fundamental importância para permitir que o analisador possa cobrir ângulos próximos ao feixe primário (entre -10° e 10°), de forma que torna-se possível determinar com grande precisão a posição de 0° de espalhamento para efeitos de calibração angular do espectrômetro. O coletor de Faraday possui papel fundamental para realizar a sintonia dos potenciais dos elementos do espectrômetro, permitindo maximizar a corrente na região de colisão, medida nele. Se nenhuma corrente for inicialmente registrada, a corrente é medida sucessivamente nas fendas GA1, GA2, GA3, TA1 e TA2, sendo usada para ajustar o monocromador até que uma corrente mensurável atinja o coletor de Faraday. Para a realização do experimento com eficiência, foram registradas correntes do feixe eletrônico incidente no coletor entre 2 e 6nA.

Após a interação do feixe incidente de elétrons com a amostra, o feixe espalhado precisa ser analisado e, com esse propósito, o 3º módulo de lentes eletrostáticas transportam os elétrons espalhados da região de interação para o plano de entrada do seletor hemisférico do analisador. Os elétrons espalhados entram no analisador através das fendas A1 e A2, antes das lentes GL5 e GL6 focalizarem o feixe no plano de entrada do seletor hemisférico. A colimação do feixe de elétrons espalhados é obtida pelas fendas AA1 e AA2. O diâmetro tanto de A1 quanto de A2 é de 1mm e A2 é colocada no foco principal de GL5. A lente GL5 é utilizada como uma lente “zoom” contendo quatro elementos individuais dos quais três, em qualquer condição, possuem potenciais independentes aplicados a eles. Além disso, há um sistema para que seja possível aplicar um rampeamento linear no elemento do meio de GL5, tal que a transmissão deste módulo seja independente da energia cinética dos elétrons espalhados [103]. Esta técnica foi primeiro proposta por Pichou [104] e pôde ser usada para demonstrar que a transmissão do

espalhamento de elétrons a partir do hélio varia dentro de apenas 5% sobre uma vasta faixa de energia residual [94].

Na sequência, existem dois conjuntos de deflexões D5 e D6 que possuem o objetivo de maximizar o fluxo de elétrons espalhados através das fendas AA1 e AA2. Logo após há uma segunda lente, GL6, que foca o feixe no plano de entrada do analisador hemisférico. Detalhes dos potenciais típicos que são aplicados a estes vários elementos podem ser encontrados em Brunger [94].

O seletor hemisférico do analisador de energia possui o mesmo projeto e a mesma função do seletor hemisférico utilizado no monocromador. Todos os potenciais do analisador são submetidos em relação ao potencial de referência terra do analisador. Este potencial de referência é rampeado durante toda a tomada do espectro de perda de energia de elétrons, com o objetivo de permitir que o analisador transmita preferencialmente apenas elétrons de uma dada faixa de perda de energia desejada. O “rampa” possui um rampeamento linear de voltagem controlado por um analisador multicanal MCA (“*multichannel analyser*”).

Depois da análise em energia através do seletor hemisférico, os elétrons espalhados são transportados pelas lentes GL7 para um CEM (“*Channeltron*” *channel electron multiplier*), modelo Photonis nX810BL. Os detectores do tipo *Channeltron* (CEMs), são eficientes equipamentos de detecção de íons negativos e positivos, elétrons e fótons (Figura3.7). O CEM é construído a partir de um composto de silicato semicondutor, com propriedades de condutividade elétrica e emissão secundária. Um elétron que se choca com a face interna do CEM, produz normalmente de dois a três elétrons secundários. Estes elétrons são acelerados através do canal por uma diferença de potencial de intensidade da ordem de KV. Cada elétron que se choca com as paredes do canal, produz mais dois ou três elétrons adicionais, e assim num processo contínuo emergem entre 10^7 e 10^8 elétrons da saída do canal para cada elétron incidente na entrada do CEM. Portanto, o detector *Channeltron* possui a finalidade de amplificar o sinal dos elétrons selecionados.

Como a energia média dos elétrons no analisador é de $\sim 2\text{eV}$, a lente GL7 foi projetada com uma alta taxa de aceleração. Além dos elétrons passarem pelas lentes GL7, eles também são transportados através do defletor D7 no plano xy, que também possui a função de otimizar a intensidade de corrente que atinge o CEM. O CEM é sustentado em sua posição por dois suportes de teflon, sendo sua parte frontal submetida a um potencial positivo de 100V, acelerando os elétrons selecionados em direção ao cone de entrada do CEM, e a parte traseira submetida a um potencial de +2800V. Os valores destes potenciais são determinados de forma a gerarem o aumento necessário para produzir pulsos de intensidade apropriada para detecção.

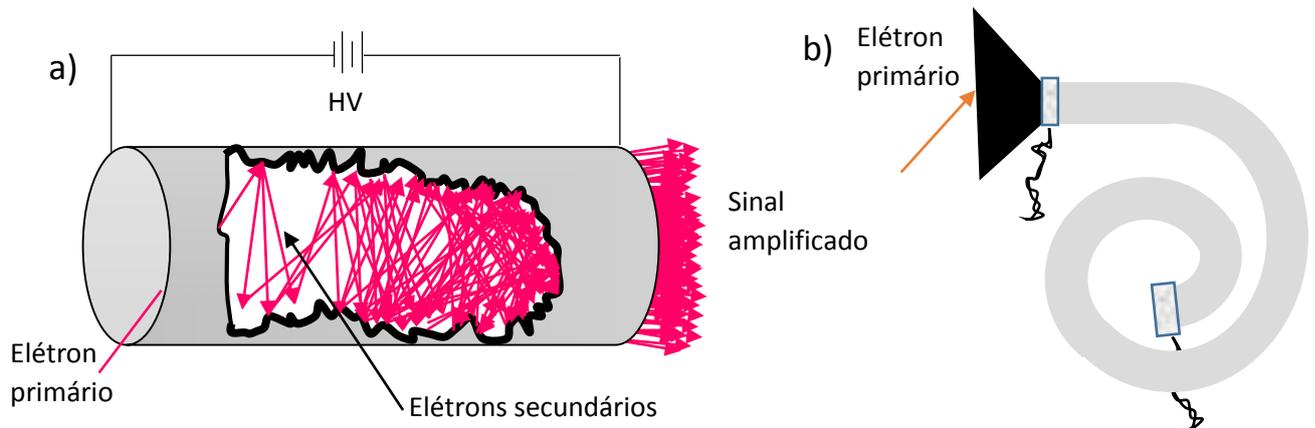


Figura 3.7 - Detectores do tipo *Channeltron Single Channel Electron Multiplier (CEM)*.
 a) Diagrama de amplificação de sinal em um CEM onde o elétron primário produz elétrons secundários ao atingir a superfície do semicondutor do CEM; b) Diagrama esquemático do CEM utilizado para a detecção dos elétrons provenientes da colisão.

Antes que o sinal do CEM seja registrado pelo analisador multicanal Tracor Nothern TN-7200, ele primeiro é coletado por um circuito seletor RC (*pick off circuit*), em seguida passa por circuito usual de contagem de pulsos rápidos, formado por um pré-amplificador ORTEC 113, um amplificador ORTEC 460 e um discriminador ORTEC 551 que subtrai sinais menores que 0,5V e maiores que 10V. De forma simultânea, o sinal pode ser monitorado através de um contador nuclear CANBERRA 1775, um osciloscópio e um frequencímetro ORTEC 541. O analisador multicanal também monitora o rampeamento que é realizado no potencial terra do analisador, de forma que ele armazena o número de sinais detectados para cada número de canal. O analisador multicanal armazena esses sinais em canais numerados de 0 a 511, que correspondem às voltagens de perda de energia em relação ao potencial terra do analisador. O eixo x do MCS é linearmente relacionado com a voltagem dentro de uma margem menor que 0,1%, e o eixo y é a intensidade do sinal para cada canal. Os dados podem ser transferidos do MCS para o computador onde a análise de dados é executada. Este procedimento é realizado quando é necessário coletar o espectro investigado e também o respectivo espectro de fundo (*background*). Existem duas contribuições possíveis para o espectro de fundo, o espalhamento de gás residual na câmara e interferência primária do feixe.

O monocromador pode ser operado em dois diferentes modos, o modo de “perda de energia” e o modo de “energia de impacto”. O modo de “perda de energia” é usado para a

obtenção de espectros de perda de energia a partir dos quais as seções de choque diferenciais de estados excitados podem ser obtidas. Neste modo a energia de incidência do feixe E_0 é mantida constante e o potencial de referência do analisador (o “terra”) é rampeado. O analisador é ajustado para receber elétrons que perdem quantidades específicas de sua energia cinética dentro da faixa de rampeamento para um dado ângulo de espalhamento. O ângulo de espalhamento pode ser variado para cada valor de energia. O modo “energia de impacto” [105] é usado para calibrar o feixe de energia, de forma que funções de excitação para um dado estado podem ser obtidas. Neste modo, a energia do feixe é variada linearmente enquanto o analisador é ajustado para transmitir uma particular perda de energia a um dado ângulo de espalhamento. Quando o objetivo é medir as funções de excitação, a voltagem no elemento GL4C é rampeada dentro da faixa de valores de interesse por uma fonte de tensão variável externa. Se necessário, outro rampeamento realizado é sobre o elemento GL4B’, para ajudar a manter as características do feixe como a focalização e o perfil do feixe, conforme a voltagem no elemento final da lente é rampeada. Como o objetivo desse trabalho foi obter espectros de perda de energia de elétrons, foi utilizado apenas o modo de “perda de energia”.

3.2.4 Deconvolução espectral

Como mencionado na seção anterior, a energia dos elétrons espalhados pelo feixe molecular, a um dado ângulo de espalhamento, foi analisada para cada valor de energia de incidência, operando o analisador no modo de perda de energia. A deconvolução espectral consiste em obter os valores de seção de choque para um determinado estado excitado a partir das áreas relativas² abaixo do espectro. A primeira etapa da deconvolução dos espectros de perda de energia de elétrons consiste em converter o espectro armazenado no analisador multicanal, que inicialmente está em função do número do canal, em um espectro em função da perda de energia. Para tal, é necessário que os valores dos pontos inicial e final do rampeamento de perda de energia sejam predefinidos e armazenados. A largura de cada um dos 512 canais é determinada por:

$$\text{largura dos canais} = \frac{(E_{\text{máx}} - E_{\text{min}})}{512} \quad (3.3)$$

² Razão das áreas abaixo das estruturas dos estados excitados pela área do canal elástico.

No presente experimento a largura típica dos canais foi da ordem de 20meV. A escala de perda de energia pode ser calibrada através do ajuste de uma função Gaussiana ao pico elástico experimental fixando a posição desta Gaussiana como o espalhamento de perda zero de energia.

Para processo de deconvolução espectral é utilizado um programa escrito em linguagem Fortran, o GLBF. O programa é utilizado para ajustar cada banda no espectro medido a um perfil Gaussiano. Este programa utiliza-se do método de ajuste dos mínimos quadrados, baseado no método Marquardt, conforme discutido por Bevington [106], e é capaz de ajustar vários perfis Gaussianos ou Lorentzianos aos dados experimentais. Neste trabalho pretende-se utilizar apenas o ajuste para perfis Gaussianos na forma dada pela Equação:

$$f(x) = \frac{B}{\delta\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\delta^2}} \quad (3.4)$$

Onde,

$$\delta = \frac{\Delta E^w}{2,355} \quad (3.5)$$

Na Equação (3.4), $f(x)$ é a intensidade, δ é o desvio padrão e x corresponde a perda de energia. Durante o ajuste de um espectro de perda de energia, a amplitude das Gaussianas $B/\delta\sqrt{2\pi}$ é a única variável. A posição x_0 e a largura ΔE^w , de cada Gaussiana ajustada, é mantida constante para cada ajuste individual das estruturas e varia apenas minimamente entre os espectros para diferentes condições de trabalho.

A informação relevante obtida a partir do procedimento de deconvolução espectral é a área medida para cada estrutura presente no espectro. Estas áreas representam a intensidade relativa de cada estrutura, e cada uma é a soma sobre os níveis rovibracionais não resolvidos de um particular estado ou uma particular combinação de estados eletrônicos excitados. Estas respectivas áreas são usadas para a determinação das seções de choque diferenciais desejadas. Para a determinação das seções de choque diferenciais³, é necessário seguir o método descrito por Nickel [62] para processos inelásticos. Nesse método, a intensidade $\dot{N}^e(E_0, \theta)_n$ de uma dada estrutura n no espectro, para elétrons com energia incidente E_0 e ângulo de espalhamento

³ Seção de choque dependente do ângulo de espalhamento.

θ , pode ser relacionada com a seção de choque diferencial para um determinado processo através da Equação [62]:

$$\dot{N}^e(E_0, \theta)_n = \int_{V,E} \sigma_n(E, \theta(r)) \eta(E_r, r) N(r) F^e(E, r) \Delta\Omega^e(r) dE dV_0 \quad (3.6)$$

onde $\sigma_n(E, \theta(r))$ é a seção de choque para um dado processo n com uma dada energia E ângulo θ ; $\eta(E_r, r)$ é a função de transmissão do analisador, onde E_r é a energia residual dos elétrons espalhados, isto é, a energia incidente subtraída da energia perdida na colisão ($E_r = E_0 - E_p$); $N(r)$ é a densidade do feixe alvo; $F^e(E, r)$ é o fluxo de elétrons do feixe incidente e $\Delta\Omega^e(r)$ é o ângulo sólido subtendido pelo analisador sobre a região de colisão (Figura 3.3)

Na Equação acima é possível assumir que $\sigma_n(E, \theta(r))$ é aproximadamente constante dentro da resolução angular ($\sim 1^\circ$) e da resolução em energia ($\sim 70\text{meV}$) do presente aparelho. Sendo assim, é fisicamente razoável trocar o termo $\int_{V,E} \sigma_n(E, \theta(r)) dE dV_0$ por um valor constante que iremos chamar de $SCD_n(E_0, \theta)$ (seção de choque diferencial para o estado n). As intensidades $\dot{N}^e(E_0, \theta)_n$ para os picos elástico e inelásticos estão relacionadas às áreas determinadas a partir do processo de deconvolução e agora serão chamados de $A_n(E_0, \theta)$. Assim a Equação 3.6 pode ser reescrita como:

$$\frac{A_n(E_0, \theta)}{SCD_n(E_0, \theta)} = \eta(E_r, r) N(r) F^e(E, r) \Delta\Omega^e(r). \quad (3.7)$$

Os termos $N(r)$, $F^e(E, r)$ e $\Delta\Omega^e(r)$ são independentes da energia de espalhamento dos elétrons, e portanto, seus valores permanecem constantes para qualquer pico, seja elástico ou inelástico. Desta forma, estes termos irão se cancelar quando dividirmos a Equação do pico inelástico pela Equação do pico elástico. É importante salientar que o fluxo de elétrons e a densidade do feixe alvo possuem algumas flutuações durante a realização da medida completa do espectro, porém estas variações podem ser desprezadas para uma única varredura e os erros sistemáticos relacionados a estes efeitos são mínimos. Assim, esta é uma boa técnica para operar o espectrômetro por apresentar rápida coleta de dados.

O último coeficiente a ser determinado na Equação é a função de transmissão $\eta(E_r, r)$, que mede a eficiência de transmissão de elétrons do analisador para diferentes valores de energia de espalhamento, e portanto, diferentes valores de E_r . Esta quantidade não pode ser

cancelada na razão entre diferentes estados, a princípio. Porém, no espectrômetro utilizado neste trabalho, a transmissão do analisador foi caracterizada [107] usando a abordagem de Allan [108], que se mostra uma eficiente forma de calibração. Este método implica em aplicar uma voltagem negativa rampeada linearmente no elemento do meio de GL5, onde este rampeamento é ajustado para medir o sinal em diferentes pontos no espectro de perda de energia, com diferentes voltagens aplicadas ao elemento GL5B (o elemento do meio de GL5). O rampeamento é determinado de tal forma que GL5B é colocado o mais próximo possível de um valor otimizado (de forma a maximizar o sinal) para cada perda de energia dentro da faixa que está sendo medida. Este processo é repetido para todos os ângulos dentro da faixa de espalhamento considerada. O objetivo é manter o foco de GL5 na fenda colimadora AA2 independentemente do valor de perda de energia. O efeito disso é a manutenção da transmissão do analisador constante independente da perda de energia, e portanto, $\eta(E_r, r)$ pode ser cancelado na razão entre diferentes estados. A incerteza no cancelamento da função de transmissão quando tomamos a razão entre diferentes picos, é estimada em $\approx 20\%$. A razão entre estados inelásticos e o estado elástico utilizando a Equação (3.7), levando em conta todas as simplificações supracitadas, pode ser descrita como:

$$\frac{A_n(E_0, \theta)}{A_0(E_0, \theta)} = R(E_0, \theta) = \frac{SCD_n(E_0, \theta)}{SCD_0(E_0, \theta)}, \quad (3.8)$$

$$SCD_n(E_0, \theta) = R(E_0, \theta)SCD_0(E_0, \theta). \quad (3.9)$$

As áreas $A_n(E_0, \theta)$ e $A_0(E_0, \theta)$ são obtidas a partir do processo de deconvolução do espectro de perda de energia, e portanto a razão $R(E_0, \theta)$ pode ser determinada. Assim, a seção de choque inelástica de interesse, $SCD_n(E_0, \theta)$ pode ser determinada diretamente da seção de choque diferencial absoluta do pico elástico $SCD_0(E_0, \theta)$. Em todo esse procedimento o sinal de *background* medido é subtraído do sinal total. A obtenção da seção de choque diferencial elástica para diversos alvos tem sido intensivamente reportada nas últimas décadas por grupos teóricos e experimentais. Muitos experimentais utilizam a técnica de fluxo relativo [109] [110] (com o hélio como gás padrão, por exemplo), para normalizar a escala absoluta. No caso dos espectros de fenol obtidos neste trabalho, por razões que serão discutidas no capítulo 4, foi utilizada a seção de choque elástica do Benzeno para normalizar os valores de seção de choque inelástica, de maneira alternativa à técnica do fluxo relativo. Para o furfural foram utilizados

dados teóricos para a seção de choque diferencial elástica, para fins de normalização e uma discussão mais completa será feita no capítulo 4.

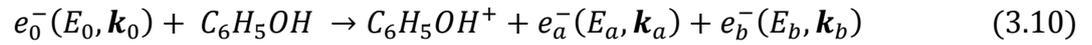
3.3 O EPEE DE ENERGIA INTERMEDIÁRIA E RESOLUÇÃO MODERADA. EXPERIMENTO DE (e,2e) E SEÇÃO DE CHOQUE DIFERENCIAL TRIPLA

Neste aparelho foram realizados dois tipos de experimentos para a investigação espectroscópica da molécula de fenol. O primeiro experimento teve como objetivo a obtenção de espectros de perda de energia de elétrons para energia incidente de 250 eV, com uma resolução moderada de ~0,9 eV para a faixa angular de 3° a 50° [39], e o segundo experimento, foi realizado para a obtenção de seções de choque diferenciais triplas (SCDT) através da técnica espectroscópica de (e,2e) [55]. Para o furfural, apenas o primeiro tipo de experimento foi realizado, onde foram obtidos espectros de perda de energia de elétrons para a energia de impacto de 250 eV, na faixa angular de 4°-50° e resolução de 1,1 eV [42]. Assim como no espectrômetro para baixas energias, os espectros de perda de energia foram utilizados para obtenção de seção de choque diferencial e força de oscilador generalizada para as transições eletrônicas oticamente permitidas. Como o arranjo experimental para obtenção dos espectros de perda de energia é basicamente o mesmo utilizado no outro espectrômetro, o presente espectrômetro será descrito com ênfase no experimento de (e,2e), realizado apenas para o fenol, onde ficarão explícitas as principais diferenças entre este e o espectrômetro para baixas energias e alta resolução descrito anteriormente.

A técnica de (e,2e) foi aplicada em condições cinemáticas para o processo de colisão com geometria coplanar assimétrica (Figura 3.8), de modo que foi possível obter valores de SCDT para a ionização por impacto de elétrons na molécula de fenol [55]. A técnica de coincidência (e,2e) tem sido amplamente utilizada por vários grupos de pesquisa, podendo-se encontrar na literatura, vários trabalhos [93,111,112] para a obtenção de valores de SCDT de alvos moleculares. Trabalhos anteriores [113–117] também já detalharam o presente equipamento e uma discussão sobre o método e o aparato experimental utilizados neste trabalho será feita na sequência.

No experimento de (e,2e), um elétron com energia inicial E_0 e momento inicial k_0 bem definidos, ao interagir com o alvo molecular produz sua ionização, tal que dois elétrons emergem da região de espalhamento. Estes elétrons são então detectados em coincidência no tempo, de modo que seja possível garantir que ambos são provenientes do mesmo evento de

ionização. Apesar destes elétrons serem indistinguíveis em princípio, o elétron mais rápido é descrito como o “elétron espalhado” e o elétron mais lento como o “elétron ejetado”. A completa interação do feixe incidente de elétrons com o alvo pode ser descrita da seguinte forma:



onde $C_6H_5OH^+$ é o íon residual do fenol resultante do processo de ionização. As energias e os momentos do elétron espalhado e_a e do elétron ejetado e_b são dados por E_a, \mathbf{k}_a e E_b, \mathbf{k}_b , e os ângulos de espalhamento e ejeção por θ_a e θ_b , respectivamente. Sendo ϵ_i a energia necessária para ionizar o i -ésimo orbital molecular, da conservação de energia durante o processo de ionização, temos que:

$$E_0 = \epsilon_i + E_a + E_b. \quad (3.11)$$

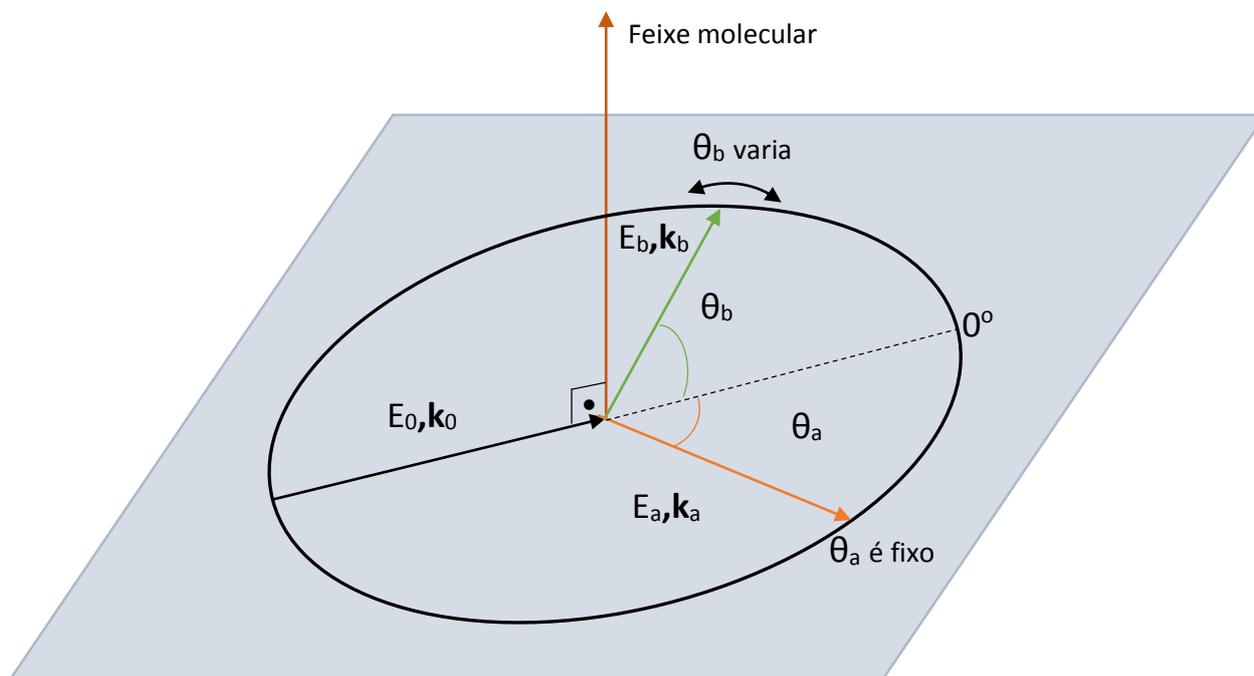


Figura 3.8 - Ilustração da geometria coplanar assimétrica utilizada neste trabalho

É possível observar da Equação 3.11 que, se as energias do elétron incidente e do elétron ejetado são mantidas fixas, um espectro de energia de ligação (- *BES* - “*binding energy spectrum*”) pode ser obtido, desde que o número de eventos coincidentes seja registrado conforme a energia dos elétrons espalhados é variada. Um exemplo típico deste tipo de espectro para o fenol, medido com ângulos de espalhamento e de ejeção de $\theta_a = -10^\circ$ e $\theta_b = 75^\circ$ respectivamente, é apresentado na Figura 3.9. As atribuições dos orbitais apresentadas na Figura 3.9 foram obtidas a partir de Kishimoto *et al.* [118] e são confirmadas pelos cálculos de química quântica conduzidos por Silva *et al.* [55]. A resolução em energia nos experimentos de coincidência foi de 1,1 eV (FWHM). As funções Gaussianas empregadas no ajuste da deconvolução espectral pela técnica de mínimos quadrados, representadas pelas linhas pontilhadas na Figura 3.9, possuem larguras que são uma convolução da resolução em energia de coincidência do experimento de (e,2e) com as larguras naturais dos diversos orbitais obtidas em espectros de fotoelétrons ultravioleta – UPS (*ultraviolet photoelectron spectra*) a partir do estudo de Kishimoto *et al.* [118].

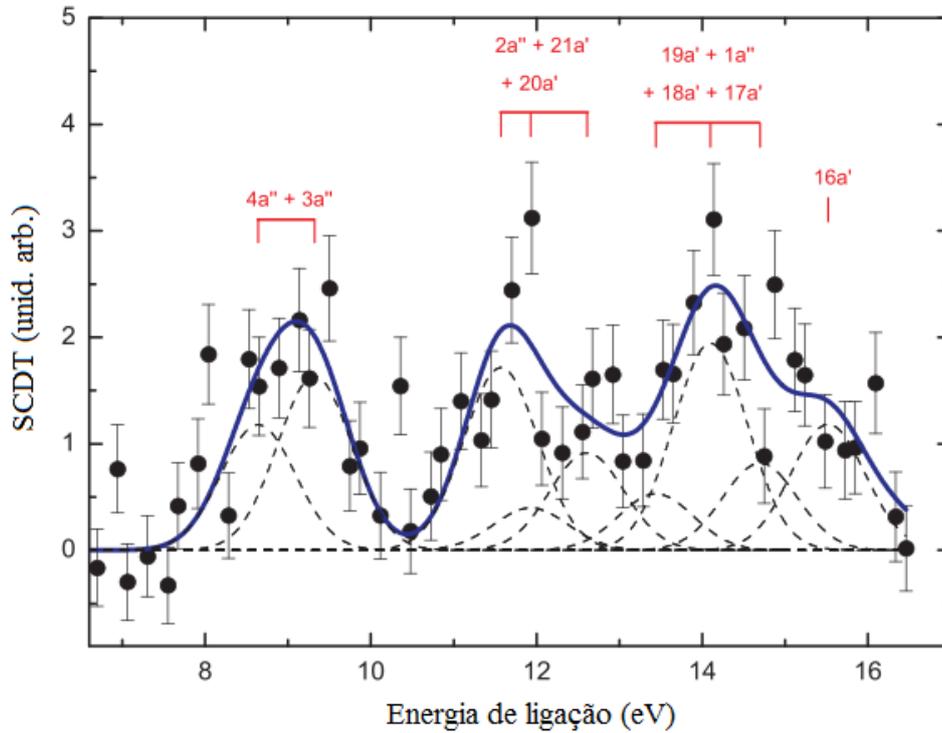


Figura 3.9. Espectro de energia de ligação medido para o fenol (•) com energia de incidência de 250 eV, e ângulos de espalhamento e de ejeção de $\theta_a = -10^\circ$ $\theta_b = 75^\circ$ respectivamente. Também está apresentada a deconvolução espectral para a contribuição de cada estrutura de orbital (- -) e suas somas (—).Fonte: [39]

3.3.1 Seção de choque diferencial tripla

A SCDT é a medida da probabilidade que um elétron de energia E_0 e momento \mathbf{k} iniciais ao colidir com um alvo molecular, gerar dois elétrons de energias E_a e E_b e momentos \mathbf{k}_a e \mathbf{k}_b sob ângulos sólidos $d\Omega_a$ e $d\Omega_b$ [119]. A SCDT é dada por:

$$SCDT = \frac{d^5\sigma}{d\Omega_a d\Omega_b dE_a}. \quad (3.12)$$

O momento transferido para o íon e o vetor transferência de momento, são duas grandezas cinemáticas extremamente importantes para o entendimento dos processos de ionização por colisão de elétrons. A quantidade de momento transferida para o íon é calculada usando a conservação de momento linear no processo de ionização, podendo ser definida por:

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_0 - (\mathbf{k}_a + \mathbf{k}_b). \quad (3.13)$$

O vetor momento transferido é definido como a mudança no momento entre o elétron incidente e o elétron espalhado [120] e é dado por:

$$\mathbf{K} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_a. \quad (3.14)$$

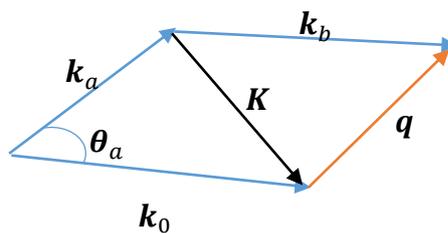


Figura 3.10 - Diagrama vetorial ilustrando a transferência de momento durante o processo de ionização.

O módulo do vetor momento transferido durante a colisão é de grande importância, pois se a colisão é realizada tal que o elétron possua alta energia de incidência mas a colisão resulta em um pequeno valor de $|\mathbf{K}|$, o processo de colisão comporta-se como um evento de fotoionização [121]. Desta forma, a seção de choque final é mais dependente da configuração do elétron ejetado. Além disso, detalhes estruturais da molécula alvo como potencial de ionização, distribuições de momento-orbital, correlações entre o alvo e o íon, podem ser determinados quando medidas de SCDT desta configuração são realizadas. Através da medida de SCDT, é possível obter um completo entendimento da distribuição de momento eletrônico próximo ao núcleo do alvo [122]. Entretanto, pouca informação sobre a dinâmica do processo de ionização pode ser obtida [120]. Se a SCDT é medida com um valor alto ou intermediário de $|\mathbf{K}|$, é possível obter informações sobre a dinâmica da colisão, tais como qualquer efeito de distorção relacionado ao processo e detalhes da interação que ocorre entre as partículas. Ou seja, a seção de choque é mais dependente da configuração da estrutura eletrônica da partícula alvo [120].

Quando o elétron ejetado deixa a região de colisão em uma direção quase paralela ao momento transferido ($+\mathbf{K}$), o momento de recuo do íon é relativamente pequeno e as colisões são definidas como binárias. Por outro lado, quando o elétron ejetado deixa a região de colisão

em uma direção praticamente antiparalela à direção do momento transferido ($-\mathbf{K}$), para que haja a conservação de momento, o momento de recuo do alvo deve estar em seu máximo e neste caso, as colisões são definidas como de natureza de recuo.

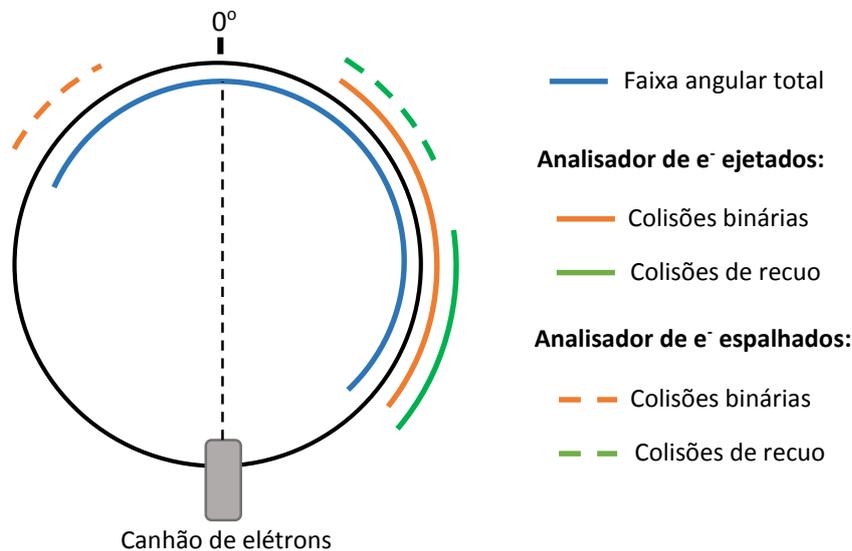


Figura 3.11 - Diagrama esquemático da região de colisão: identificação da forma como as medidas de colisões binárias e de recuo são tomadas no limite da faixa angular.

Neste trabalho a energia dos elétrons incidentes e dos elétrons ejetados são respectivamente $E_o = 250$ eV e $E_b = 20$ eV. A seção de choque diferencial tripla é determinada através da medida do sinal quando o analisador de energias dos elétrons ejetados gira no plano de detecção. O sinal é medido para cada ângulo por um período de tempo definido [112,123]. Assim, foi possível obter seções de choque diferenciais triplas para a ionização por impacto de elétrons na molécula de fenol, que possui energia de ionização $\epsilon_i \sim 9$ eV, em função da distribuição angular do elétron ejetado (θ_b). A distribuição angular dos elétrons ejetados é medida enquanto a direção dos elétrons espalhados permanece fixa a ângulos polares de $\theta_a = -5^\circ, -10^\circ$ e -15° , medidos tradicionalmente com relação à direção do feixe de elétrons incidente (Figura 3.11). Para cada posição angular do analisador dos elétrons espalhados, o número de eventos coincidentes é armazenado quando os elétrons ejetados são detectados nas faixas angulares de $\theta_b = 55^\circ$ a 120° e $\theta_b = 240^\circ$ a 285° . Essas faixas englobam as regiões de espalhamento binária e de recuo, respectivamente (Figura 3.11). A faixa angular dos elétrons ejetados é limitada pelas dimensões físicas dos analisadores. A intensidade relativa da SCDT

nas regiões binárias e de recuo contém importantes informações sobre a dinâmica do processo de ionização.

3.3.2 Câmara de Vácuo

O espectrômetro (e,2e) está instalado em uma câmara de vácuo de aço inoxidável e seu princípio de funcionamento se baseia na análise da colisão de um feixe de elétrons monocromatizado com um feixe molecular colimado, similarmente ao que é feito na EPPE. Neste processo em que a colisão resulta na ionização do alvo, os elétrons espalhado e ejetado são detectados por dois analisadores de energia hemisféricos e detectores do tipo “channeltron” (CEM’s). Os dois analisadores são montados separadamente em duas mesas giratórias. Através de uma eletrônica rápida de controle e aquisição, os processos de ionização podem ser caracterizados, correlacionando-se o ângulo com o qual o elétron ejetado foi detectado com as outras variáveis cinemáticas do processo.

A câmara de vácuo do experimento tem o formato cilíndrico e é fabricada com aço inoxidável não magnético. A base da câmara de vácuo possui flanges de 2,75 polegadas do tipo Conflat, que funcionam como portas para os “*feedthroughs*” mecânicos⁴ e elétricos, válvulas para entrada de gás e medidores de pressão. Além destes, existem duas portas de 3,75 polegadas para visão interna do experimento; sendo uma localizada do lado oposto ao canhão de elétrons e a outra localizada do lado oposto à fonte de gás alvo. Toda a câmara foi aquecida com fitas térmicas, para que se pudesse garantir que as moléculas de fenol e furfural não fossem adsorvidas na superfície interior da câmara. A pressão típica de trabalho do espectrômetro foi mantida menor que 10^{-5} torr, e a pressão residual pode chegar a 2×10^{-8} torr. O sistema de vácuo é composto de uma bomba turbomolecular Pfeiffer TMH 520, que é conectada a base da câmara por uma válvula eletro-pneumática e um flange Conflat de 8 polegadas. A linha de bombeamento auxiliar é bombeada por uma bomba de palhetas rotativas Pfiffer Duo 25 M.

⁴ Necessários para a transmissão da movimentação angular dos analisadores para dentro da câmara.



Figura - 3.12. Vista externa da câmara de vácuo do EPEE de energias intermediárias e experimento de (e,2e)

As amostras foram aquecidas à temperaturas entre 35-45°C, pelos mesmos motivos e da mesma forma que foi realizado no primeiro espectrômetro descrito aqui. O alvo é inserido na região de colisão através de uma agulha de aço inoxidável 316, com 50 mm de comprimento e 0,69mm de diâmetro interno, localizada perpendicularmente ao feixe gasoso. Um tubo de nylon faz a conexão da agulha a uma das portas de saída na base da câmara, ligando a linha de gás a uma válvula de fluxo variável.

Três conjuntos de seção quadrada de bobinas de Helmholtz de 2,2m, ortogonais entre si, foram colocadas ao redor da câmara de forma a reduzir a influência de campos magnéticos externos no seu interior. Além disso, a câmara é revestida por uma camada de 3mm de μ -metal, também para diminuir ao máximo o efeito de campos magnéticos externos. Com esses dois sistemas de proteção, os campos magnéticos em seu interior foram reduzidos para menos de 2mGauss. Dentro da câmara de vácuo, uma gaiola de Faraday protege a região de interação para evitar que qualquer campo residual possa distorcer os caminhos dos feixes eletrônicos incidente, espalhado ou ejetado (Figura 3.12).

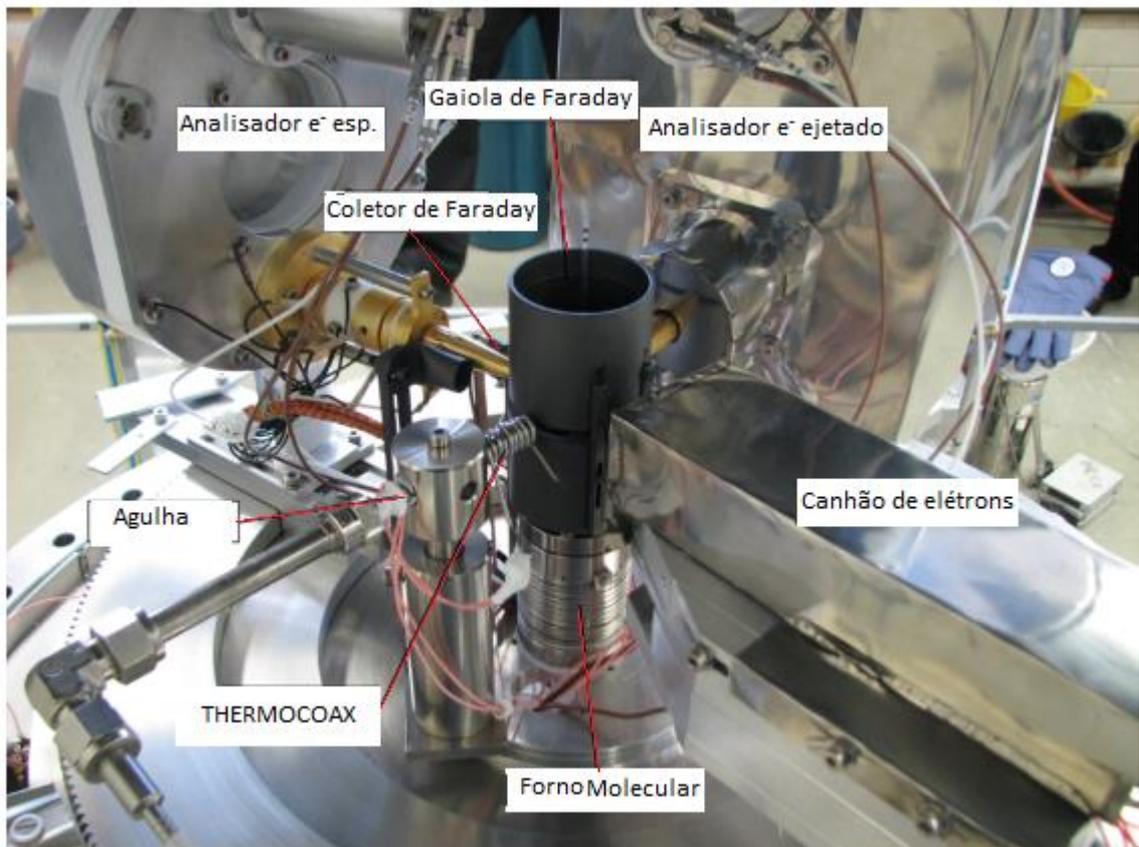


Figura 3.13 - Elementos no interior da câmara de espalhamento: Gaiola de Faraday onde se encontra a região de colisão; os dois analisadores de energia, o dos elétrons espalhados e o dos elétrons ejetados; agulha de inserção de amostras, onde é possível ver as fitas de aquecimento THERMOCOAX; canhão de elétrons para o feixe incidente; coletor de Faraday.

Uma plataforma de aço inoxidável de 440mm de diâmetro e espessura de 10mm está montada na base interior da câmara de vácuo. Duas mesas giratórias independentes estão apoiadas nesta plataforma, separadas por um canal em forma de “v” onde estão dispostas esferas cerâmicas de 4mm de diâmetro uniformemente distribuídas por separadores de aço inoxidável, o que permite que as mesas possam girar suavemente sobre o plano de espalhamento. O movimentos das duas mesas são feitos através de “*feedthroughs*” de transferência de movimento de rotação.

3.3.3 Canhão de elétrons

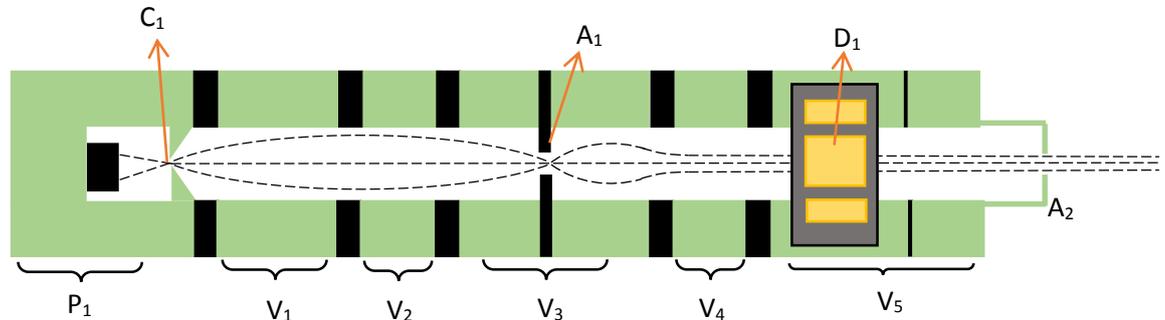


Figura 3.14. Diagrama esquemático do canhão de elétrons utilizado.

O presente canhão de elétrons que já foi utilizado em trabalhos anteriores [124,125], produz um feixe colimado e possui um projeto convencional onde utiliza-se o cátodo C_1 em série com as lentes eletrostáticas V_1 , V_2 , V_3 , V_4 e V_5 juntamente com duas fendas A_1 e A_2 e um conjunto simples de defletores D_1 . O elemento do tipo Pierce P_1 que envolve o filamento possui um abertura de saída de 1mm de diâmetro centrado na ponta do filamento.

A fonte de elétrons consiste em um filamento de tungstênio do tipo “ponta de agulha” (devido ao seu formato em V) montado em uma base cerâmica. Essa configuração é utilizada para reduzir a área de emitância do filamento para um ponto definido e é necessário aplicar uma corrente de $\sim 1,15A$ para que haja a emissão de elétrons. Porém, para melhorar a intensidade e obter um fluxo de elétrons suficiente para a realização dos experimentos de $(e,2e)$ de maneira eficiente, uma corrente entre 1,3A e 1,4A foi aplicada ao filamento.

3.3.4 Analisadores

Os dois analisadores do experimento são montados em mesas giratórias independentes controladas por dois motores de passo. Os analisadores são chamados de *analisador dos elétrons espalhados* e *analisador dos elétrons ejetados*, onde o primeiro analisa os elétrons mais rápidos e o segundo os elétrons mais lentos, resultantes do processo de ionização. Estes elétrons são muito importantes, pois atuam controlando eletrônica de resposta rápida, definindo o início e final da medida. O elétron espalhado produz o pulso de início e o elétron ejetado o

pulso de parada. Ambos analisadores podem se mover na faixa angular entre -50° e 120° no plano de espalhamento. Além disso, por limitações físicas, eles não podem ficar a uma separação angular menor que 30° , um em relação ao outro. Ambos analisadores utilizam seletores de energia hemisféricos, além de conjuntos de lentes e fendas análogos ao analisador do espectrômetro de PPE para baixas energias, descrito anteriormente (Figura 3.6).

Após a seleção em energia, os elétrons são detectados por um detector “*Channeltron Electron Multiplier (CEM)*” Sjets KBL5RS. O CEM recebe os elétrons com a energia já analisada pelo seletor hemisférico e gera um pequeno sinal de saída, que funciona como um sinal de entrada para eletrônica de resposta rápida que irá interpretá-lo produzindo os dados requeridos.

3.3.5 Eletrônica de controle e aquisição

O sistema eletrônico de controle e aquisição de dados é composto de diversos elementos montados em dois racks como pode ser visto na Figura 3.15. De um modo geral, a eletrônica de resposta rápida traduz os sinais obtidos pelos CEM's da forma mais conveniente para o experimento em questão. Após o elétron ser detectado no CEM, é gerado um sinal negativo pelo efeito de multiplicação de sinal do *channeltron*. Este sinal é então transmitido para um pré-amplificador Ortec 9301, que amplifica o sinal em dez vezes antes de enviá-lo para o discriminador Ortec 934 QUAD CFD. Os dois sinais amplificados provenientes dos CEM's saem do Ortec QUAD CFD duplicados em dois pares. O discriminador utilizado possui quatro discriminadores independentes, onde dois deles recebem o pulso negativo amplificado dos CEM's e geram dois pulsos lógicos negativos rápidos simultâneos com tempo de subida e amplitude constantes. Um dos pulsos, aquele proveniente do analisador de elétrons espalhados, funciona como um gatilho de início para um conversor de tempo-para-amplitude (*TAC - Time-to-Amplitude Converter*) enquanto o outro pulso, aquele originado do analisador de elétrons ejetados, é atrasado em 62ns através de um gerador de atraso e funciona como um pulso de parada. O TAC é usado para medir o intervalo de tempo entre os pulsos de início e parada e gera um pulso analógico de saída proporcional a essa diferença de tempo medida. O sinal de saída do TAC é enviado para um computador através de um conector BNC-2120 *National Instruments*, ligado a uma placa de aquisição de alta velocidade PCI-6251 *National Instruments*, o que permite que os programas escritos especialmente para esse experimento em linguagem de LabView 8.5 possam processar e analisar os dados.

O segundo par de pulsos passa por um adaptador de nível LA8000 que converte os sinais NIM em pulsos TTL que são transmitidos a um contador de pulsos e dois medidores de sinais. Os dois medidores de sinais Tennelec, um para os elétrons espalhados e outro para os elétrons ejetados, são usados para controlar e monitorar o experimento. O contador de pulsos/medidor de tempo Ortec 994 é usado para contar o número de elétrons espalhados pelo detector para uma configuração pré-determinada, para que se possa coletar os dados independentemente de qualquer variação no feixe de elétrons incidente ou na pressão do gás. Além disso, o contador atua como uma porta para o TAC de modo que quando a configuração pré-determinada é atingida a coleta de dados é interrompida

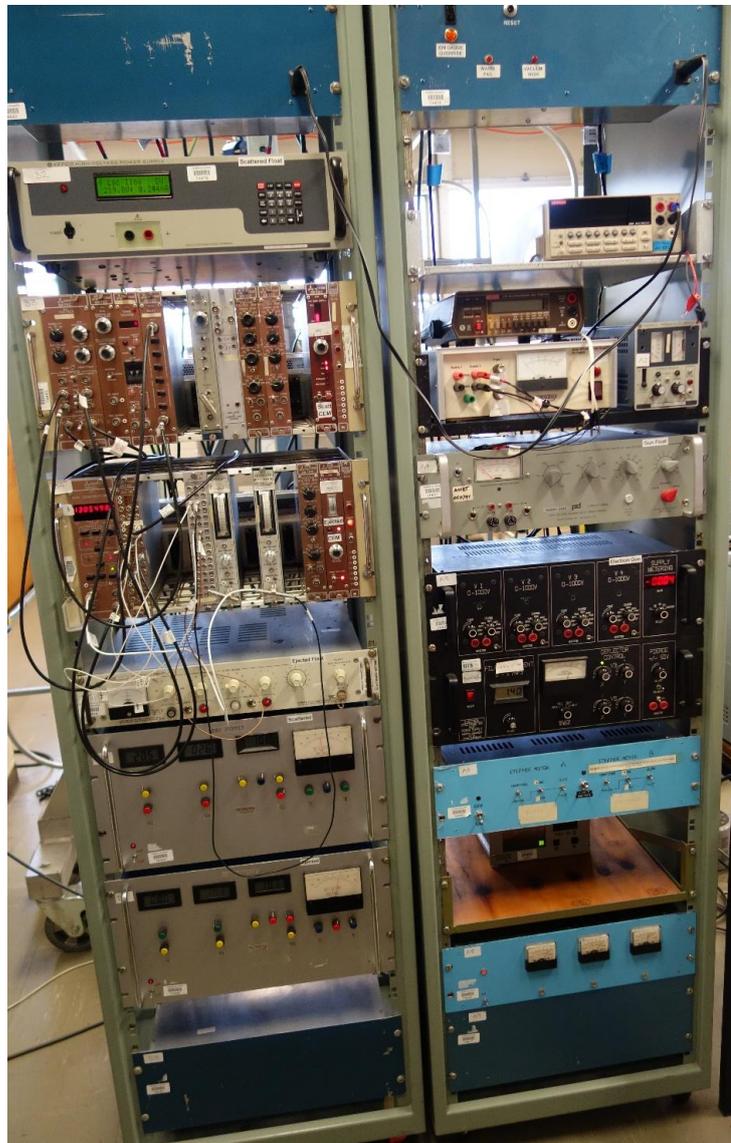


Figura 3.15 - Eletrônica de controle e aquisição

3.3.6 Método de Coincidência

A técnica de coincidência de elétron-elétron ($e,2e$) é usada para detectar os pares de elétrons que emergem da região de colisão após a ionização do alvo molecular. Para esta técnica é essencial que os pares de elétrons detectados sejam provenientes do mesmo evento de ionização. Isso pode ser garantido se for utilizada uma correlação temporal para detecção dos pares dos elétrons emergentes do processo de ionização, de forma que seja possível isolar os sinais coincidentes verdadeiros dos sinais aleatórios de background. Para isso, o atraso temporal entre a detecção dos elétrons do par deve ser convertido em um sinal mensurável computacionalmente. Conforme discutido anteriormente, quando o TAC recebe um pulso de início e de parada, é gerado um sinal analógico de saída proporcional à diferença temporal medida que é enviado para o software que gera um espectro que mostra a distribuição da intensidade de sinais sobre as diferenças temporais. Se os elétrons detectados foram gerados a partir de um mesmo evento de ionização, a chegada destes dois elétrons é correlacionada no tempo e o efeito disso é produção de um pico estreito que é chamado de pico de coincidência no espectro de tempo.

Entretanto, o intervalo de tempo entre a chegada do elétron espalhado e do elétron ejetado é muito pequeno devida à alta velocidade dos elétrons. Assim, um atraso de 62ns foi introduzido na eletrônica de aquisição rápida para contornar este problema e deslocar qualquer pico de coincidência de intervalo temporal nulo para fora dos limites do espectro. Este sinal é então interpretado pelo computador e registrado. Se vários elétrons emergem de um específico evento de ionização, então haverá uma correlação entre os tempos dos elétrons emergentes produzindo um estreito pico de coincidência. Os sinais dos pares de elétrons que formam o pico de coincidência são chamados de “sinais de coincidência real” enquanto todos os outros pares de elétrons são chamados de “sinais de coincidência aleatória”.

A Figura 3.16 mostra um espectro de tempo típico, com as estruturas maiores atribuídas. O espectro de tempo é dividido em três “janelas”. A faixa na qual o pico de coincidência se encontra é chamada de janela de sinal e possui largura de Δt_c . O restante do espectro de tempo é conhecido como janela de background e é constituído de sinais de coincidências aleatórias. A largura da janela de background é $\Delta t_b = \Delta t_{b1} + \Delta t_{b2}$.

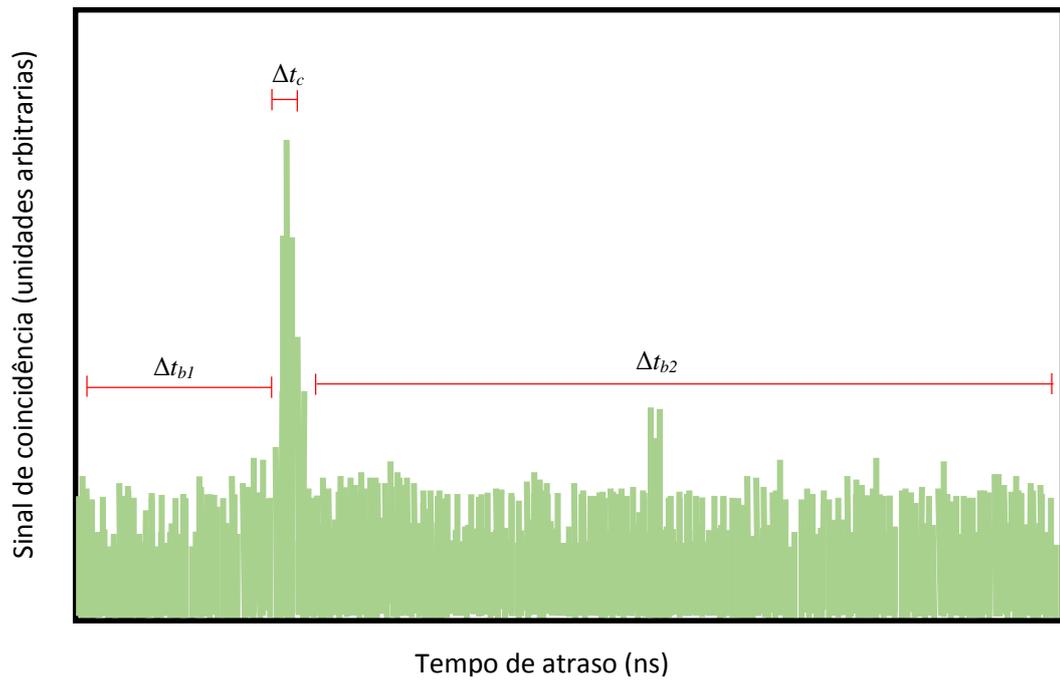


Figura 3.16 -Típico espectro temporal, com a janela de sinal Δt_c , o pico de coincidência e as janelas de background Δt_{b1} e Δt_{b2}

3.4 INCERTEZAS DOS DADOS EXPERIMENTAIS

Possíveis fontes de erros que podem ser encontradas em medidas de seções de choque normalizadas a partir da análise de espectros de perda de energia de elétrons para ambos espectrômetros (de baixas energias e energias intermediárias) estão associados a uma combinação entre a incerteza estatística, a incerteza na deconvolução dos espectros de perda de energia de elétrons (associados a obtenção das áreas das gaussianas de cada estrutura), a incerteza relacionada à eficiência de transmissão do analisador e a incerteza nos dados de seção de choque diferencial elástica [126]. O erro de uma medida de seção de choque deve então ser obtido através da raiz quadrática média de todas as contribuições citadas anteriormente.

O erro associado ao sinal acumulado N (número de *counts*) para um canal no espectro é um erro aleatório cuja incerteza estatística é $1/\sqrt{N}$ [64]. Este erro pode ser reduzido tanto aumentando a taxa de sinal adquirido quanto acumulando o espectro por um tempo maior. O erro associado à deconvolução espectral depende da intensidade e o grau de resolução da estrutura observada no espectro experimental. Os erros das seções de choque diferenciais podem, portanto, serem relacionados por [106]:

$$\begin{aligned} dSCD_n(E_0, \theta) &= \\ &= \sqrt{\eta^2 R_i(E_0, \theta)^2 dSCD_0(E_0, \theta)^2 + \eta^2 SCD_0(E_0, \theta)^2 dR_i(E_0, \theta)^2 + SCD_0(E_0, \theta)^2 R_i(E_0, \theta)^2 d\eta^2}, \end{aligned} \quad (3.15)$$

o termo relacionado com a razão das deconvoluções dos espectros de perda de energia de elétrons, é obtido através de

$$\begin{aligned} dR_i(E_0, \theta) &= \sqrt{\left(\frac{\partial R_i}{\partial A_0}\right)^2 dA_0(E_0, \theta)^2 + \left(\frac{\partial R_i}{\partial A_n}\right)^2 dA_n(E_0, \theta)^2} = \\ &= \sqrt{A_n(E_0, \theta)^2 dA_0(E_0, \theta)^2 + \left(\frac{1}{A_0(E_0, \theta)}\right)^2 dA_n(E_0, \theta)^2} \end{aligned} \quad (3.16)$$

onde $R_i(E_0, \theta)$ é a razão definida na equação (3.8), e o erro associado à tomar a eficiência de transmissão η do analisador como sendo igual à unidade foi estimado em 20%.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

4.1 ESPECTROSCOPIA E ESTADOS ELETRÔNICOS EXCITADOS DA MOLÉCULA DE FENOL

4.1.1 Fenol

Os fenois⁵ são compostos orgânicos caracterizados por uma ou mais hidroxilas ligadas a um anel aromático utilizados largamente na indústria e produzidos em alta escala em termos mundiais (mais de 7 bilhões de kg/ano). Apesar de possuir um grupo -OH característico de um álcool, os fenois são mais ácidos que os álcoois. São obtidos principalmente através da extração de óleos a partir do alcatrão de hulha. Dos compostos fenólicos, o fenol é o nome usual do composto mais simples, que consiste em uma hidroxila ligada a um anel benzênico. O fenol à temperatura e pressão ambiente é sólido, cristalino, cáustico e pouco solúvel em água. Sua fórmula molecular é C_6H_5OH . Possui ponto de fusão de 40,89 °C, ponto de ebulição de 181,87°C. É uma valiosa matéria-prima para a indústria de polímeros, sendo componente fundamental para a produção de policarbonatos, poliepoxidos e nylon, além de ser usado na preparação de vários tipos de fármacos. As principais aplicações do fenol encontram-se em: produção de desinfetantes; preparação de resinas e polímeros, como a baquelite; preparação do ácido pícrico, usado na preparação de explosivos; síntese da aspirina e de outros medicamentos.

Fenol e seus derivados são frequentemente utilizados ou produzidos em processos industriais e estão associados à poluição das águas [44]. A alta toxicidade e sua propriedade de induzir mutações e carcinomas em organismos vivos, o identificam como uma séria ameaça ao meio ambiente [45,46]. Desta forma, estudos de plasmas para remoção de espécies fenólicas de resíduos industriais líquidos têm sido de grande importância como medida de tratamento deste tipo de poluição [47–50].

O fenol é uma subunidade estrutural da lignina. Como a conversão da biomassa em biocombustíveis envolve processos com macromoléculas como a lignina, uma investigação sobre seções de choque de espalhamento de elétrons por essa molécula irá subsidiar a utilização de plasmas à pressão atmosférica no pré-tratamento da biomassa lignocelulósica, crucial para

⁵ Também chamado de benzenol, ácido carbólico, ácido fénico (ou ácido fênico, no Brasil), ácido fenílico, hidroxibenzeno e monohidroxibenzeno.

o entendimento de processos envolvendo compostos fenólicos derivados da biomassa lignocelulósica, tais como o álcool p-cumarílico [30].

Álcool p-cumarílico

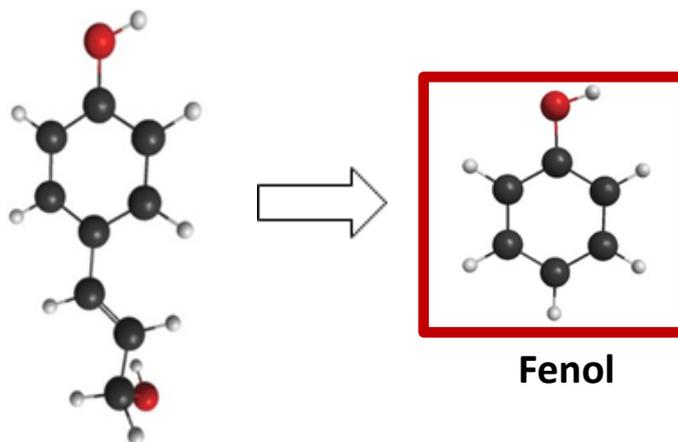


Figura 4.1 - Molécula de fenol identificada em estruturas maiores derivadas da biomassa lignocelulósica tal como o álcool p-cumarílico.

4.1.2 Espectroscopia do fenol

A molécula de fenol possui uma simetria C_s , e, no seu estado eletrônico fundamental possui configuração eletrônica de acordo com [118]:

$$X^1A'[(1a')^2(2a')^2(3a')^2(4a')^2(5a')^2(6a')^2(7a')^2(8a')^2(9a')^2(10a')^2(11a')^2(12a')^2(13a')^2(14a')^2(15a')^2(16a')^2(17a')^2(18a')^2(1a'')^2(19a')^2(20a')^2(21a')^2(2a'')^2(3a'')^2(4a'')^2]$$

Uma análise detalhada dos estados eletrônicos excitados pode ser realizada a partir da comparação de espectros de perda de energia de elétrons obtidos em diferentes condições cinemáticas (Figura4.2):

- Feixe incidente de elétrons de baixa energia e um grande ângulo de espalhamento;
- Feixe incidente de elétrons de baixa energia e um pequeno ângulo de espalhamento;
- Feixe incidente de elétrons de energia intermediária e um pequeno ângulo de espalhamento.

Para o caso da Figura 4.2(a), o feixe incidente de elétrons de baixa energia e o alto ângulo de espalhamento permitem que excitações proibidas por dipolo tenham intensidades significativas em relação às intensidades das excitações permitidas por dipolo. Por outro lado, observando a Figura 4.2(b) e a Figura 4.2(c), fica evidente que tais intensidades não são significativas uma vez que o pequeno ângulo de espalhamento simula transições induzidas por dipolo [127] e, portanto, esses espectros são dominados por excitações permitidas por dipolo. Os espectros apresentados nas Figs. 4.2(b) e 4.2(c) notabilizam-se pela ótima concordância com os espectros de fotoabsorção [128] e de perda de energia de elétrons [129] (para ângulo de espalhamento $\theta = 0^\circ$), medidos anteriormente.

Além dos estudos realizados no presente trabalho, outros trabalhos podem ser destacados em relação ao espalhamento de elétrons pela molécula de fenol como o estudo de transmissão de elétrons de estados iônicos negativos de fenol realizado por Jordan *et al.* [127], e a investigação de processos de captura eletrônica dissociativa deste alvo [130]. Dada a grande importância do fenol de um modo geral, a ausência de mais informações acerca dessa molécula é um tanto surpreendente e o presente trabalho espera contribuir de maneira inédita para o conjunto de informações sobre este alvo.

As atribuições espectroscópicas das bandas observadas experimentalmente serão discutidas detalhadamente na sequência. Com o objetivo de auxiliar na atribuição das bandas para os estados excitados nos espectros do fenol, foram utilizados cálculos empregando uma base mínima de orbitais para configuração de interação com excitações simples (MOBSCI – “*minimum orbital basis for single excitation configuration interaction*”) para representar o alvo, e em nível de Full-FSCI (*full-single configuration interaction*) e TD-DFT (*Time-dependent density functional theory*) [39], de forma que na Tabela 4.1 é possível observar a relação de todas as bandas observadas experimentalmente e suas respectivas atribuições teóricas.

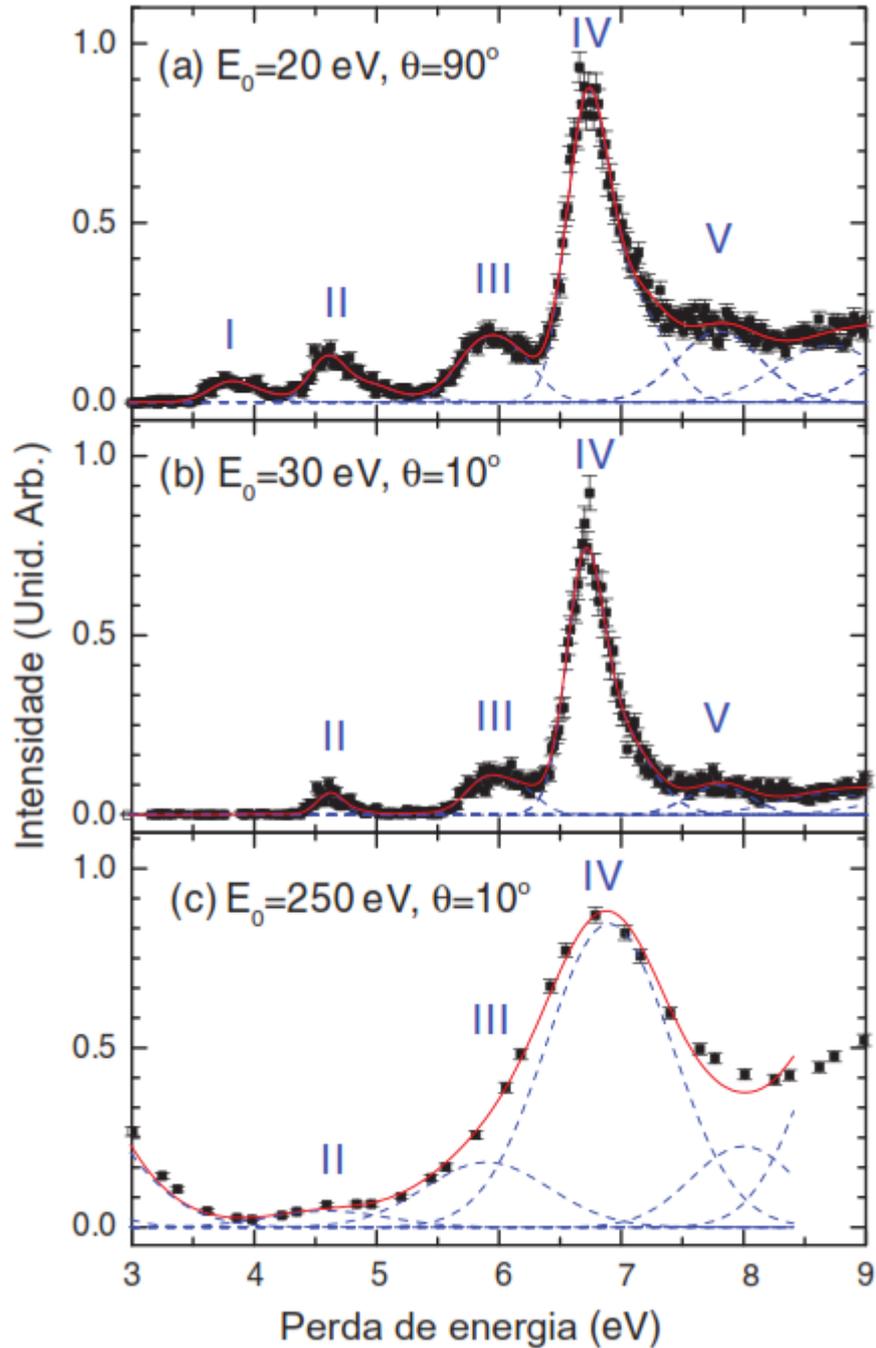


Figura 4.2 - Espectros de perda de energia de elétrons para diferentes condições cinemáticas de espalhamento: (a) Energia de incidência de 20 eV e ângulo de espalhamento de 90° ; (b) Energia de incidência de 30 eV e ângulo de espalhamento de 10° ; (c) Energia de incidência de 250 eV e ângulo de espalhamento de 10° . A linha sólida representa a deconvolução espectral de todo o espectro enquanto que as linhas pontilhadas representam os ajustes para cada estrutura.

A espectroscopia do fenol apresenta grandes semelhanças com os estados excitados tripletos e singletos observados para a estrutura benzênica [11] ou análogos benzênicos como a pirimidina [131–133]. Desta forma, a interpretação dos estados excitados do fenol realizada neste trabalho é fundamentada nestas semelhanças, combinadas com o vasto conjunto de estudos disponíveis para alvos benzênicos.

Os cálculos TD-DFT e CI preveem duas excitações de estados tripletos de baixas intensidades na região de perda de energia de $E_p \sim 3,4 - 4,3\text{eV}$, e, estão em concordância com a estrutura observada nos espectros obtidos, a Banda I Fig 4.2(a), composta de dois estados eletrônicos não resolvidos experimentalmente de caráter tripleto. Além disso, a ocorrência de estados tripletos excitados nesta faixa de energia já foi independentemente observada por medidas de fosforescência do fenol [134]. Esta banda possui uma intensidade significativa apenas para o caso da colisão em condições de alto ângulo de espalhamento, sendo substancialmente fraca nos espectros apresentados para as outras condições cinemáticas. Esta característica é peculiar de sem emissão de radiação do estado singleto para o estado tripleto (*intersystem crossing*) que são proibidas por dipolo.

Uma segunda estrutura, a Banda II, pode ser observada na faixa de perda entre 4,3 e 5,4 eV, de modo que os cálculos TD-DFT e CI concordam que a atribuição dessa banda se trata de uma fraca transição permitida por dipolo $\pi\pi^*$ combinada com transições proibidas por dipolo e outras transições permitidas por dipolo extremamente fracas. É possível observar que sob diferentes condições de ângulos de espalhamento e energia de incidência dos elétrons, a ocorrência nessa região de excitações de estados tripletos, além dos singletos já mencionados, ocasiona uma alteração no perfil da linha desta estrutura. Cálculos teóricos realizados por *Darryl Jones* [39] corroboram com essa observação, de maneira que três estados tripletos são esperados nesse intervalo de energia. Os cálculos em nível de MOB-SCI e Full-SCI superestimam a maioria das energias de excitação com respeito às estruturas experimentais observadas, exceto o primeiro estado tripleto, para o qual a energia é subestimada.

De particular interesse são os estados associados a Banda II, que correspondem a uma transição permitida por dipolo $^1A'(\pi\pi^*)$ acoplada a uma fraca transição, também permitida por dipolo $^1A''(\pi\sigma^*)$, através de uma interseção cônica. O estado $^1A''$ está relacionado à fotodissociação na direção de uma coordenada de reação OH, pertencente ao caráter anti-ligante da ligação OH [135–141].

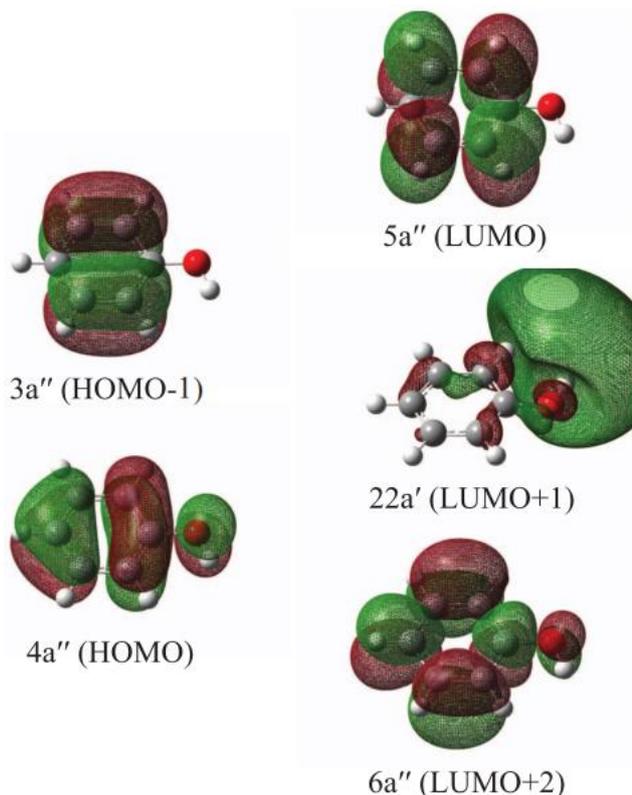
Tabela 4.1 - Valores teóricos e experimentais de energias de excitação, excitações dominantes e força de oscilador ótico (f_o).

Banda	Perda de energia (eV)	Estado	TD-DFT			MOB-SCI		Full-SCI	
			Energia (eV)	Excitações Dominantes	f_o	Energia (eV)	f_o	Energia (eV)	f_o
I	3,4- 4,3	³ A'	3,71	3a"→5a"; 4a"→6a"	0	3,57	0	3,29	0
		³ A'	4,10	4a"→5a"	0	4,73	0	4,49	0
II	4,3-5,4	³ A'	4,53	3a"→5a"; 4a"→6a"	0	4,90	0	4,78	0
		¹ A'	4,99	3a"→6a"; 4a"→5a"	0,0312	6,09	0,0248	5,82	0,0381
		³ A"	5,06	4a"→22a'	0	6,16	0	5,94	0
		¹ A"	5,13	4a"→22a'	0,0001	6,21	0,0001	6,06	0,0001
		³ A'	5,30	3a"→6a"	0	6,03	0	5,73	0
III	5,4-6,3	³ A"	5,53	4a"→23a'	0	6,78	0	6,53	0
		¹ A"	5,57	4a"→23a'	0,0034	6,86	0,0274	6,68	0,0177
		¹ A'	5,76	3a"→5a"; 4a"→6a"	0,0328	6,80	0,0031	6,12	0,0025
		³ A"	5,90	3a"→22a'; 4a"→24a'	0	6,92	0	6,73	0
		¹ A"	5,92	4a"→24a'	0				
		³ A"	5,95	3a"→22a"; 4a"→24a'	0				
		¹ A"	5,98	3a"→22a'	0,0021	6,99	0	6,86	0,0020
		³ A"	6,27	4a"→25a'	0				
IV	6.2-7.3	¹ A"	6,31	4a"→ 25a'	0,0115				
		³ A"	6,32	3a"→ 23a'	0				
		¹ A"	6,35	3a"→ 23a'	0,0010				
		³ A"	6,52	4a"→ 26a'	0				
		¹ A"	6,54	4a"→ 26a'	0				
		³ A"	6,63	3a"→ 24a'	0				
		¹ A'	6,66	3a"→ 6a"	0,3744				
		¹ A"	6,66	3a"→ 24a'	0,0202				
		¹ A'	6,71	3a"→ 5a"; 4a"→ 6a"	0,5827				
		³ A"	6,84	4a"→27a'; 4a"→28a'	0				
		³ A'	6,85	2a"→ 5a"	0				
		³ A'	6,93	4a"→ 7a"	0				
		¹ A"	6,93	4a"→27a'; 4a"→28a'	0,0009				
		¹ A'	7,01	4a"→ 7a"	0,0148				
		³ A"	7,07	3a"→ 25a'	0				
		¹ A"	7,08	3a"→ 25a'	0				
		³ A'	7,11	2a"→ 6a"	0				
		³ A"	7,19	4a"→ 27a';4a"→28a'	0				
¹ A"	7,22	4a"→ 27a';4a"→28a'	0,0005						
³ A"	7,27	21a'→ 5a"	0						
³ A"	7,29	3a"→ 26a'	0						
V	7,3-8,6	¹ A"	7,32	3a"→ 26a'	0,0002				
		¹ A"	7,57	21a'→ 5a"	0,0043				
		³ A"	7,58	4a"→ 29a'	0				
		³ A"	7,59	3a"→27a'; 3a"→28a'	0				

O estado fundamental dominante ocupado (HOMO) e os orbitais virtuais (LUMO) obtidos por cálculos em nível de B3LYP/aug-cc-ppVDZ estão apresentados na Figura 4.3. A quebra de simetria em relação ao benzeno gerada pela presença do grupo OH no fenol divide energeticamente os orbitais virtuais aromáticos π^* , que são então separados por um orbital

virtual σ^* . Assim, não é surpreendente que a superfície de energia potencial do fenol apresente intersecções cônicas que permitem transições sem emissão de radiação entre os estados excitados. Desta forma, o estudo da excitação desta banda por impacto de elétrons é extremamente importante, uma vez que conduz à análise do potencial de degradação de espécies fenólicas tais como a lignina através de processos estimulados por espalhamento de elétrons.

Figura 4.3 - Representação dos orbitais moleculares dominantes que participam de



transições do estado fundamental para o estado excitado na região da interseção cônica. Fonte: (JONES et al., 2014).

A banda seguinte, a Banda III, presente na região de perda de energia entre 5,4 e 6,3eV é também dominada basicamente por transições permitidas por dipolo, apesar de que algumas contribuições de tripleto não podem ser desprezadas. A espectroscopia desta banda é também interessante, uma vez que seu comportamento é consistente com os estados eletrônicos excitados $^1B_{1u} + ^3E_{2g}$ no benzeno [11]. Os cálculos TD-DFT e CI preveem fracas intensidades espectrais para os estados $^1A'$ e $^1A''$, de forma que tal informação é corroborada com o fato de que a força de oscilador calculada a partir dos estados nesta região de perda de energia é abaixo do esperado, em relação ao observado experimentalmente para as Bandas II e IV. É importante salientar que há uma similaridade entre este comportamento e o observado para o benzeno, no

qual o processo de excitação é fraco. Entretanto, para o benzeno, foi observado que as perturbações geométricas que acompanham o movimento vibracional aumentam significativamente a transição $\pi\pi^*$. Esta questão será melhor abordada posteriormente na discussão sobre a obtenção de força de oscilador experimentalmente.

A Banda IV observada na faixa de perda de energia entre 6,3 e 7,3eV, é atribuída a uma grande mistura de estados singletos (permitidos por dipolo) e tripletos (proibidos por dipolo). Entretanto, ela apresenta uma intensa estrutura devida a uma transição $\pi\pi^*$ associada ao anel aromático. O grupo OH gera apenas uma pequena separação energética de dois estados $^1A'$. Novamente é possível encontrar uma forte correlação com o estado eletrônico $^1E_{1u}$ do benzeno [11]. Os valores de energia obtidos através dos cálculos de TD-DFT são consistentes com as observações experimentais, onde não há uma evidente separação energética observada.

A Banda V pode ser observada com uma boa intensidade entre os valores de perda de energia de 7,3 e 8,6eV, região dominada por processos de excitação de Rydberg, que se estendem até o primeiro potencial de ionização $I=8,64\text{eV}$ [118]. Algumas excitações de Rydberg foram derivadas utilizando correções de perturbações de segunda ordem para cálculos de CASSCF (*complete active space self-consistent field*) [142]. A interpretação espectroscópica realizada neste trabalho para as transições singleto-singleto é consistente com a realizada por Lorentzon *et al.* [142], utilizando cálculos de CASSCF, apesar de haver diferenças significativas entre as energias de excitação CASSCF e as obtidas experimentalmente. As atribuições espectroscópicas deste trabalho foram realizadas através da comparação das bandas experimentais com os dados teóricos calculados nos diferentes níveis, conforme já discutido anteriormente.

O espectrômetro de perda de energia de elétrons para baixas energias de incidência possui uma resolução de $\sim 70\text{meV}$, o que não permite acessar uma maior quantidade de atribuições para as transições de Rydberg, o que poderia ser alcançado com experimentos de alta resolução de fotoabsorção, que permitiriam atingir completamente estas progressões na molécula de fenol.

4.1.3 Seções de choque diferenciais e força de oscilador para processos de excitação eletrônica do fenol para energia de impacto de 250eV

Para converter os espectros de perda de energia de elétrons em seções de choque dos processos de excitação é necessário utilizar a expressão (Equação 3.8):

$$SCD_n(E_0, \theta) = \frac{A_n(E_0, \theta)}{A_0(E_0, \theta)} SCD_0(E_0, \theta). \quad (4.1)$$

Assim, é necessário determinar as áreas abaixo das estruturas elástica e inelástica e conhecer o valor da seção de choque diferencial elástica. No entanto, a literatura não apresenta dados nem teóricos nem experimentais disponíveis de seção de choque diferencial elástica para o fenol com energia de incidência dos elétrons de 250eV. Entretanto, o fenol é um derivado mono-substituído da molécula de benzeno que já foi ostensivamente estudada, de forma que, os estudos experimentais a partir do benzeno, tolueno ($C_6H_5CH_3$) e benzotrifluoreto ($C_6H_5CF_3$) tem revelado uma grande semelhança entre suas SCD elásticas, tanto em forma quanto em valores absolutos [143]. Este fato foi corroborado por valores de SCD elástica calculados utilizando o método multicanal de Schwinger, que mostraram que as seções de choque do fenol [144] e do benzeno [145] são similares. Assim, no presente trabalho foi utilizado valores de seção de choque elástica do benzeno para normalizar os valores de seção de choque dos canais de excitação inelásticos do fenol, devida à ausência de valores de seção de choque elástica experimentais do fenol.

Com o objetivo de obter dados de espalhamento elástico dentro da faixa angular de 3° a 50° e energia de incidência de 250eV, foi utilizada valores de seção de choque diferencial elástica obtidos a partir do modelo “*independent atom model static exchange-polarization*” (IAM-SEP) [146]. Os valores obtidos por este modelo foram renormalizados para se igualarem aos dados experimentais de espalhamento elástico disponíveis para o benzeno na faixa de 10°-60°. Todos os dados de espalhamento elástico teóricos e experimentais para 250eV foram obtidos através de uma média dos dados medidos ou calculados para energias de 200 e 300 eV disponíveis em Sanches *et al.* [146]. Na Figura 4.4 é possível observar uma ótima concordância entre as seções de choque obtidos pelo IAM-SEP, reescaladas com os dados experimentais disponíveis.

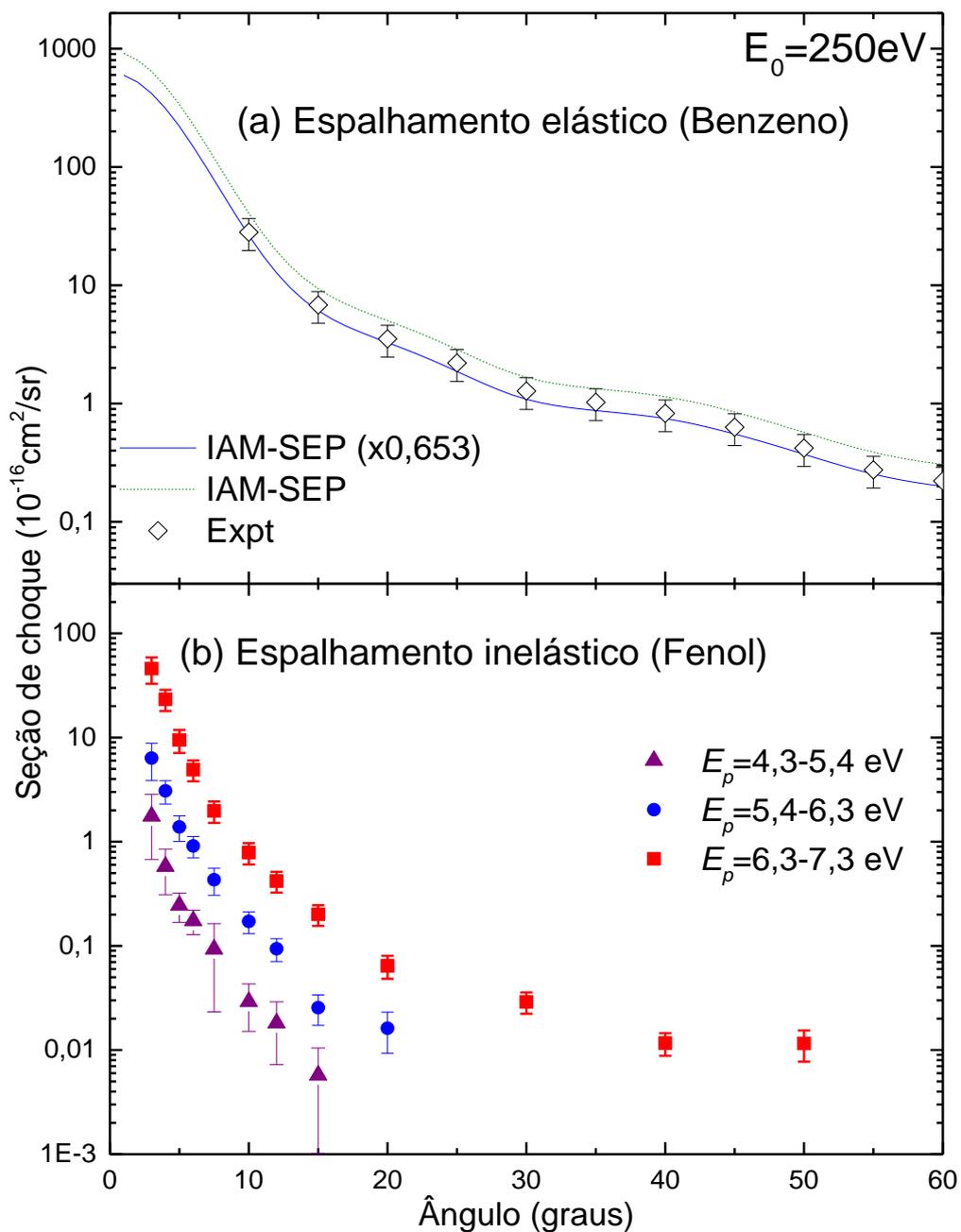


Figura 4.4 - Seções de choque por impacto de elétrons para energia de incidência de 250eV. (a) (\diamond) Dados experimentais. (---) Dados teóricos e (—) dados teóricos reescalados da seção de choque de espalhamento elástico do benzeno. [146]. (b) (\blacktriangle) Excitação da banda II ($E_p = 4,3-5,4 \text{ eV}$) do fenol, (\bullet) Excitação da banda III ($E_p = 5,4-6,3 \text{ eV}$) do fenol, (\blacksquare) excitação da banda IV ($E_p = 6,3-7,3 \text{ eV}$) do fenol.

Os espectros de perda de energia obtidos neste trabalho, foram convertidos em seções de choque diferenciais para excitação por impacto de elétrons dos canais permitidos por dipolo (Bandas II, III e IV), usando a decomposição espectral discutida no Capítulo 3, que foram tabeladas (Tabela 4.2) e dispostas em gráficos [Figura 4.4 (b)] em conjunto com os valores de seção de choque elástica do benzeno [Figura 4.4 (a)]. Os dados de seção de choque elástica estão incluídos na Tabela 4.2 para que fosse possível reescalar os dados experimentais de excitação para o fenol. As seções de choque para estas excitações atingem seu pico sempre para pequenos valores de ângulos de espalhamento, refletindo a natureza característica dos processos de excitação $\pi\pi^*$ permitidos por dipolo nestas bandas.

Tabela 4.2 - Seções de choque diferenciais ($10^{-16}\text{cm}^2/\text{sr}$) para processos de excitação por impacto de elétrons de 250 eV na molécula de fenol.

Fonte: [39]

Ângulo de espalhamento (graus)	Elástico*		Banda II ($E_p = 4,3-5,4$ eV)		Banda III ($E_p = 5,4-6,3$ eV)		Banda IV ($E_p=4,3-5,4$ eV)	
	σ	$\Delta\sigma$	σ	$\Delta\sigma$	σ	$\Delta\sigma$	σ	$\Delta\sigma$
	3	419	84	1,8	1,1	6,4	2,5	46
4	313	62	0,58	0,27	3,08	0,78	23,3	5,4
5	220	44	0,245	0,077	1,39	0,38	9,5	2,4
6	148	30	0,174	0,046	0,91	0,21	4,9	1,1
7,5	78	16	0,093	0,07	0,43	0,13	1,98	0,46
10	26,4	5,3	0,029	0,014	0,172	0,04	0,79	0,18
12	12,7	2,5	0,018	0,011	0,094	0,023	0,42	0,094
15	6,1	1,2	0,006	0,005	0,026	0,008	0,201	0,045
20	3,27	0,65			0,016	0,007	0,064	0,016
30	1,09	0,22					0,029	0,007
40	0,75	0,15					0,012	0,003
50	0,38	0,08					0,012	0,004

* As seções de choque elásticas foram obtidas através da média dos cálculos em nível de IAM-SEP para 200 e 300 eV, e em seguida foram multiplicadas por fator de 0,653 para se ajustarem aos dados experimentais.

As seções de choque diferenciais são convertidas em força de oscilador generalizada (FOG) através da Eq. (2.76) e os valores de FOG obtidos para as bandas II, III e IV são apresentados no gráfico da Figura 4.5. Os dados de FOG foram ajustados à uma curva de acordo com a forma funcional analítica do FOG da Eq. (2.79) [81], onde a curva encontrada também está apresentada na Figura 4.5, de forma que a ótima qualidade do ajuste desta curva para cada conjunto de dados experimentais deve ser ressaltada. A importância dessas curvas ajustadas se dá principalmente pelo fato de que é possível obter valores de força de oscilador ótico (FOO) para o limite em que a transferência momento tende a zero ($K^2 \rightarrow 0$). Assim, os valores de FOO obtidos foram tabelados na Tabela 4.3, junto com dados de FOO obtidos anteriormente a partir de espectros de fotoabsorção [128]. Além disso, na Tabela 4.3 também estão apresentadas FOO calculadas a partir da soma dos valores de FOO para cada um dos estados atribuídos em cada banda experimental. Para os cálculos de MOB-SCI e Full SCI é possível observar que em alguns casos a soma é apenas sobre os estados abrangidos pelos cálculos.

A partir da Tabela 4.3 fica clara a ótima concordância entre as FOO obtidas neste trabalho a partir do formalismo da FOG e os dados disponíveis na literatura, obtidos a partir dos espectros de fotoabsorção. Este fato auxilia de forma independente a validar a escolha de se utilizar os dados de SCD elástica do benzeno, para normalização dos dados de SCD inelásticas do fenol obtidos neste trabalho.

Os resultados apresentados sugerem que os valores de FOO estão sutilmente abaixo daqueles obtidos a partir da técnica de fotoabsorção. No entanto, este comportamento é esperado, uma vez que como a energia de impacto dos elétrons é de 250 eV, tal valor pode não ser suficientemente alto para considerar a abordagem do limite ótico [147]. No presente trabalho, os dados de FOO obtidos são consistentes com os obtidos utilizando a técnica de fotoabsorção dentro de uma margem de 25%, o que é comparável à incerteza dos valores de seção de choque e força de oscilador obtidos. É possível afirmar que os valores de FOO apresentados aqui são bastante razoáveis.

Tabela 4.3 - Valores teóricos e experimentais para força de oscilador ótico f_0 . Fonte: [39]

Banda	Perda de energia (eV)	Dados Experimentais		Cálculos teóricos (Jones et al., 2014)		
		Dados deste trabalho	Fotoabsorção (Kimura & Nagakura, 1965)	TD-DFT	MOB-SCI	Ful-SCI
II	4,3–5,4	$0,016 \pm 0,003$	0,02	0,031	0,025	0,038
III	5,4–6,3	$0,103 \pm 0,010$	0,132	0,038	0,031 ^a	0,020 ^a
IV	6,3–7,3	$1,068 \pm 0,076$	1,103	1,006		

^a Indica a soma parcial sobre os estados inclusos no cálculo.

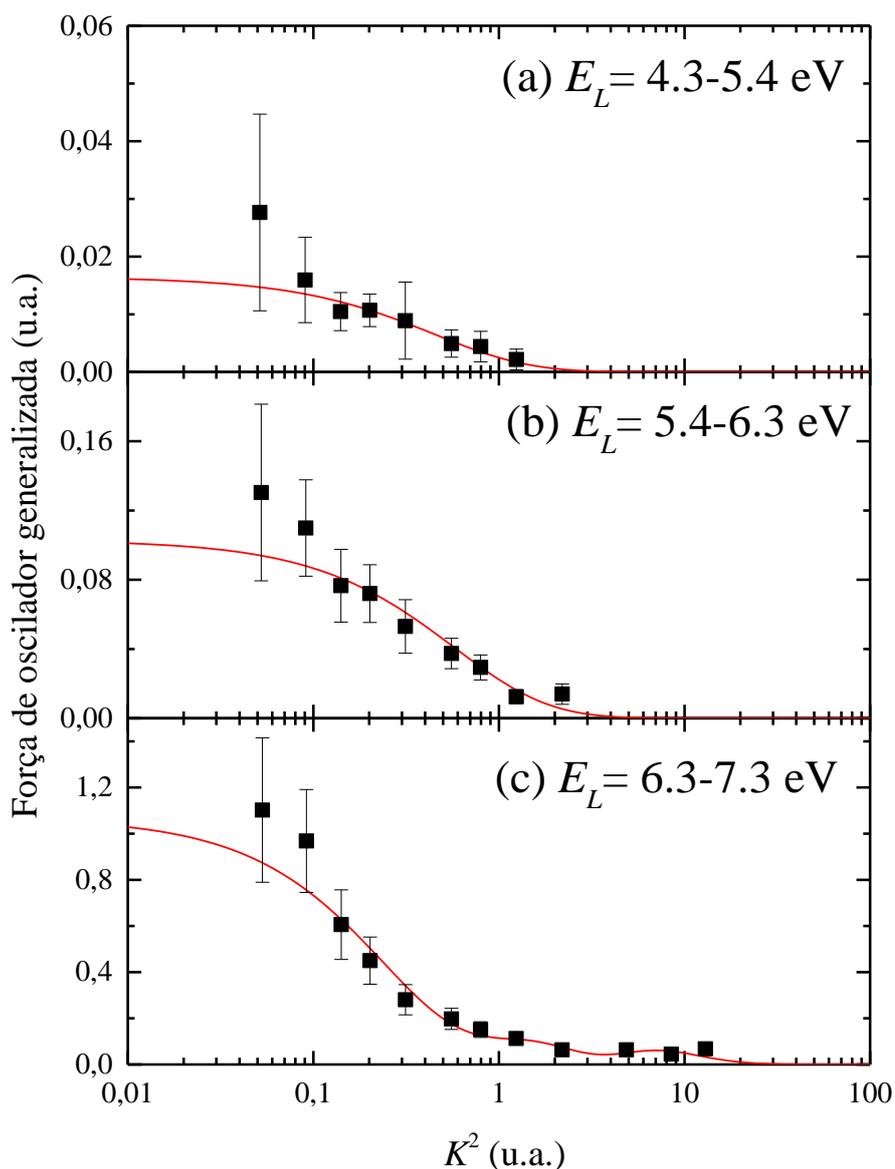


Figura 4.5 - Dados de força de oscilador generalizada obtida experimentalmente para a excitação da: (a) Banda II, (b) Banda III e (c) Banda IV do fenol. Fonte: [39]

Comparando os valores de FOO gerados neste trabalho, àqueles obtidos com a técnica de fotoabsorção e os valores calculados, observa-se que para a Banda II, os cálculos em níveis de TD-DFT, MOB-SCI e Full-SCI fornecem valores que estão em boa concordância com os dados obtidos experimentalmente. No caso da Banda IV, os cálculos de TD-DFT também fornecem valor de FOO consistente com os valores experimentais. Para a Banda III, os valores de FOO calculados estão substancialmente abaixo dos experimentais, comportamento este bastante similar àquele encontrado para os cálculos teóricos da banda de excitação similar no benzeno (${}^1B_{1u}$) [11,148]. Os cálculos foram realizados na geometria de equilíbrio onde a

transição $\pi\pi^*$ possui uma intensidade ótica fraca. O movimento vibracional do alvo pode se acoplar ao processo de excitação para produzir uma FOO experimental observada bem maior [149]. Para as bandas III e IV os valores de força de oscilador são comparáveis aos valores obtidos para o benzeno. Para a Banda II, a quebra da simetria faz com que os processos de excitação sejam favorecidos no fenol comparativamente aos do benzeno. A ótima concordância observada entre a FOO obtida a partir da fotoabsorção e a FOO obtida a partir da abordagem da FOG sugere que na ausência de dados teóricos ou experimentais adicionais de espalhamento de elétrons, o ajuste da curva para os valores de FOG pode ser utilizado para obter SCD de espalhamento inelástico de elétrons para as transições permitidas por dipolo do fenol em uma extensa faixa de energia.

4.2 SEÇÕES DE CHOQUE DIFERENCIAIS PARA EXCITAÇÃO POR IMPACTO DE ELÉTRONS DAS BANDAS ELETRÔNICAS DO FENOL

Neste tópico serão apresentados resultados a partir de uma investigação experimental e teórica do espalhamento de elétrons na molécula de C_6H_5OH , abrangendo dados de SCD de excitação eletrônica para baixas energias de incidência de elétrons. Os valores de seção de choque diferencial foram medidos para a excitação dos estados eletrônicos do alvo com energia de incidência do feixe eletrônico na faixa de 15-40eV e ângulos de espalhamento na faixa entre 10° e 90° com resolução energética de $\sim 80\text{meV}$ [38]. A molécula de fenol possui um momento de dipolo permanente da ordem de $\sim 1,33\text{ D}$ [150] ou $1,42\text{ D}$ [30] e uma polarizabilidade de dipolo média de $10,53\text{ \AA}^3$ [30] ou $10,54\text{ \AA}^3$ [150], o que gera a necessidade de investigação sobre o comportamento destas propriedades em suas SCD, principalmente na sua distribuição angular. A escolha da SCD elástica do benzeno para a normalização das SCD's inelásticas do fenol é respaldada pelo fato de que cálculos realizados dentro da perspectiva teórica do método multicanal de Schwinger com pseudo potenciais (“SMCPPP” - *Schwinger Multichannel Method with Pseudo-potentials* -) para seção de choque diferencial elástica do fenol [38] apresentaram em geral valores com boa concordância com as medidas para o benzeno de Cho *et al.* [151] tanto em termos de valores absolutos quanto em distribuição angular, para cada energia estudada na faixa de energia entre 15eV e 40eV e para ângulos na faixa de 10° - 90° . Assim, nesta seção será verificado se este comportamento entre fenol e benzeno [11] permanece válido, quando comparada suas respectivas SCD's para seus estados eletrônicos obtidas experimentalmente.

Os diferentes espectros de perda de energia de elétrons do fenol foram obtidos com feixe de elétrons com intensidades de 1-5nA, energia de impacto de 15, 20, 30 e 40 eV, para a faixa angular de 10-90° para cada valor de energia. Os espectros foram deconvoluídos em contribuições a partir de estados eletrônicos individuais ou combinações não resolvidas destes estados, utilizando o método de ajuste dos mínimos quadrados. Para a atribuição dos estados são necessários dados teóricos ou experimentais auxiliares de modo que se torne possível distinguir os diferentes estados acessados em uma banda que não esteja resolvida. Para cada estado, combinações de funções Gaussianas foram aplicadas para descrever os perfis espectrais para cada estrutura inelástica resolvida e para o pico de espalhamento elástico, com as posições e as larguras das Gaussianas sendo determinadas a partir dos resultados de cálculos de química quântica realizados em Jones *et al.* [39] e pela nossa resolução energética experimental.

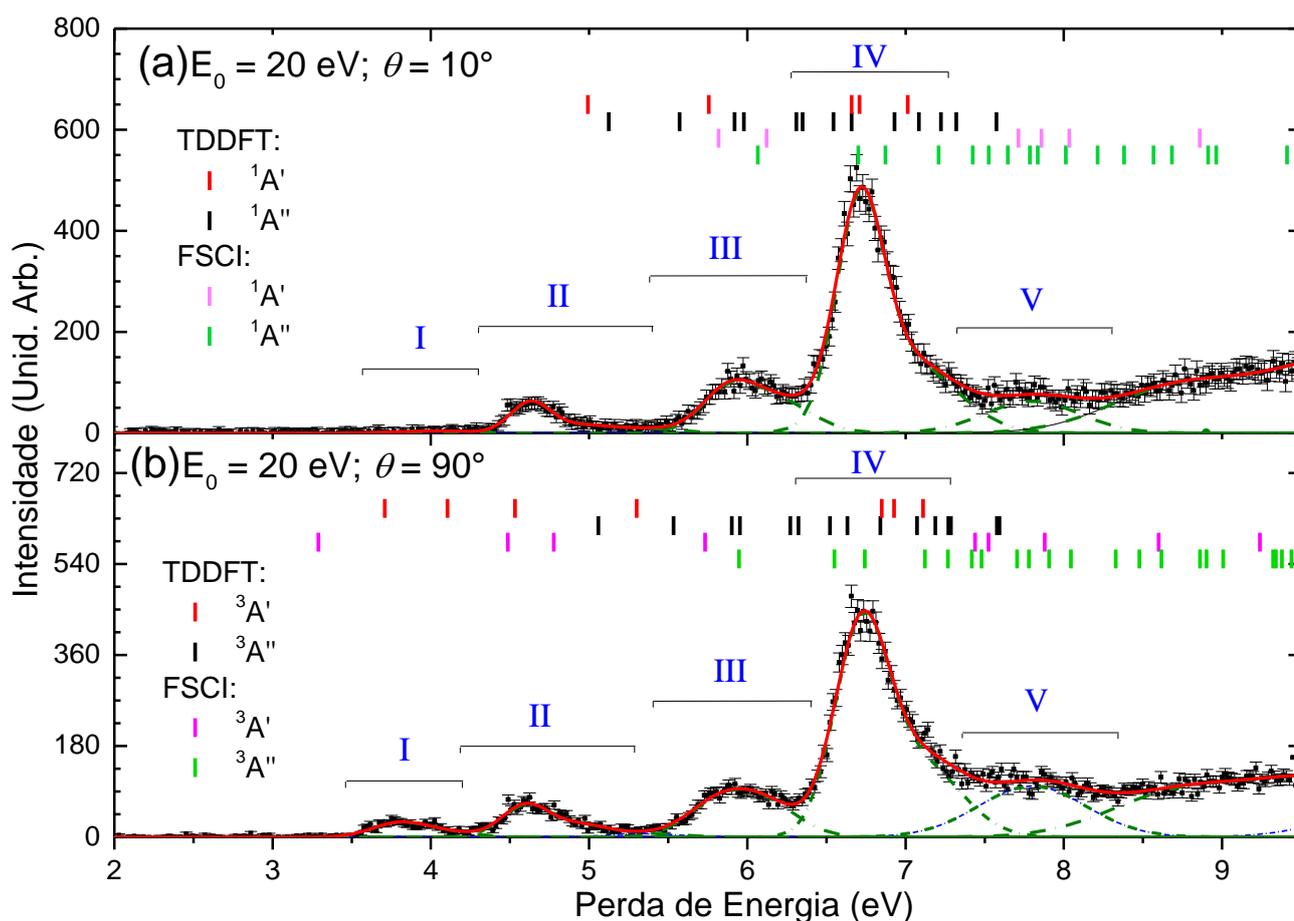


Figura 4.6 - Espectros de perda de energia de elétrons

Conforme já destacado, na Equação (4.1) observamos que para obter valores de SCD das bandas dos estados eletrônicos, é necessário ter o conhecimento de valores de SCD elástica.

No presente estudo foram utilizados valores de SCD elástica do benzeno obtidos a partir dos trabalhos de Cho *et al.* [151] e Gulley e Buckman [152] para normalizar os presentes valores de SCD inelástica para valores absolutos para cada E_0 e θ .

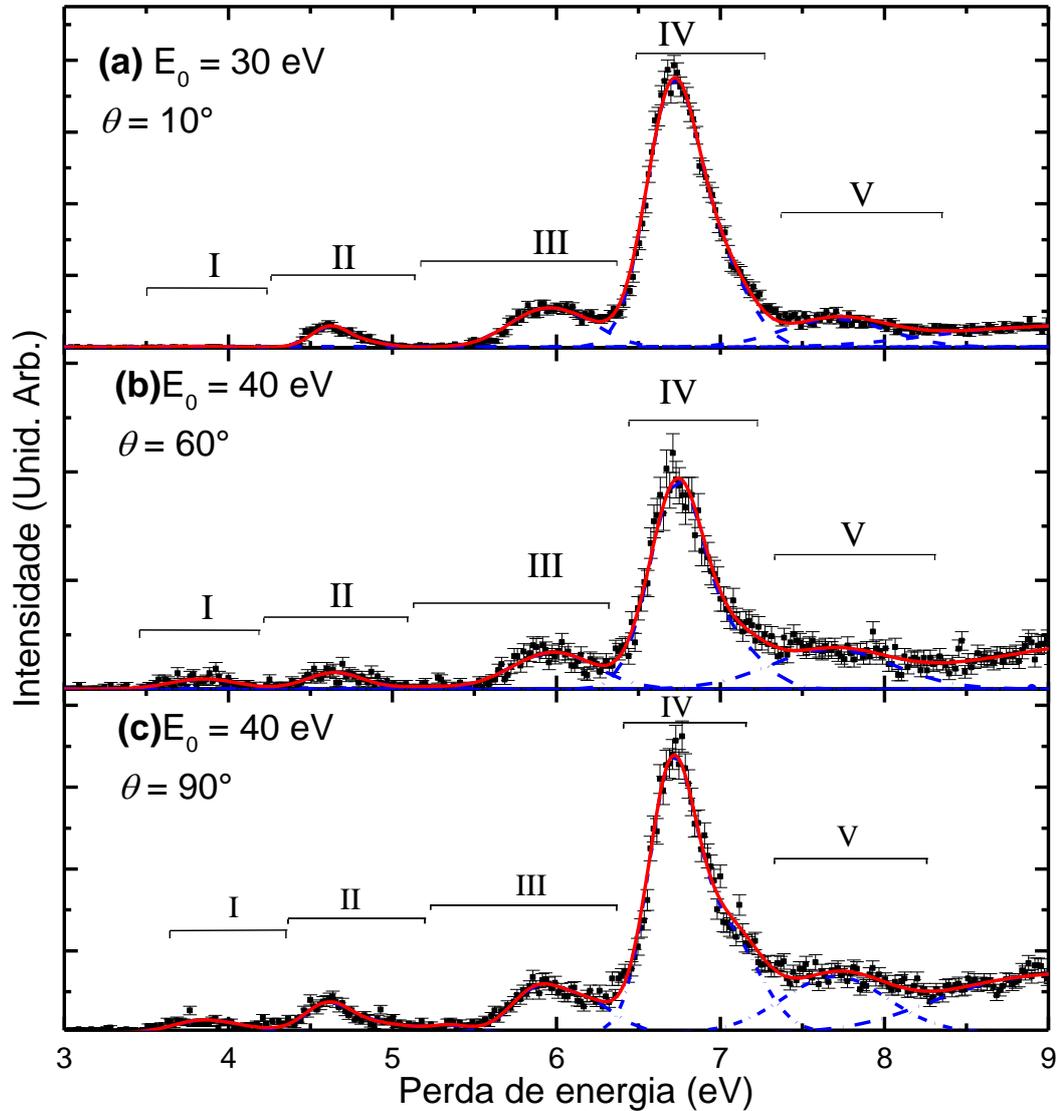


Figura 4.7 - Comparação entre diferentes espectros obtidos sob condições cinemáticas diversas

A razão R_i entre a área abaixo da curva, ajustada à i -ésima banda inelástica e, a área da banda elástica, para cada valor de E_0 e θ é relacionada à razão entre as seções de choque diferenciais:

$$R_i(E_0, \theta) = \frac{SCD_i(E_0, \theta)}{SCD_0(E_0, \theta)}. \quad (4.2)$$

É possível observar que a Equação (4.2) só é válida se a eficiência de transmissão do analisador continua constante (ou ao menos é bem caracterizada) através da faixa angular e de perda de energia estudada (ver Capítulo 3). Os resultados deste trabalho mostram que esta eficiência é igual à unidade, dentro de uma incerteza de 20%. Os resultados para a razão R_i de todas as bandas eletrônicas são apresentados para cada energia nas primeiras colunas das Tabelas 4.4, 4.5, 4.6, 4.7 e 4.8.

Esta melhor concordância se deve à melhor exatidão nos cálculos relacionada à incorporação de efeitos de acoplamento multicanal [144], como pode ser visto na Figura 4.8. Seria também bastante razoável utilizar os valores obtidos a partir dos resultados de SMCPP de da Costa *et al.* [144] para o espalhamento elástico em fenol, no intuito de se normalizar dos dados inelásticos deste alvo. No caso em que os cálculos de SMCPP para o fenol e os dados de SCD elástica para o benzeno não apresentam excelente concordância, como por exemplo para energia de incidência dos elétrons de 40eV e ângulo de espalhamento de 90°, a discrepância de cerca de 28% é da mesma ordem de grandeza das incertezas apresentadas nas Tabelas 4.4-4.8 e, portanto, a escolha da normalização entre estas opções não é tão crítica para a obtenção dos dados finais.

O nível de concordância dentro da presente faixa de energia entre os dados do canal elástico do benzeno e do fenol é, a princípio, surpreendente, dado que o benzeno é uma espécie apolar, enquanto o fenol possui um momento de dipolo permanente, apesar de ambas moléculas possuírem valores de polarizabilidade dipolar altos e quase idênticos. Como o valor do momento de dipolo do fenol é aproximadamente apenas 2/3 do momento de dipolo da água ($\sim 1,85$ D), seria possível antecipar que a polarizabilidade e as correlações de curto alcance são mais importantes para descrever a dinâmica de espalhamento no fenol, dando assim uma justificativa plausível para o comportamento observado no canal elástico. Isso será melhor abordado nos próximos parágrafos onde será feita uma comparação entre as SCD's das bandas III e IV para 15eV e 30eV do fenol com as SCD'S para os estados eletrônicos ($^1B_{1u} + ^3E_{2g}$) e $^1E_{1u}$ do benzeno.

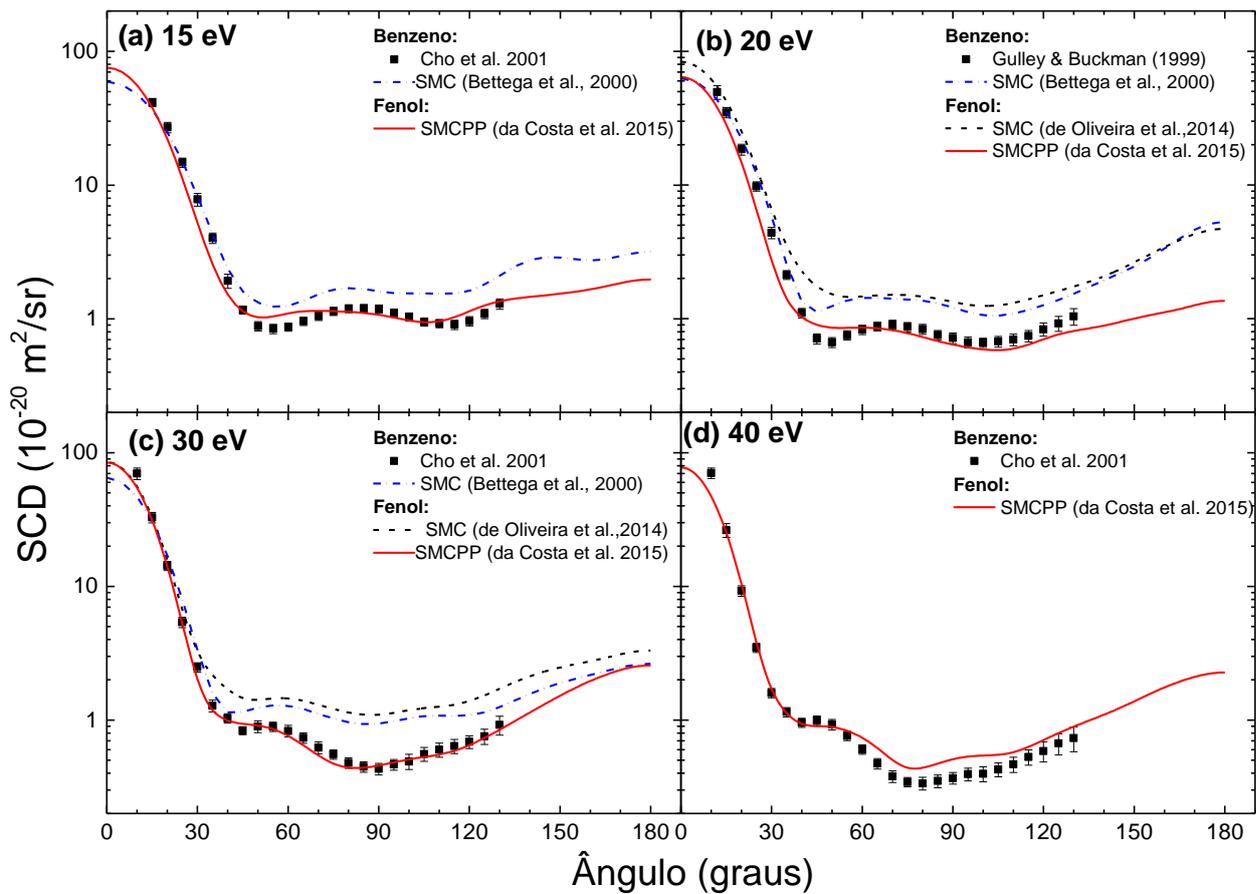


Figura 4.8 - Seção de choque diferencial elástica. Comparação entre os dados teóricos e experimentais para o benzeno e os dados teóricos para o fenol.

Os resultados para as SCD's inelásticas e suas respectivas incertezas estão listados nas Tabelas 4.4-4.8 para as bandas I-V de excitação de estados eletrônicos por impacto de elétrons, respectivamente.

4.2.1 Erros

A incerteza total relacionada aos dados de SCD's inelásticas para o fenol encontra-se na faixa entre 22%-97% com o valor preciso do erro sendo dependente da energia, ângulo de espalhamento e banda do estado eletrônico em questão. É importante ressaltar que o limite superior desta faixa de erros é apenas aplicável para a Banda I (relacionada aos estados tripleto) para pequenos ângulos de espalhamento, enquanto que a grande parte dos dados de SCD medidas neste trabalho está na faixa entre 22% e 35%.

4.2.2 Discussão sobre os dados de SCD inelásticas

Nas Tabelas 4.4-4.8, estão dispostos os valores de SCD para excitação por impacto de elétrons das bandas I, II, III, IV e V (Figura 4.6) dos estados eletrônicos do fenol, em conjunto com seus respectivos erros apresentados em nível de um desvio padrão. Todos os dados experimentais estão dispostos nos gráficos das Figuras 4.9-4.13, para cada uma das energias de impacto de elétrons (15eV, 20eV, 30eV e 40eV). Em todos dos gráficos das Figuras 4.9-4.13 também estão inclusos os resultados advindos dos cálculos teóricos, gerados a partir de vários níveis de complexidade computacional. A partir destes dados, será feita agora uma comparação entre os dados teóricos e experimentais para cada banda.

Tabela 4.4 Razão R_i ($\times 10^{-3}$), seção de choque diferencial ($\times 10^{-23}$ m²/sr) e incerteza relacionada (%) para excitação por impacto de elétrons da Banda I, (3.5 – 4.3 eV)

Θ (°)	15eV			20eV			30eV			40eV		
	Razão	SCD	Incert.	Razão	SCD	Incert.	Razão	SCD	Incert.	Razão	SCD	Incert.
10	---	---	---	0.09	12.83	57	0.12	8.54	71	---	---	---
15	---	---	---	0.36	12.65	66	0.14	4.64	97	0.31	8.09	88
20	0.92	24.96	43	0.25	4.60	67	0.18	2.54	81	0.40	3.66	74
30	8.08	63.16	42	2.11	9.25	44	1.46	3.63	70	2.20	3.51	75
40	14.19	27.29	46	3.83	4.23	57	2.57	2.65	63	2.74	2.62	74
50	34.39	30.40	28	3.71	2.46	67	2.73	2.45	37	2.27	2.10	61
60	19.80	17.22	44	4.84	4.00	43	2.66	2.21	49	3.59	2.17	59
70	17.10	17.93	38	6.62	5.97	34	4.74	2.95	42	5.12	1.94	36
80	19.84	23.71	31	11.00	9.17	51	5.83	2.79	40	4.62	1.55	45
90	31.64	37.52	35	11.44	8.18	41	5.25	2.26	40	4.53	1.67	55

Tabela 4.5. Razão R_i ($\times 10^{-3}$), seção de choque diferencial ($\times 10^{-23}$ m²/sr) e incerteza relacionada (%) para excitação por impacto de elétrons da Banda II, (4.3 – 5.3 eV)

Θ (°)	15eV			20eV			30eV			40eV		
	Razão	SCD	Incert.									
10	---	---	---	1.09	149.62	31	2.63	184.00	28	2.12	149.17	31
15	---	---	---	3.68	128.13	30	1.38	45.31	37	1.01	26.67	51
20	4.38	118.43	33	2.03	37.46	32	1.65	23.49	29	1.92	17.81	41
30	22.61	176.79	30	8.77	38.49	27	7.13	17.75	30	10.76	17.15	35
40	34.99	67.32	30	14.34	15.81	30	10.83	11.16	31	8.34	7.97	54
50	87.83	77.64	24	16.41	10.91	31	6.49	5.81	26	4.27	3.96	43
60	73.96	64.35	32	12.80	10.57	30	4.69	3.89	29	4.98	3.00	41
70	48.70	51.09	24	16.32	14.73	30	7.81	4.86	33	8.92	3.38	29
80	60.86	72.73	25	28.43	23.71	54	9.63	4.60	29	9.20	3.09	31
90	51.00	60.49	36	29.43	21.04	42	10.89	4.69	29	10.87	4.00	35

Conforme já mencionado, a Banda I pode ser considerada como uma estrutura constituída por dois estados tripletos experimentalmente não resolvidos, de maneira que como o estado fundamental do fenol é um estado singlete, seria possível antecipar que a interação de troca eletrônica seria o mecanismo predominante para a população destes estados tripletos. Na Figura 4.9, é possível observar que para cada energia investigada, a distribuição das SCD'S é praticamente isotrópica para o experimento com suas incertezas e para os vários níveis teóricos. Este comportamento não é assim tão surpreendente uma vez que de acordo com o já foi observado em trabalhos de Do *et al.* [153] e de Da Costa *et al.* [154], esse comportamento já ocorreu para energias intermediárias na excitação $X^1A_g \rightarrow \tilde{a}^3B_{1u}$ para o etileno tal como ocorre no presente trabalho.

Os diferentes tipos de teoria apresentados na Figura 4.9, todos dentro da abordagem SMCPP-SEP para interação de configurações com excitações simples (MOBSCI – “*minimum orbital basis for single excitation configuration interaction*”) para representar o alvo, possuem algumas divergências entre si. Estas divergências relacionam-se com a maneira que o elétron entra na região de espalhamento, se é como uma onda plana (K) ou uma onda esférica (L) ou alguma onda parcial L_{max} , e a maneira como o elétron deixa a região de colisão, como uma onda esférica até algum valor L_{max} . São apresentados para as Bandas I, II e III, quatro níveis diferentes de resultados, com L2KL representando um elétron que entra como uma onda plana e deixa a região de colisão em ondas parciais com valores de L de 0 até $L_{max} = 2$; analogamente, L2LL representa um elétron que entra e deixa a região de colisão em ondas parciais com L até $L_{max} = 2$; L4LL é muito semelhante, porém com $L_{max} = 4$ e L10KL é semelhante a L2KL, porém com $L_{max} = 10$.

Em da Costa *et al.* [144], onde foi realizado um estudo sobre o espalhamento elástico de elétrons e seção de choque total para fenol, ficou bastante claro que a melhor concordância entre teoria e dados experimentais foi encontrada para $L_{max} = 10$, portanto, dever-se-ia esperar tal comportamento no presente estudo também. Entretanto, é visível a partir da Figura 4.9 que, na verdade, a concordância é bem ruim entre teoria e experimento com $L_{max} = 10$ para cada energia em termos de valores absolutos de SCD's apesar da boa concordância em termos de forma. Tal concordância para $L_{max} = 10$ é a pior entre as quatro possibilidades. Entretanto, este paradoxo pode ser entendido. Para energia de incidência dos elétrons de 15-40 eV, todos os estados eletrônicos do fenol estão de fato abertos (Figura 4.6), enquanto que na abordagem de MOBSCI, apenas um subconjunto destes canais abertos está explicitamente incluído na descrição do alvo. Como o fluxo deve ser conservado no processo de espalhamento, a

intensidade que deveria ir para as bandas IV e V, e para alguns estados da banda III e que não são incluídos na abordagem MOBSCI, está distribuída para aqueles canais que estão de fato disponíveis para os cálculos teóricos. O efeito que isso gera é de artificialmente aumentar a magnitude dos valores de SCD teóricos, e em particular estes valores para as bandas I, II e III. É por isso que na Figura 4.9, o que deveria ser o melhor cálculo de SMCPP-SEP, ou seja, $L_{max} = 10$, na verdade superestima a magnitude da SCD experimental para cada energia. Para investigar essa competição de fluxo, foi conduzido cálculos teóricos adicionais para a banda I para o caso de uma onda plana incidente e para o caso de uma onda esférica incidente para L até $L_{max}=10$ [38]. Para energias de incidência de 15 e 20 eV, os resultados de SMCPP-SEP foram calculados para 3 canais, 8 canais, 13 canais e 23 canais na base, enquanto que para 30 e 40eV, os resultados teóricos foram calculados para 3 canais, 8 canais, 13 canais, 23 canais e 33 canais. Mesmo que os gráficos destes resultados não estejam explicitamente apresentados, é bastante claro que conforme mais canais são adicionados nos cálculos de convergência para SMCPP-SEP, os valores absolutos de SCD teórica caem (para o caso de 40 eV diminui por um fator de ~ 10) e se aproximam dos resultados experimentais. Infelizmente, os recursos computacionais disponíveis para tais cálculos estão limitados a 23 canais para 15eV e 20eV e 33 canais para 30eV e 40eV, mas é possível afirmar que esta tendência de aproximação aos dados experimentais está nitidamente estabelecida.

Tabela 4.6: Razão R_i ($\times 10^{-3}$), seção de choque diferencial ($\times 10^{-23}$ m²/sr) e incerteza relacionada (%) para excitação por impacto de elétrons da Banda III, (5.3 – 6.4 eV)

Θ (°)	15eV			20eV			30eV			40eV		
	Razão	SCD	Incert.	Razão	SCD	Incert.	Razão	SCD	Incert.	Razão	SCD	Incert.
10	---	---	---	2.28	311.01	33	8.54	596.30	24	8.21	577.41	24
15	---	---	---	7.38	257.00	23	5.01	164.23	26	5.41	142.43	27
20	10.48	283.18	33	6.04	111.43	23	5.73	81.77	23	9.63	89.28	25
30	46.64	364.61	31	14.16	62.15	24	18.12	45.08	26	23.11	36.83	24
40	59.33	114.14	26	33.66	37.13	24	23.56	24.29	23	20.76	19.85	37
50	122.05	107.89	23	31.82	21.16	28	16.52	14.80	23	13.36	12.37	25
60	83.91	73.00	28	25.08	20.72	28	14.41	11.95	25	14.76	8.90	26
70	76.56	80.31	22	28.51	25.74	23	17.56	10.92	27	17.82	6.75	25
80	90.43	108.07	25	37.71	31.45	38	24.01	11.48	24	20.65	6.94	25
90	58.85	69.79	27	44.73	31.98	35	22.04	9.50	28	21.20	7.80	26

Tabela 4.7 Razão R_i ($\times 10^{-3}$), seção de choque diferencial ($\times 10^{-23}$ m²/sr) e incerteza relacionada (%) para excitação por impacto de elétrons da Banda IV, (6.4 – 7.5eV)

Θ (°)	15eV			20eV			30eV			40eV		
	Razão	SCD	Incert	Razão	SCD	Incert.	Razão	SCD	Incert	Razão	SCD	Incert
10	---	---	---	8.14	1112.31	38	46.99	3281.9	23	46.35	3261.67	22
15	---	---	---	27.83	968.99	22	24.93	816.65	24	28.95	762.30	24
20	35.25	952.30	37	21.96	405.41	22	25.11	358.15	22	43.51	403.25	22
30	116.61	911.63	38	41.27	181.16	23	79.95	198.92	22	101.73	162.15	22
40	95.78	184.28	35	129.03	142.32	22	124.71	128.58	22	96.28	92.04	23
50	227.35	200.98	23	133.57	88.83	22	75.46	67.61	23	59.10	54.72	22
60	187.61	163.22	23	89.14	73.63	24	61.08	50.63	24	66.04	39.82	23
70	192.70	202.15	24	81.87	73.93	22	76.35	47.49	23	85.88	32.55	23
80	180.69	215.93	22	129.76	108.22	29	106.14	50.73	22	98.82	33.20	23
90	175.61	208.27	22	161.10	115.18	27	113.13	48.76	23	102.62	37.76	23

O comportamento incorporado nestes resultados é um grande exemplo do importante papel desempenhado pelos efeitos de acoplamento multicanal, em particular para a descrição da excitação de estados eletrônicos em moléculas por impacto de elétrons. Os resultados apresentados neste trabalho para o fenol são completamente consistentes com os obtidos por Da Costa *et al.* [154] para o processo de excitação $X^1A_g \rightarrow \tilde{a}^3B_{1u}$ no C_2H_4 , onde o acoplamento multicanal foi também demonstrado ser de grande importância. Os resultados experimentais para a banda I estão listados na Tabela 4.4.

A interpretação dos resultados obtidos para a Banda II é um pouco mais problemática uma vez que a mesma contém 3 estados tripletos e 2 estados singletos sendo que um dos estados singletos possui um considerável valor de força de oscilador ótico (FOO) [39]. Apesar disso, ambos os estados singletos representam transições permitidas por dipolo, o fenol possui momento de dipolo permanente de magnitude não desprezível e foi utilizado a clausura de Born nos cálculos para melhor descrever seu processo de excitação. A partir da Figura 4.10, fica claro que para cada energia estudada, todas as distribuições angulares experimentais atingem rapidamente o máximo conforme se vá para ângulos de espalhamento menores. É também evidente que este comportamento aumenta conforme a energia de incidência dos elétrons aumenta. Este comportamento para moléculas polares com significativa polarizabilidade de dipolo já foi observado diversas vezes em trabalhos anteriores [8,83,132,155] e é uma assinatura para o importante papel desempenhado na dinâmica de espalhamento por essas propriedades físico-químicas nas excitações permitidas por dipolo.

Tabela 4.8. Razão R_i ($\times 10^{-3}$), seção de choque diferencial ($\times 10^{-23}$ m²/sr) e incerteza relacionada (%) para excitação por impacto de elétrons da Banda V, (7.5 –8.3eV)

Θ (°)	15eV			20eV			30eV			40eV		
	Razão	SCD	Incert.	Razão	SCD	Incert.	Razão	SCD	Incert.	Razão	SCD	Incert.
10	---	---	---	2.44	333.53	28	8.43	589.13	24	9.30	654.38	23
15	---	---	---	8.52	296.79	32	4.96	162.58	37	7.14	188.06	26
20	12.94	349.49	34	5.52	101.82	31	6.76	96.37	26	9.03	83.69	24
30	73.67	575.92	33	8.54	37.50	31	19.89	49.48	27	30.31	48.32	25
40	81.52	156.84	29	35.35	38.99	26	31.50	32.48	24	26.55	25.38	30
50	232.11	205.18	22	42.29	28.12	24	22.35	20.03	25	17.40	16.11	25
60	220.08	191.47	23	31.96	26.40	28	17.88	14.82	23	22.67	13.67	25
70	164.67	172.73	25	37.46	33.83	23	26.09	16.23	25	30.44	11.54	23
80	182.88	218.54	26	49.56	41.33	42	31.21	14.92	23	30.15	10.13	24
90	114.85	136.21	22	63.92	45.70	38	32.86	14.16	27	32.52	11.97	25

As SCD's experimentais são na maioria dos casos qualitativamente reproduzíveis pelos resultados teóricos apesar dos cálculos mais precisos com $L_{max} = 10$ superestimarem de maneira significativa a magnitude das seções de choque em particular para $\theta \geq 20^\circ$. É fundamental ressaltar que a aparente concordância entre os dados medidos e os resultados de SMCPP-SEP, com ondas incidentes esféricas e ondas que deixam a região de colisão também esféricas com $L_{max} = 2$, é muito provavelmente uma coincidência. Em estudos anteriores sobre seção de choque total e seção de choque elástica para o espalhamento de elétrons por moléculas de fenol [144], tal nível computacional forneceu resultados que foram significativamente menores em valores absolutos do que os dados experimentais. Por conta disso essa condição não pode ser utilizada para fornecer uma descrição mais realista para as excitações de estados eletrônicos sejam singletos ou tripletos.

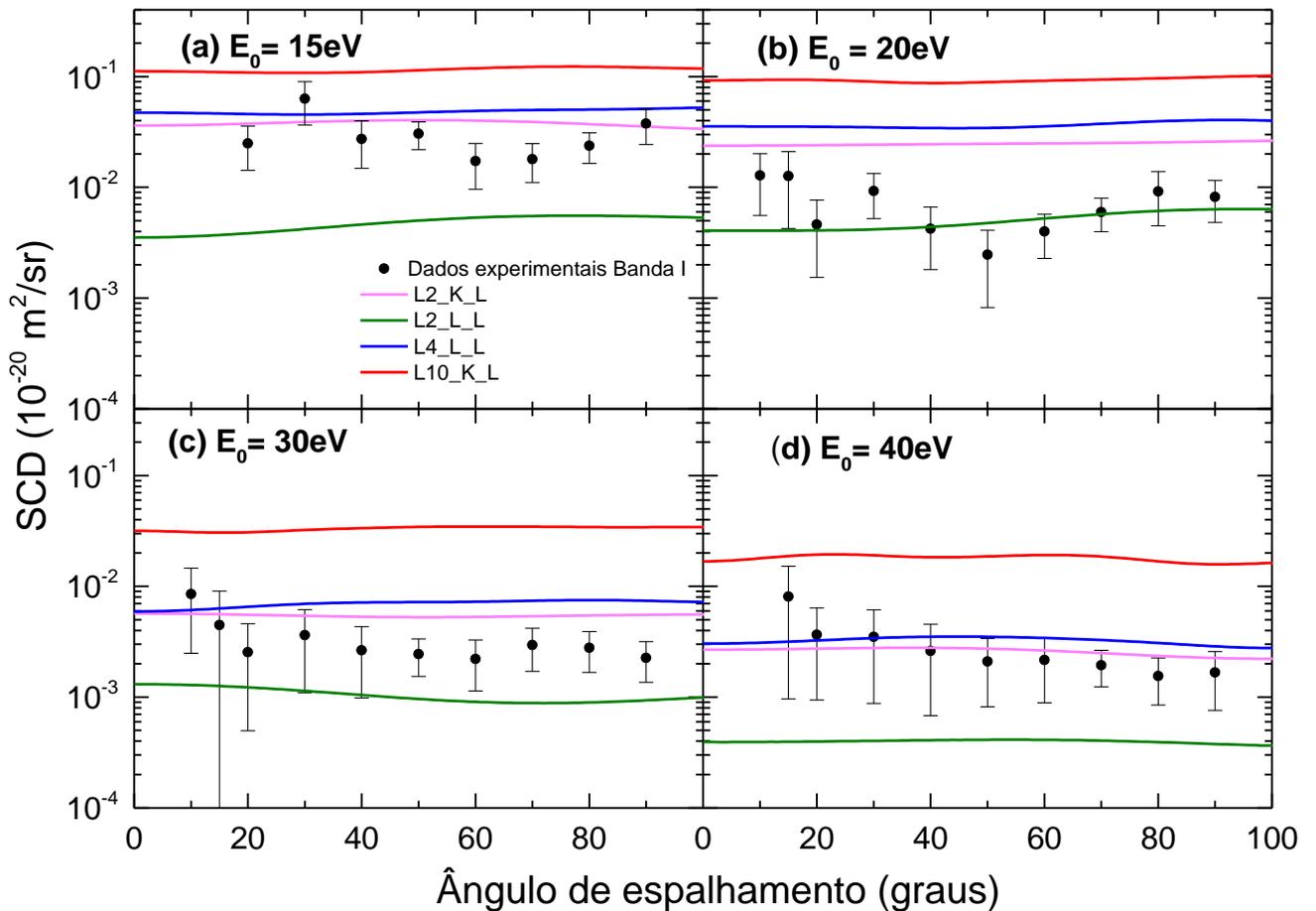


Figura 4.9 Seção de choque diferencial para a Banda I

O papel do balanço de fluxo também pode ser investigado para os estados da Banda II onde cálculos SMCPP-SEP adicionais foram realizados, também para o caso de uma onda plana incidente e para o caso de onda esférica deixando a região de colisão para até $L_{max} = 10$. Analogamente ao que foi feito para a Banda I, para as energias de 15 eV e 20eV, os resultados teóricos foram obtidos com 3 canais, 8 canais, 13 canais e 23 canais na base, enquanto que para 30 e 40eV, os resultados teóricos foram calculados para 3 canais, 8 canais, 13 canais, 23 canais e 33 canais. O importante papel desempenhado pelos efeitos de acoplamento de multicanal é também observado para a Banda II, onde quanto mais canais são incorporados ao espaço de canais abertos, os valores absolutos de SCD tendem a diminuir e a se aproximarem mais dos dados experimentais.

Na Tabela 4.6 estão listadas as SCD medidas neste trabalho para a excitação dos estados eletrônicos da Banda III do fenol, enquanto que na Figura 4.11 estão apresentados estes dados e os resultados dos cálculos de SMCPP-SEP para 23 canais e 33 canais, para vários níveis de complexidade.

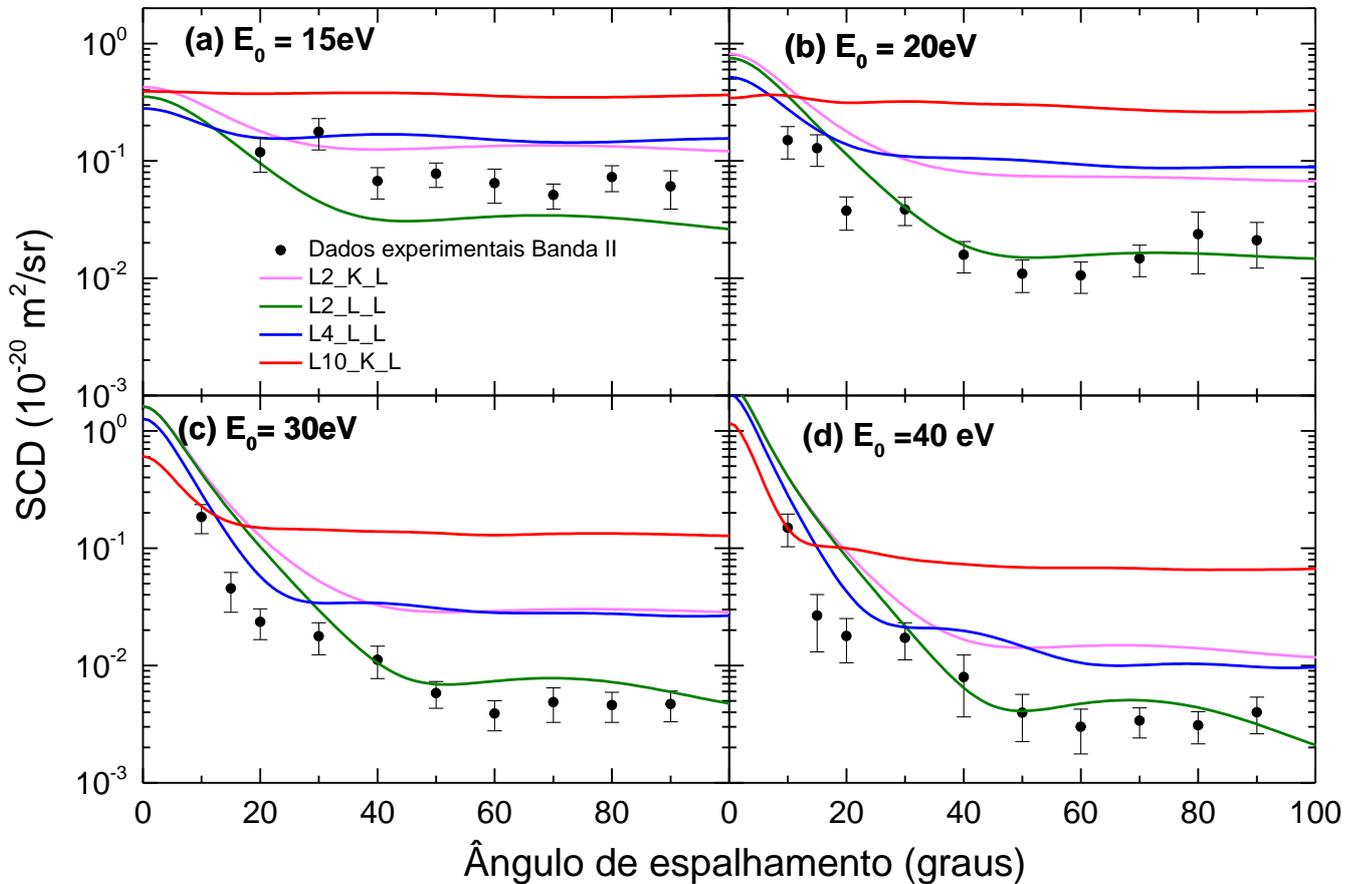


Figura 4.10 - Seção de choque diferencial para a Banda II

A Banda III consiste de quatro estados eletrônicos singletos de simetria $^1A'$ e $^1A''$ e quatro estados eletrônicos tripletos de simetria $^3A''$ com as transições permitidas por dipolo mais intensas sendo devidas a uma transição $\pi\pi^*$ associada ao anel. Para esta banda as medidas experimentais englobam todos os oito estados eletrônicos excitados, enquanto a presente teoria utilizada engloba apenas cinco dos oito estados devido à limitação computacional associada ao tamanho das bases que podem ser utilizadas no código do espalhamento, assim uma comparação direta entre os dados experimentais obtidos nesta tese e as SCD's calculadas irá ser de alguma forma limitada. Entretanto, deve-se salientar que todas as transições permitidas por dipolo que foram incorporadas na base teórica são também permitidas por clausura de Born. Analogamente ao que foi descrito para a Banda II (com a possível exceção parcial dos dados experimentais de 15eV), ao observar-se os dados de SCD para a Banda III na Figura 4.11 é possível verificar que os mesmos possuem a característica de que novamente as distribuições angulares experimentais atingem rapidamente o máximo conforme se vá para ângulos de espalhamento menores e este comportamento aumenta conforme a energia de incidência dos elétrons aumenta de 15eV para 40eV. Portanto, o papel do momento de dipolo e da polarizabilidade dipolar da espécie alvo na dinâmica da colisão é novamente evidente.

Ainda, na Figura 4.11, estão inclusos adicionalmente os dados de SCD para a excitação dos estados eletrônicos não resolvidos $^1B_{1u}$ e $^3E_{2g}$ do benzeno para as energias de incidência de 15 eV e 30eV obtidos a partir de Kato *et al.* [11]. O processo de excitação de $^1B_{1u}$ pode ser associado a uma fraca transição $\pi\pi^*$ do anel e, assim, em certa medida, pode ser entendido como correspondente à uma transição opticamente permitida $^1A'$ no fenol. Tanto para o fenol quanto para o benzeno estas transições se acoplam ao movimento vibracional para ganharem intensidade significativa com força de oscilador ótico observada de 0,09 e 0,10-0,13 para o estado eletrônico $^1B_{1u}$ do benzeno e o estado dominante $^1A'$ do fenol, respectivamente. Os resultados para 15eV, comparando as SCD's do fenol para a Banda III com as SCD's para a banda composta por $^1B_{1u}$ e $^3E_{2g}$ do benzeno, mostra a magnitude da seção de choque do fenol maior do que a dos dados do benzeno dentro da mesma faixa angular de espalhamento.

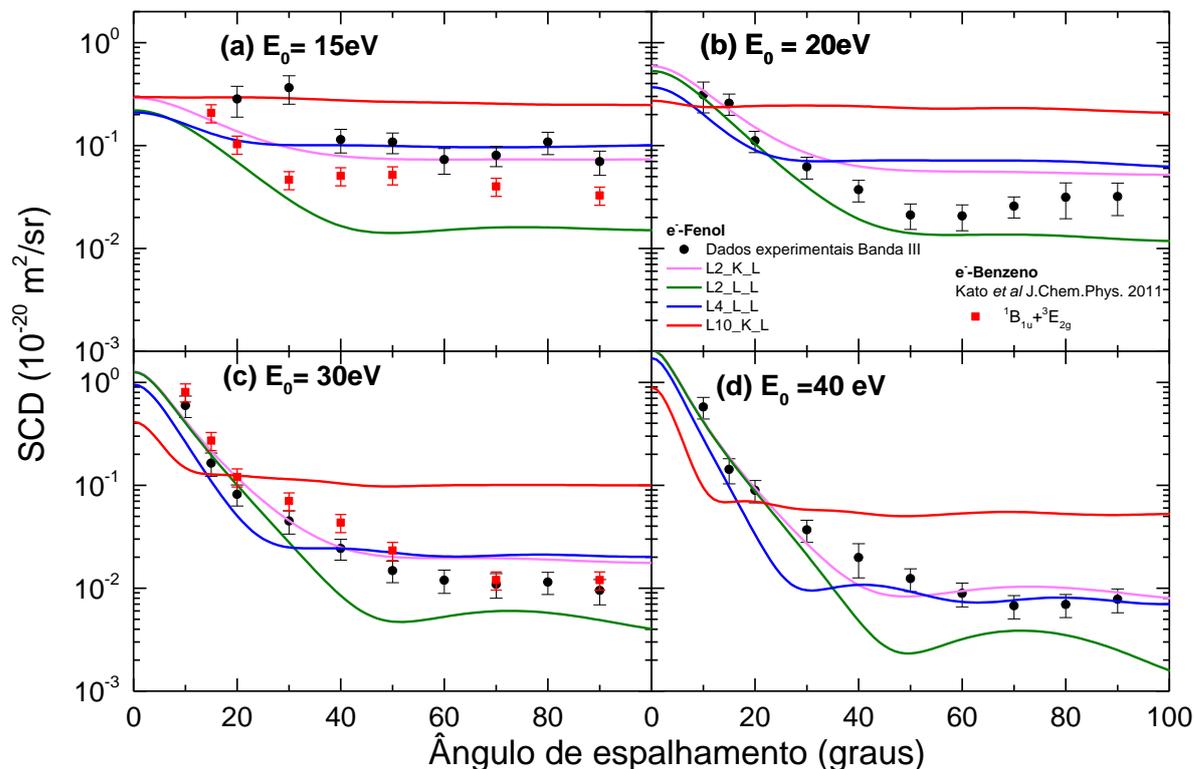


Figura 4.11 Seção de choque diferencial para a Banda III

Isto se dá pelo fato de que para a energia de incidência de 15 eV, as contribuições de tripleto podem ser consideradas de relativa significância uma vez que excitações de tripletos em geral tornam-se mais intensas mais próximas de seus limiares de energia, e existem quatro estados tripletos na banda III do fenol enquanto que há um estado tripleto duplamente degenerado para o benzeno. Analogamente, existem três estados tripletos na banda III do fenol em comparação a apenas o estado $^1B_{1u}$ no benzeno. Entretanto, neste caso, a densidade de estados não desempenha um papel significativo conforme as intensidades óticas são comparadas entre as bandas. Isto é evidente na Figura 4.11 para energia de incidência de 30 eV, onde o comportamento das SCD's para o fenol e para o benzeno são muito similares dentro das incertezas de cada medida. Uma explicação possível para essa observação é que as contribuições de tripleto para 30 eV tanto no fenol como no benzeno, são relativamente pequenas de maneira que o comportamento do espalhamento é principalmente determinado pela excitação de estados singletos. Além disso, para 30 eV, a seção de choque do benzeno é maior do que a observada para o fenol. Tal comportamento já foi observado anteriormente por Jones *et al.* [132] onde processos de excitação do benzeno foram comparados aos processos de

excitação na pirimidina, que possui uma estrutura similar de seis átomos dispostos em um anel. Neste trabalho foi postulado que a origem deste efeito pode refletir alguma dependência da orientação no comportamento do espalhamento de elétrons. Similarmente, no caso do fenol a adição de uma hidroxila ao anel, destrói a alta simetria no benzeno e pode alterar as condições dos elétrons incidentes e emergentes da região de espalhamento. Neste sentido, SCD para os processos de excitação em moléculas orientadas são altamente necessárias para elucidar este comportamento.

A Banda IV (Figura 4.6), contém 21 estados eletrônicos excitados (TD-DFT), sendo estes compostos por 10 estados tripletos de simetria $^1A'$ e $^1A''$ e 11 estados tripletos de simetria $^3A'$ e $^3A''$. Entretanto, o processo de excitação dominante, certamente para maiores energias, está relacionado a dois estados $^1A'$ não resolvidos com força de oscilador ótico de $\sim 0,96$, valor bastante próximo à força de oscilador ótico para o estado $^1E_{1u}$ correspondente no benzeno o qual Kato *et al.* [11] determinou possuir um valor de força de oscilador ótico de 0,90. É importante salientar que ambos os processos podem ser considerados como transições $\pi\pi^*$ associadas ao anel em cada uma das espécies. Na Figura 4.12, estão apresentados os valores experimentais de SCD's para as energias de incidência de 15eV, 20eV, 30eV e 40eV sendo que os valores absolutos estão listados na Tabela 4.7. Fica evidente a partir da Figura 4.12 que não existem outros dados teóricos para a Banda IV do fenol que possam servir de parâmetro de comparação para os dados experimentais do presente trabalho.

Analogamente ao ocorrido para as Bandas II e III, as distribuições angulares experimentais das SCD's da Banda IV atingem rapidamente o máximo conforme se vá para ângulos de espalhamento menores e este comportamento aumenta conforme a energia de incidência dos elétrons aumenta de 15eV para 40eV. Conforme já mencionado, este comportamento reflete o fato de que as propriedades físico-químicas do fenol, associadas com seu momento de dipolo e polarizabilidade dipolar, desempenham um papel importante no processo de colisão. É possível novamente realizar uma comparação entre os dados experimentais de SCD da Banda IV do fenol com os dados para o estado $^1E_{1u}$ do benzeno para energias de incidência de 15eV e 30eV. Considerando primeiramente o caso para energia de 30eV onde as contribuições dos estados tripletos para esta banda no fenol poderiam ser imaginadas como sendo relativamente pequenas, seria razoável esperar que os estados oticamente permitidos seriam dominantes para cada uma das espécies na determinação do comportamento de suas SCD's.

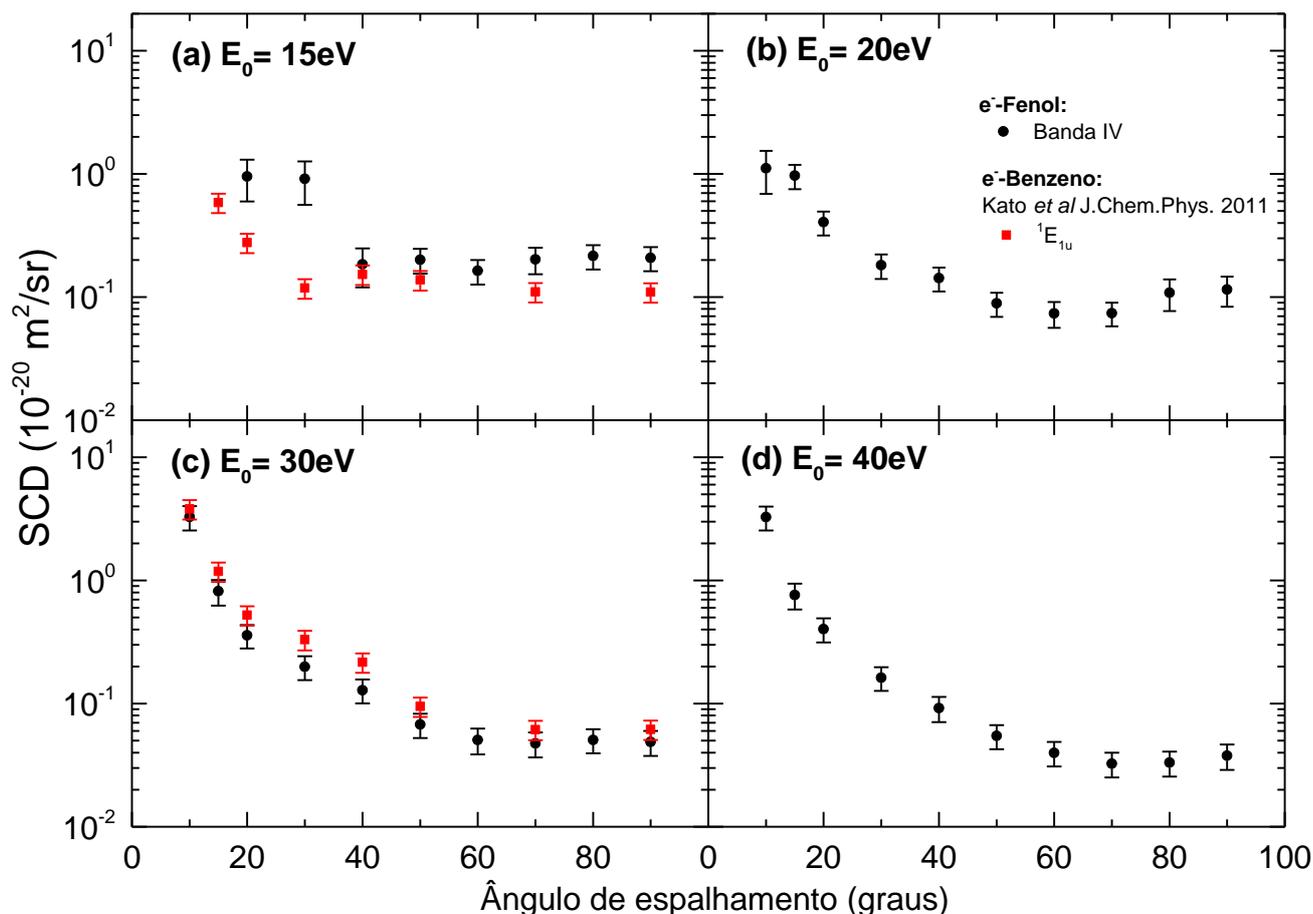


Figura 4.12 - Seção de choque diferencial para a Banda IV

Além disso como os estados não resolvidos $^1A'$ e o estado $^1E_{1u}$ possuem valores de força de oscilador ótico muito próximos, poder-se-ia pressupor que ambas SCD's deveriam aparentar algumas semelhanças. Este comportamento é precisamente o que pode ser observado na Figura 4.12 para energia de impacto de 30 eV. Novamente, é importante salientar que esta estrutura pode aparentar alguma dependência da orientação na seção de choque, com os dados do benzeno sendo minimamente maiores do que os do fenol, assim como o ocorrido para a banda III. Para a energia de 15 eV, as contribuições de tripleto para as SCD's medidas para o fenol seriam mais significantes, tanto que é possível antecipar que as seções de choque da Banda IV do fenol são muito maiores do que àquelas observadas para o estado eletrônico $^1E_{1u}$ do benzeno para esta mesma energia. Felizmente, isto é o que de fato é observado na Figura 4.12 para energia de impacto de 15 eV.

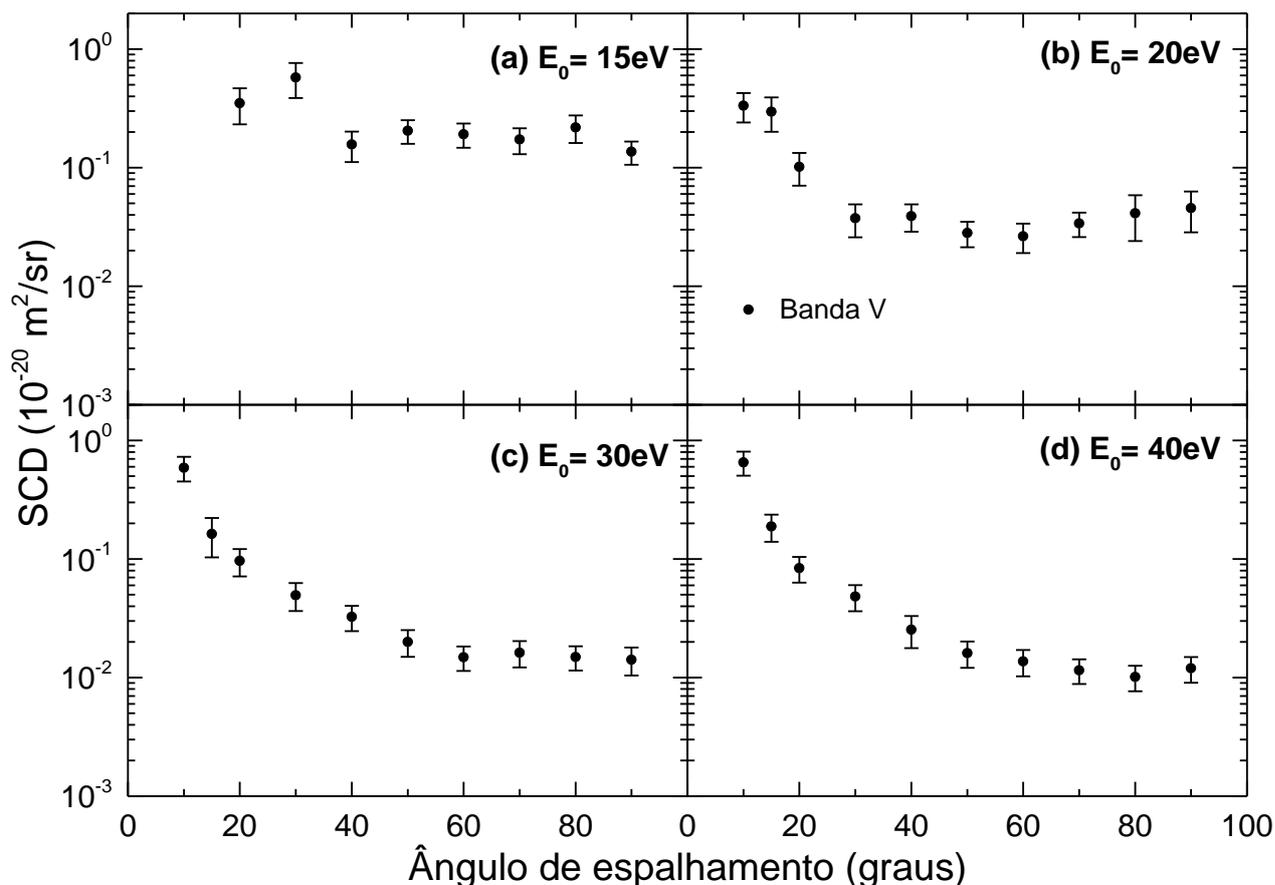


Figura 4.13 - Seção de choque diferencial para a Banda V

Concluindo a análise das SCD's de excitação dos estados eletrônicos do fenol, serão discutidos os valores de SCD obtidos neste trabalho para a excitação por impacto de elétrons das bandas de Rydberg, que será chamada de Banda V. Para este caso, novamente, é importante ressaltar que não há teoria independente ou dados experimentais que possam servir de parâmetros de comparação com os dados experimentais apresentados neste trabalho. Para energias de incidência de 30eV e 40eV (Figura 4.13), as distribuições angulares são consistentes com que era possível de se esperar para excitações permitidas por dipolo [83], entretanto para as energias de 15eV e 20eV, os valores absolutos das SCD's para ângulos intermediários são relativamente mais significantes o que sugere que existem também importantes contribuições de estados tripletos para as SCD'S da Banda V para menores energias de impacto.

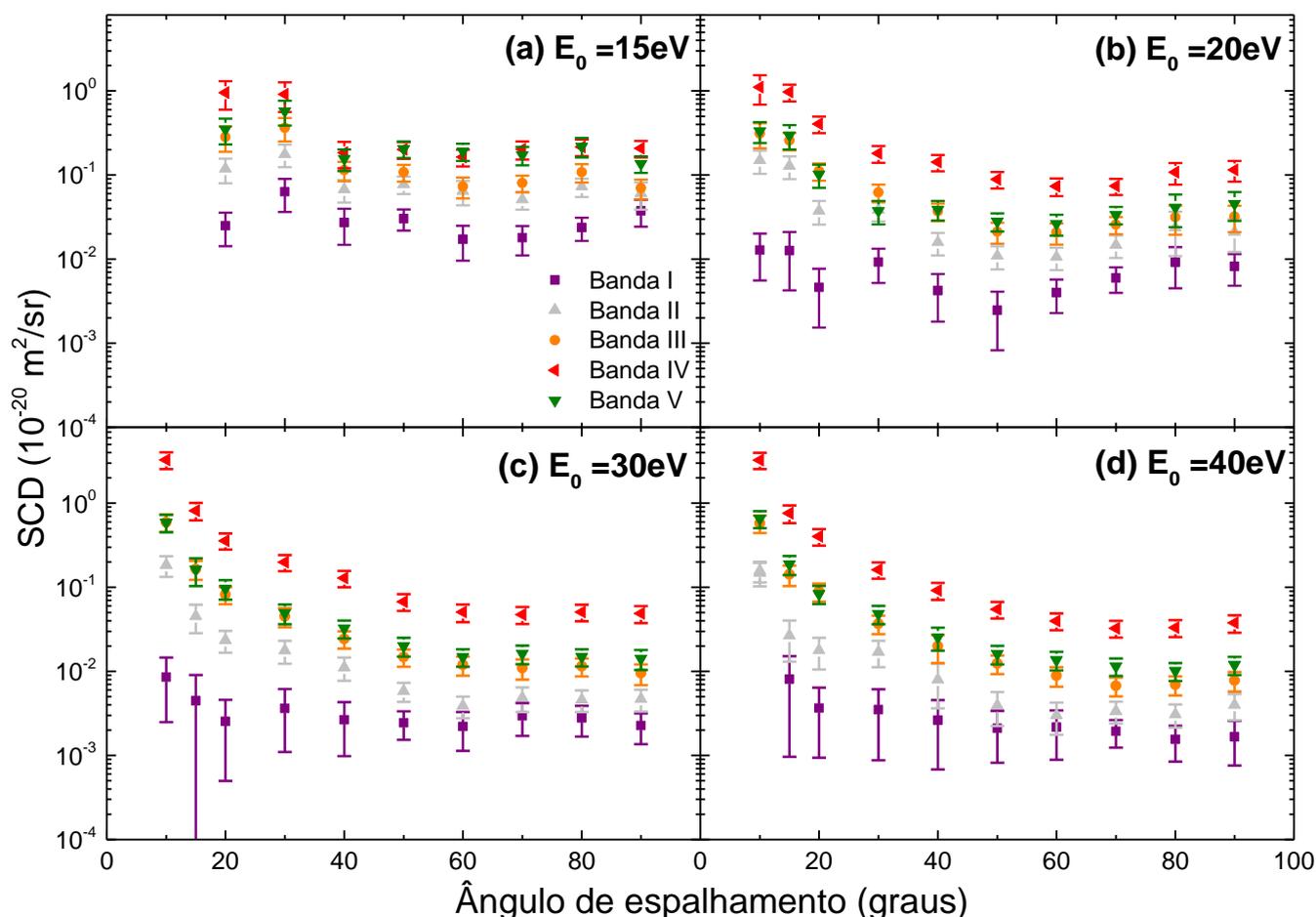


Figura 4.14 - Seção de choque diferencial para as bandas eletrônicas I, II, III, IV e V

4.3 EXCITAÇÃO POR IMPACTO DE ELÉTRONS DE ENERGIAS INTERMEDIARIAS DE MODOS VIBRACIONAIS COMPOSTOS NA MOLÉCULA DE FENOL

Nesta seção serão apresentados os resultados de seção de choque diferencial de excitação de modos vibracionais não resolvidos de baixa intensidade na molécula de fenol. Assim como foi feito para a obtenção das SCD's de excitação dos estados eletrônicos, as medidas aqui apresentadas foram realizadas para as energias de incidência de 15eV, 20eV, 30eV e 40eV, sendo que para cada energia foram realizadas medidas na faixa angular de 10°-90° com resolução energética de ~80meV. Os dados experimentais medidos neste trabalho serão apresentados através de uma comparação com dados teóricos calculados [41] usando o código GAMESS com um modelo químico em nível de B3LYP/aug-cc-pVDZ, que foram

realizados para que fosse possível fazer a atribuição dos modos vibracionais das estruturas observadas nos espectros de perda de energia de elétrons. Na literatura, até o presente momento, não se encontram disponíveis valores de seção de choque para estes modos vibracionais e, portanto, o presente trabalho apresenta-se como a primeira contribuição de dados SCD's para excitação por impacto de elétrons de estados vibracionais da molécula de fenol.

4.3.1 Importância das SCD's de excitação de modos vibracionais do fenol

Dada a importância do estudo do fenol como composto envolvido no pré-tratamento de biomassa lignocelulósica, desempenhando importante papel na quebra da lignina por eletro-indução, nesta seção serão apresentados valores de SCD's para excitação vibracional de estados não resolvidos para uma perda de energia de até 0,8eV na molécula de fenol (Figura 4.15) em complementariedade aos outros dados de seção de choque presentes nesta tese.

Para a excitação vibracional de moléculas por impacto de elétrons e para a captura eletrônica dissociativa, um grande interesse é despertado quando o elétron é temporariamente capturado pelo alvo produzindo a formação de ressonâncias [9], que podem gerar um aumento significativo na intensidade das seções de choque de espalhamento [156–158] e/ou podem promover a captura eletrônica dissociativa. Na literatura é bem estabelecido que o comportamento de ressonâncias desempenha um importante papel na condução da dinâmica de processos iniciados por elétrons em algumas aplicações [159]. Foi comprovado recentemente que, para biomoléculas como o THF (tetrahydrofurano) [160,161] e o THFA (tetrahydrofurfuril álcool) [162], as seções de choque diferenciais de excitação vibracional continuam possuindo seus valores distantes das formas de ressonâncias de baixa intensidade para energias intermediárias. Além disso, foi observado que propriedades de transporte tais como velocidade de arraste e coeficientes de difusão longitudinal e transversal, utilizando a formulação de Boltzmann [35,163,164] para elétrons que se moviam no THF sob a influência de um campo elétrico, são sensíveis [com uma diferença de até 17% [160,161]] perante a utilização de conjuntos completos ou parciais de seção de choque de excitação vibracional. As SCD's vibracionais diferem-se tanto em termos de faixa de energia quanto onde a intensidade das SCD's foi atribuída nos canais abertos. Uma vez que este efeito precisaria ser quantificado molécula por molécula dentro de uma base, fica evidente que o estudo do comportamento do espalhamento para energias intermediárias é de fundamental relevância.

4.3.2 Procedimento de análise dos resultados obtidos para a excitações dos estados vibracionais no fenol

A resolução em energia de 80meV (FWHM) não é suficiente para resolver vários modos vibracionais de forma independente (Tabela 4.9), de forma que no presente trabalho foi possível a apresentação de valores de seção de choque diferenciais apenas para composições de estados vibracionais (Figura 4.15). Espectros de perda de energia foram coletados para cada um dos valores de ângulo de espalhamento θ e energia de incidência E_0 , através da detecção do número de elétrons espalhados para cada valor de perda de energia. A taxa dos sinais de elétrons espalhados para cada valor de perda de energia foi gravada utilizando um “*multichannel scaler*” (MCS) sincronizado como um rampa de voltagem linear variando a energia de detecção entre - 0,1 e 0,8eV. Cada espectro foi obtido de duas a quatro vezes para garantir a reprodutibilidade da razão entre as áreas abaixo dos picos inelásticos e do pico elástico dentro da incerteza experimental.

Cálculos teóricos em nível de DFT (Tabela 4.9) realizados para obter a geometria do fenol ótima, os modos normais vibracionais e suas frequências [41] foram utilizados para auxiliar nas atribuições da estruturas no espectro vibracional. Os modos vibracionais permitidos sobrepostos que formam os modos compostos (Tabela 4.9) possuem atribuições experimentais de acordo com a Figura 4.15.

Os diferentes espectros de perda de energia de elétrons foram deconvoluídos em contribuições provenientes de cada estrutura vibracional composta, onde em cada caso, uma ou duas funções Gaussianas foram utilizadas para descrever o perfil espectral para o pico elástico e para cada estrutura inelástica que pudesse ser resolvida (Figura 4.15). O melhor ajuste para cada espectro foi obtido através da variação das amplitudes das funções Gaussianas utilizando o método dos mínimos quadrados, mantendo sempre a largura e a posição dos picos constantes.

A determinação da razão $R_i(E_0, \theta)$ entre os valores da seção de choque da i -ésima estrutura $SCD_i(E_0, \theta)$ e da seção de choque elástica $SCD_0(E_0, \theta)$ é feita de maneira análoga ao que já foi discutido na seção de determinação das seções de choque diferenciais de excitação de estados eletrônicos dada pela Equação (4.2) deste texto. As medidas para as energias de espalhamento dos elétrons (E_e) deste trabalho, são muito próximas da energia de incidência E_0 ($0,95 < \frac{E_e}{E_0} \leq 1$), de maneira que efeitos de transmissão significantes não são tão influentes. Entretanto, foi considerada uma incerteza de 20% ao determinar a eficiência de transmissão

como sendo idêntica à unidade. As razões $R_i(E_0, \theta)$ para cada um dos modos vibracionais compostos que foram identificados nos espectros de perda de energia (Figura 4.15), estão apresentadas respectivamente nas Tabelas 4.10-4.13. A partir da Equação (4.2) fica claro que para obter-se a seção de choque de uma estrutura vibracional composta inelástica $SCD_i(E_0, \theta)$ basta multiplicar sua respectiva razão $R_i(E_0, \theta)$ pela seção de choque diferencial elástica $SCD_0(E_0, \theta)$ que deve ser conhecida. Assim como feito no caso das estruturas eletrônicas [38], para as estruturas vibracionais também foram utilizados os valores de SCD's do benzeno a partir dos trabalhos de Cho *et al.* [151] e Gulley & Buckman [152], para cada valor de energia de incidência e ângulo de espalhamento, sendo comprovado a eficácia de tal escolha por da Costa *et al.* [144] conforme já discutido anteriormente.

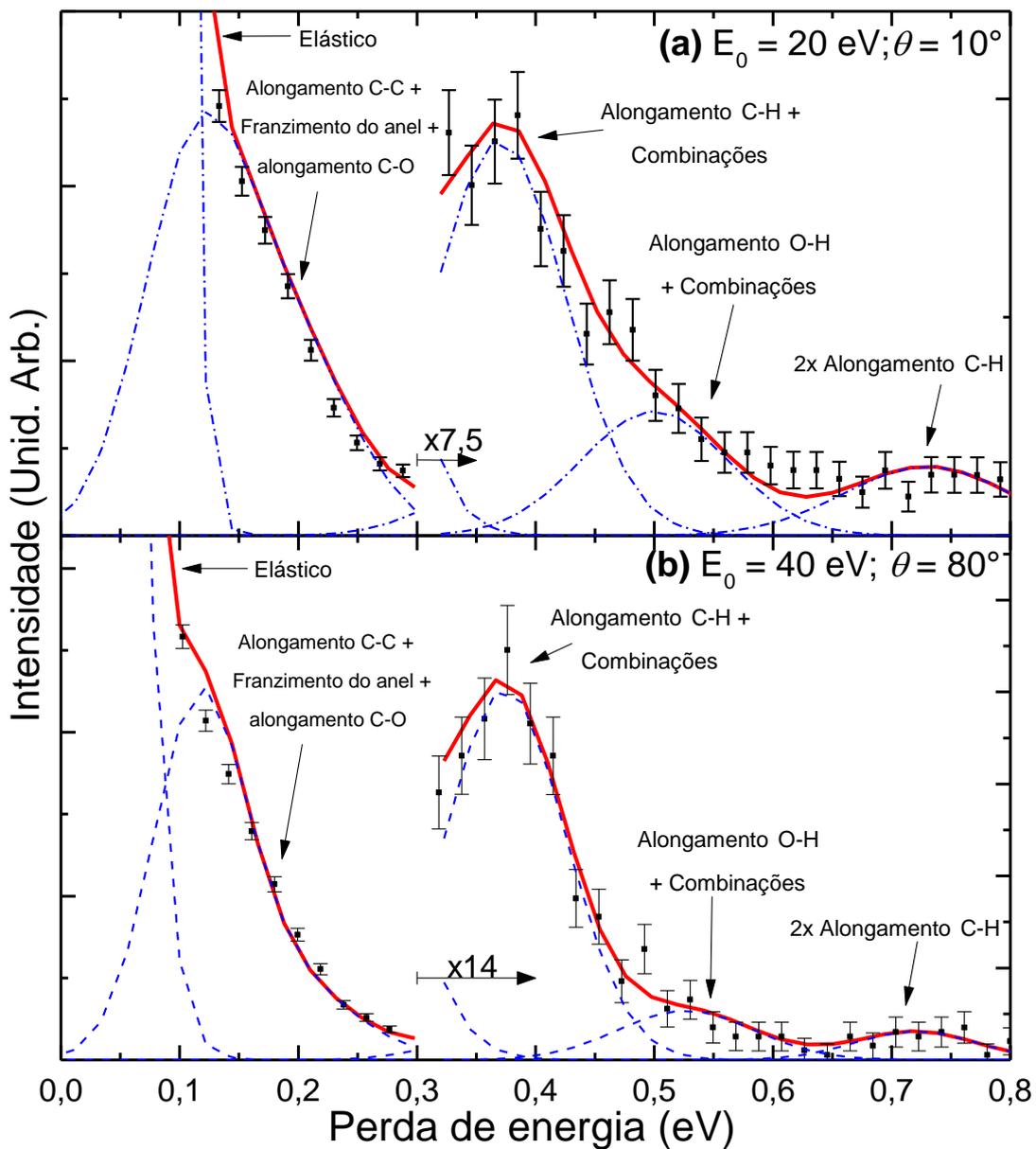


Figura 4.15 - Espectro de perda de energia vibracional do fenol. A partir de uma perda de energia de 0,3 eV os espectros foram ampliados em (a) 7,5 vezes e letra (b) 14 vezes.

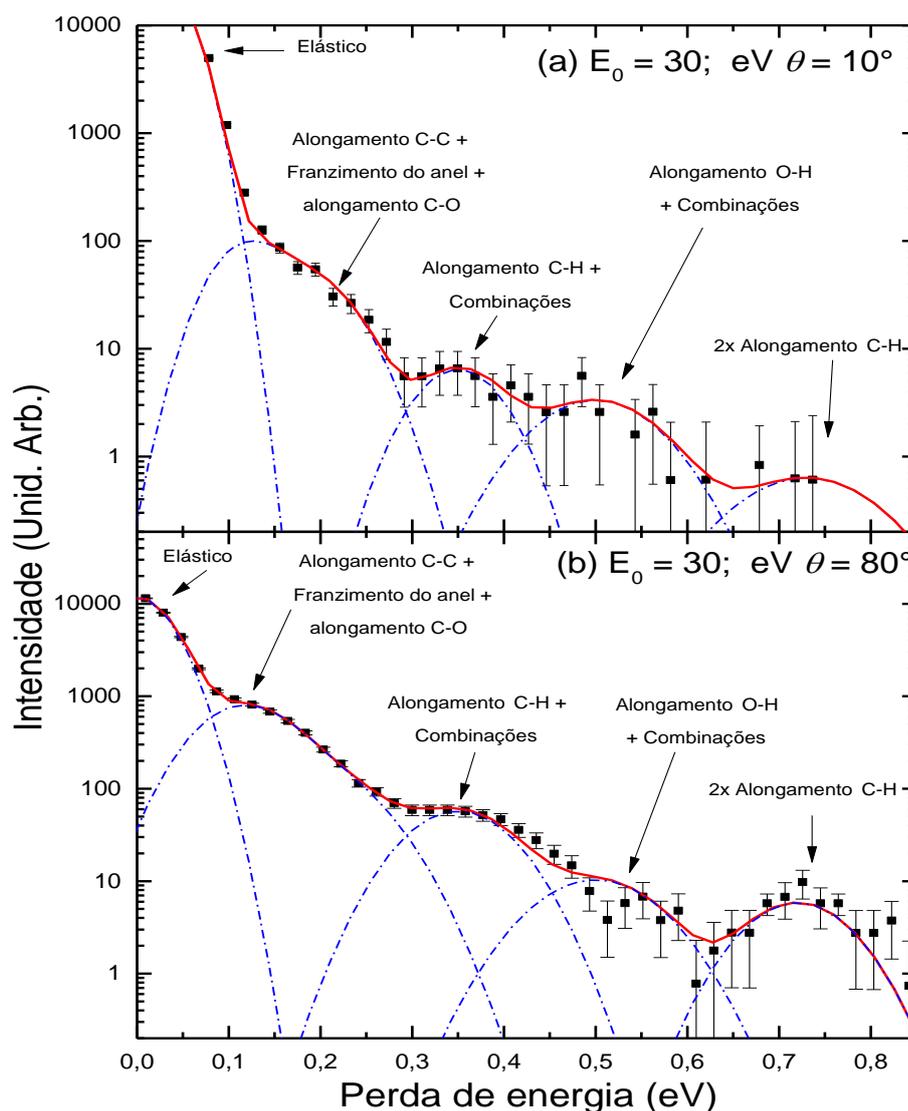


Figura 4.16 - Espectros de perda de energia vibracional do fenol em escala semi-logarítmica.

Os valores apresentados neste trabalho para as SCD's de excitação para os modos compostos: franzimento do anel + o alongamento de CO + o alongamento de CC; o alongamento de CH + combinações; o alongamento de OH + combinações; e, 2x o alongamento de CH (modo de sobretom), estão respectivamente apresentados nas Tabelas I, II, III e IV. As estimativas erros para estes dados são apresentadas em cada Tabela. Quando todas as fontes de erros são combinadas quadraticamente, os erros das SCD's aqui apresentadas encontram-se na faixa entre 21% - 90%, com os maiores valores de erros atribuídos aos modos de 2x o alongamento de CH para os quais a estatística foi mais pobre devido à muito menor probabilidade de excitação (Figura 4.15). As SCD's de excitação estão apresentadas para cada um dos modos combinados nas Figuras 4.17-4.19.

Nas Tabelas 4.10-4.13 e nas Figuras 4.17-4.19, estão apresentados os resultados para excitação por impacto de elétrons dos modos vibracionais compostos obtidos a partir da investigação experimental realizada neste trabalho. A partir das Figuras 4.17, 4.18 e 4.19, é possível observar não existem de dados experimentais ou teóricos de SCD's dos modos vibracionais do fenol disponíveis na literatura para servirem de comparação com as medidas tomadas neste trabalho e que as barras de erro para cada dado experimental estão dentro do intervalo de confiança de um desvio padrão.

Na análise dos dados de SCD para a estrutura formada pela combinação franzimento do anel + o alongamento de CO + o alongamento de CC (Figura 4.17) é possível destacar que para energia de incidência de 15 eV, a forma (distribuição angular) da SCD é quase isotrópica, porém, para as energias de incidência de 20eV, 30eV e 40eV a forma da SCD atinge seu máximo conforme se vá para menores ângulos de espalhamento. Para que seja possível “enxergar” este comportamento de maneira clara é fundamental observar que o eixo y em está em escala logarítmica. Este comportamento quase isotrópico da SCD desta estrutura vibracional do fenol não é uma exclusividade deste alvo, uma vez que comportamento semelhante já foi observado em trabalhos anteriores sobre SCD's para as excitações vibracionais de alvos como o THF [161] e do THFA, [162], porém uma explicação mais definitiva para este comportamento precisa de trabalhos teóricos que necessitarão de cálculos cuja aproximação de núcleos fixos deverá ser abandonada e a inclusão explícita da dinâmica nuclear deverá ser feita. A diferença de forma entre as SCD's para 15eV e para as energias maiores é consistente com o fato de que o momento de dipolo permanente do fenol [$\mu \sim 1,33$ D [150]] e/ou a polarizabilidade de dipolo média [$\alpha \sim 10,53$ Å³ [30]] começam a desempenhar uma influência mais fundamental na dinâmica de espalhamento para estas maiores energias.

Tabela 4.9 - Bandas observadas experimentalmente e energias de excitação de vibrações calculadas para algumas das bandas vibracionais de IV (infravermelho) mais ativas de Fenol. Esses cálculos são utilizados para fazer a atribuição das estruturas espectrais observadas experimentalmente.

Perda de energia experimental (eV)	Atribuição experimental	B3LYP/aug-cc-pVDZ			Modo vibracional Dominante
		Modo Vib,	Energia (eV)	Intensidade IV (debye ² /amu,Å ²)	
0,0	Pico elástico	v ₂	0,044	2,266	H-fora do plano
		v ₅	0,062	0,380	
0,07 – 0,30	Franzimento do anel + alongamento C-O + alongamento C-C	v ₈	0,085	0,863	Franzimento do anel
		v ₉	0,092	1,085	
		v ₁₀	0,099	0,496	
		v ₂₀	0,144	3,202	Alongamento C-O
		v ₂₁	0,153	1,944	
		v ₂₃	0,164	0,567	Alongamento C-C
		v ₂₄	0,179	0,683	
		v ₂₅	0,182	1,279	
		v ₂₆	0,197	1,313	
		v ₂₇	0,198	0,708	
		2x v ₂₀	0,287		Combinações
v ₂₀ +v ₂₁	0,297				
2x v ₂₁	0,306				
0,30 – 0,42	Alongamento C-H +combinações	v ₂₀ +v ₂₅	0,326		Combinações
		v ₂₁ +v ₂₅	0,335		
		v ₂₀ +v ₂₆	0,341		
		v ₂₆ +v ₂₁	0,350		
		2x v ₂₅	0,364		
		v ₂₈	0,381	0,329	Alongamento C-H
		v ₃₁	0,384	0,269	
		v ₃₂	0,387	0,282	
		2x v ₂₆	0,394		Banda de sobretom
		0,42 – 0,62	Alongamento O-H +combinações	v ₃₃	0,461
v ₂₈ +v ₂₀	0,525				Combinações
v ₃₁ +v ₂₀	0,528				
v ₃₂ +v ₂₀	0,531				
v ₂₈ +v ₂₁	0,534				
0,62 – 0,80	2x alongamento CH			2x v ₂₈	0,762
		2x v ₃₁	0,769		
		2x v ₃₂	0,774		

Tabela 4.10 - Razão R_i ($\times 10^{-3}$), seção de choque diferencial ($\times 10^{-23}$ m²/sr) e incerteza relacionada (%) para excitação por impacto de elétrons para o modo vibracional composto franzimento do anel + alongamento de C-C + alongamento de C-O (0.1 – 0.32 eV)

Θ (°)	15eV			20eV			30eV			40eV		
	Razão	SCD	Incert.	Razão	SCD	Incert.	Razão	SCD	Incert.	Razão	SCD	Incert.
10	---	---	---	5.50	751.42	59	4.01	279.82	55	4.10	288.32	56
15	---	---	---	9.07	315.91	59	3.96	129.76	61	5.25	138.23	67
20	25.23	681.75	38	8.41	155.16	61	5.01	71.48	61	8.86	82.15	73
30	156.87	1226.38	25	78.34	343.93	24	69.65	173.28	26	42.88	68.36	74
40	386.53	743.69	26	61.17	67.47	24	75.04	77.37	30	53.48	51.13	44
50	425.81	376.42	22	91.08	60.57	23	75.32	67.49	30	78.31	72.52	26
60	514.32	447.46	22	84.30	69.63	23	74.76	61.98	27	77.17	46.53	67
70	386.70	405.64	24	92.09	83.16	22	94.96	59.06	22	66.73	25.29	22
80	419.25	501.00	21	102.88	85.80	23	101.09	48.32	22	92.81	31.18	24
90	358.31	424.95	22	131.09	93.73	24	164.53	70.91	33	218.36	80.36	31

Tabela 4.11 - Razão R_i ($\times 10^{-3}$), seção de choque diferencial ($\times 10^{-23}$ m²/sr) e incerteza relacionada (%) para excitação por impacto de elétrons para o modo vibracional composto alongamento de C-H + combinações, (0.32 – 0.42 eV)

Θ (°)	15eV			20eV			30eV			40eV		
	Razão	SCD	Incert.	Razão	SCD	Incert.	Razão	SCD	Incert.	Razão	SCD	Incert.
10	---	---	---	0.54	74.01	38	0.28	19.84	58	0.38	26.50	65
15	---	---	---	1.01	35.25	28	0.46	15.19	39	0.46	12.21	60
20	8.20	221.53	35	1.53	28.30	31	0.67	9.60	30	0.99	9.13	46
30	60.85	475.72	28	12.96	56.91	24	5.89	14.65	30	5.39	8.59	32
40	184.69	355.34	28	11.39	12.56	23	4.82	4.97	28	5.54	5.30	46
50	133.73	118.21	22	15.77	10.48	24	4.17	3.74	25	5.22	4.84	28
60	169.02	147.04	21	11.66	9.63	23	4.39	3.64	30	5.97	3.60	28
70	156.13	163.78	26	12.59	11.37	24	6.67	4.15	30	7.23	2.74	25
80	175.39	209.59	21	13.58	11.32	23	6.32	3.02	26	7.35	2.47	25
90	142.80	169.37	23	15.52	11.10	25	8.03	3.46	30	11.10	4.08	24

Tabela 4.12 - Razão R_i ($\times 10^{-3}$), seção de choque diferencial ($\times 10^{-23}$ m²/sr) e incerteza relacionada (%) para excitação por impacto de elétrons para o modo vibracional composto alongamento de O-H + combinações, (0.42 – 0.6 eV)

Θ (°)	15eV			20eV			30eV			40eV		
	Razão	SCD	Incert.	Razão	SCD	Incert.	Razão	SCD	Incert.	Razão	SCD	Incert.
10	---	---	---	0.25	33.49	30	0.20	14.24	69	0.13	8.95	74
15	---	---	---	0.43	15.13	53	0.10	3.42	72	0.09	2.35	75
20	2.02	54.61	33	0.42	7.66	52	0.17	2.44	71	0.18	1.64	75
30	20.44	159.77	31	4.70	20.61	26	0.50	1.23	81	1.04	1.66	74
40	30.13	57.98	24	1.64	1.81	56	0.50	0.52	74	0.71	0.68	79
50	40.16	35.51	24	2.16	1.44	64	0.61	0.55	60	0.38	0.36	77
60	84.11	73.17	25	2.82	2.33	41	0.65	0.54	71	0.71	0.43	75
70	60.31	63.26	22	3.36	3.04	42	0.77	0.48	74	0.85	0.32	75
80	59.08	70.60	22	3.58	2.99	29	1.32	0.63	63	1.09	0.37	66
90	48.47	57.49	23	4.78	3.42	33	1.53	0.66	44	0.83	0.31	69

Tabela 4.13 - Razão R_i ($\times 10^{-3}$), seção de choque diferencial ($\times 10^{-23}$ m²/sr) e incerteza relacionada (%) para excitação por impacto de elétrons para o modo vibracional composto 2X alongamento de C-H (0.6 – 0.8 eV)

Θ (°)	15eV			20eV			30eV			40eV		
	Razão	SCD	Incert.	Razão	SCD	Incert.	Razão	SCD	Incert.	Razão	SCD	Incert.
10	---	---	---	0.13	17.10	56	0.06	4.01	85	0.11	7.79	81
15	---	---	---	0.20	7.00	83	0.11	3.63	76	0.06	1.64	75
20	1.94	52.45	32	0.17	3.11	72	0.08	1.10	90	0.10	0.96	78
30	13.39	104.69	33	1.37	6.02	34	0.49	1.22	98	0.59	0.95	77
40	38.18	73.46	27	0.75	0.83	81	0.34	0.35	74	0.61	0.59	79
50	35.44	31.33	26	1.18	0.78	74	0.32	0.28	90	0.31	0.29	78
60	57.76	50.25	24	1.00	0.83	73	0.39	0.32	78	0.36	0.22	74
70	51.35	53.86	24	1.13	1.02	61	0.47	0.29	78	0.43	0.16	74
80	50.60	60.47	22	1.16	0.97	57	0.77	0.37	69	0.49	0.16	79
90	44.21	52.44	32	1.36	0.97	62	0.84	0.36	55	0.83	0.31	75

Se o espectro de absorção no infravermelho para o fenol tivesse sido medido com um espectrômetro adequado para este tipo de medida [150], seria possível encontrar as intensidades dos modos fundamentais como sendo significativamente maiores do que seus sobretons e também muito maiores quando comparados às várias combinações de bandas possíveis.

Os dados apresentados no gráfico da Figura 4.18, tanto para o alongamento de CH + modos combinados quanto para 2x o alongamento de CH, estão bastante consistentes com que era esperado a partir de dados de fotoabsorção. Devido às distribuições angulares de ambas as bandas não resolvidas (o alongamento de CH + modos combinados e o sobreton 2x o alongamento de CH) serem tão similares, é possível inferir que a contribuição dada pelos modos combinados para o alongamento de CH é relativamente menor, além disso, a intensidade do alongamento de CH é significativamente maior do que a encontrada para o sobreton 2x alongamento de CH. Todas as SCD'S dos gráficos da Figura 4.18 para a estrutura não resolvida dada pelo alongamento de CH + modos combinados estão listadas na Tabela 4.11, enquanto que todas as SCD's para o sobreton 2x alongamento de CH estão dispostas na Tabela 4.13. Assim como já discutido para os gráficos da Figura 4.17, para os modos apresentadas nos gráficos da Figura 4.18, tanto para o modo fundamental quanto para o sobreton do alongamento de CH, para energia de incidência de 15 eV, a forma da SCD é quase isotrópica, enquanto que para as energias de incidência de 20eV, 30eV e 40eV a forma da SCD atinge seu máximo conforme se vá para menores ângulos de espalhamento.

A comparação entre o espalhamento de elétrons em alvos de fenol com espalhamento de elétrons em alvos de benzeno poderia ser realizada para excitação dos modos vibracionais da mesma forma que foi feito para a excitação de estados eletrônicos, pelo menos para energias de incidência intermediárias [144]. Entretanto, valores absolutos de SCD's para excitação vibracional por impacto de elétrons em moléculas de benzeno são também muito escassos, de maneira que a única fonte de dados conhecida está disponível no trabalho de Kato *et al.* [165] onde foi medida função de excitação entre 1-30eV para o ângulo de espalhamento de 90° e perda de energia de 0,380 eV, que corresponde à perda de energia para a estrutura de alongamento de CH + modos combinados (Figura 4.15) do presente trabalho. A partir do gráfico de medida de função de excitação de Kato *et al.* é possível estimar valores para as SCD's vibracionais do benzeno para esta estrutura (de perda de energia de 0,380 eV) de acordo com a Tabela 4.14.

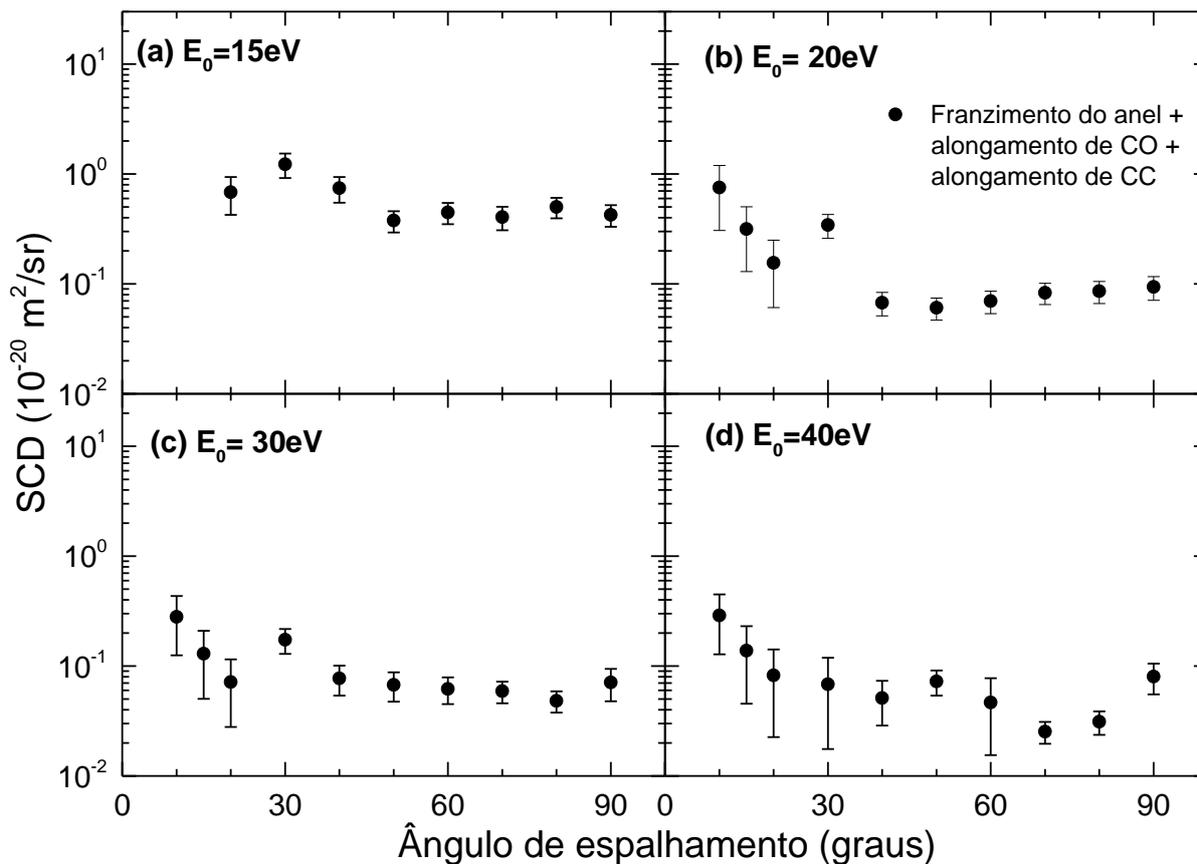


Figura 4.17 - Seções de choque diferenciais para o modo vibracional composto franzimento do anel + alongamento de C-O + alongamento de C-C.

Tabela 4.14 - Valores de SCD's ($10^{-23} \text{m}^2/\text{sr}$) para a estrutura vibracional de perda de energia de 0,380eV do benzeno obtidos a partir de Kato *et al.* [165].

15eV (90°)		20eV (90°)		30eV (90°)	
SCD	Incerteza	SCD	Incerteza	SCD	Incerteza
20	30%	10	30%	4	30%

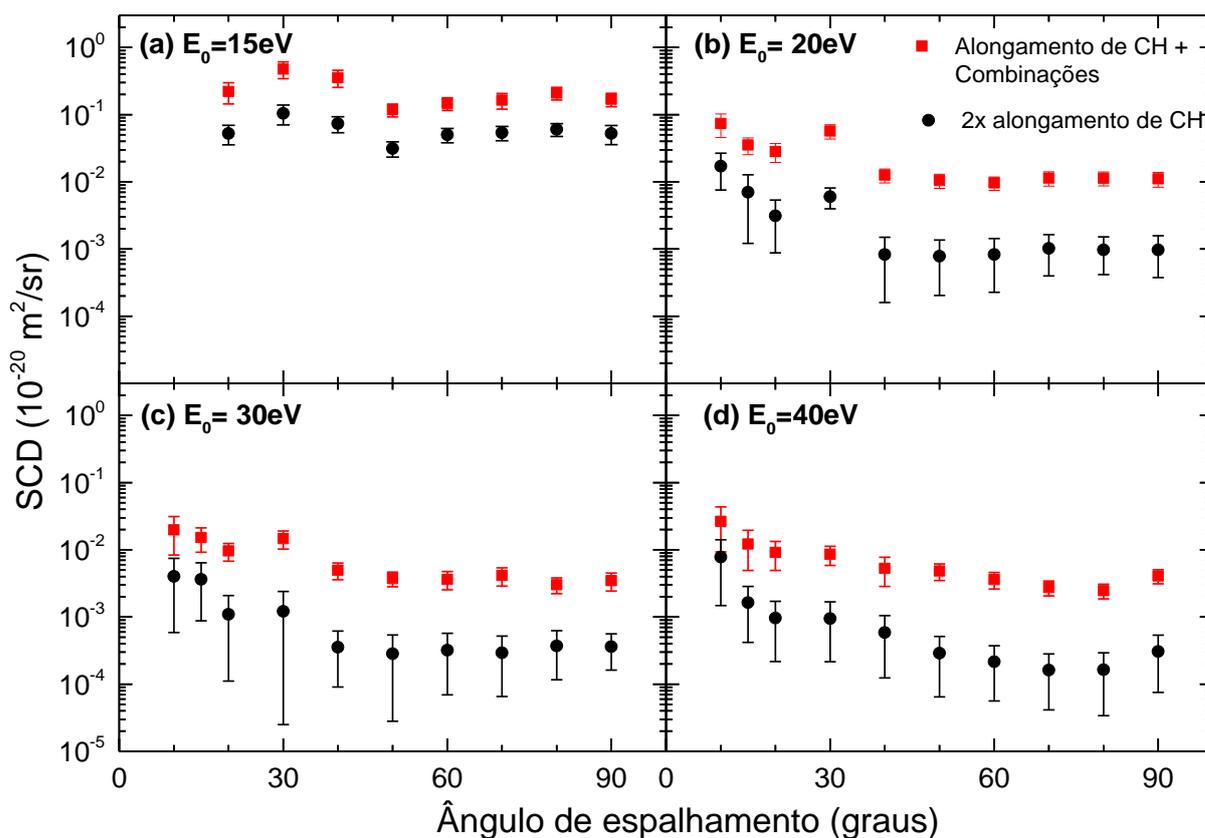


Figura 4.18 - Seções de choque diferenciais para os modos vibracionais compostos: alongamento de C-O + combinações + 2 x alongamento de C-H.

Ao comparar os resultados de Kato *et al.* [165] para o benzeno com os valores obtidos no presente trabalho para o fenol dispostos na Tabela 4.11, é possível observar uma ótima concordância entre os resultados para o benzeno e para o fenol para as energias de impacto de 20 eV e 30 eV. Porém, para 15 eV há uma discrepância entre eles de modo que os valores para o fenol são cerca de 8,5 vezes maiores. Essa diferença pode ser explicada por uma ressonância no fenol próxima à 15 eV que não existe no benzeno. Considerando o espectro de função de excitação vibracional do benzeno e os dados de SCD de Kato *et al.* [165], não há evidências de ressonâncias de intensidades consideráveis próximas à 15 eV. Assim, é possível afirmar que esta discrepância observada entre os dados de fenol e benzeno para 15 eV é ao menos em parte devida à uma ressonância ainda não classificada de maior intensidade existente no fenol que decai em modos vibracionais, e que não existe no benzeno.

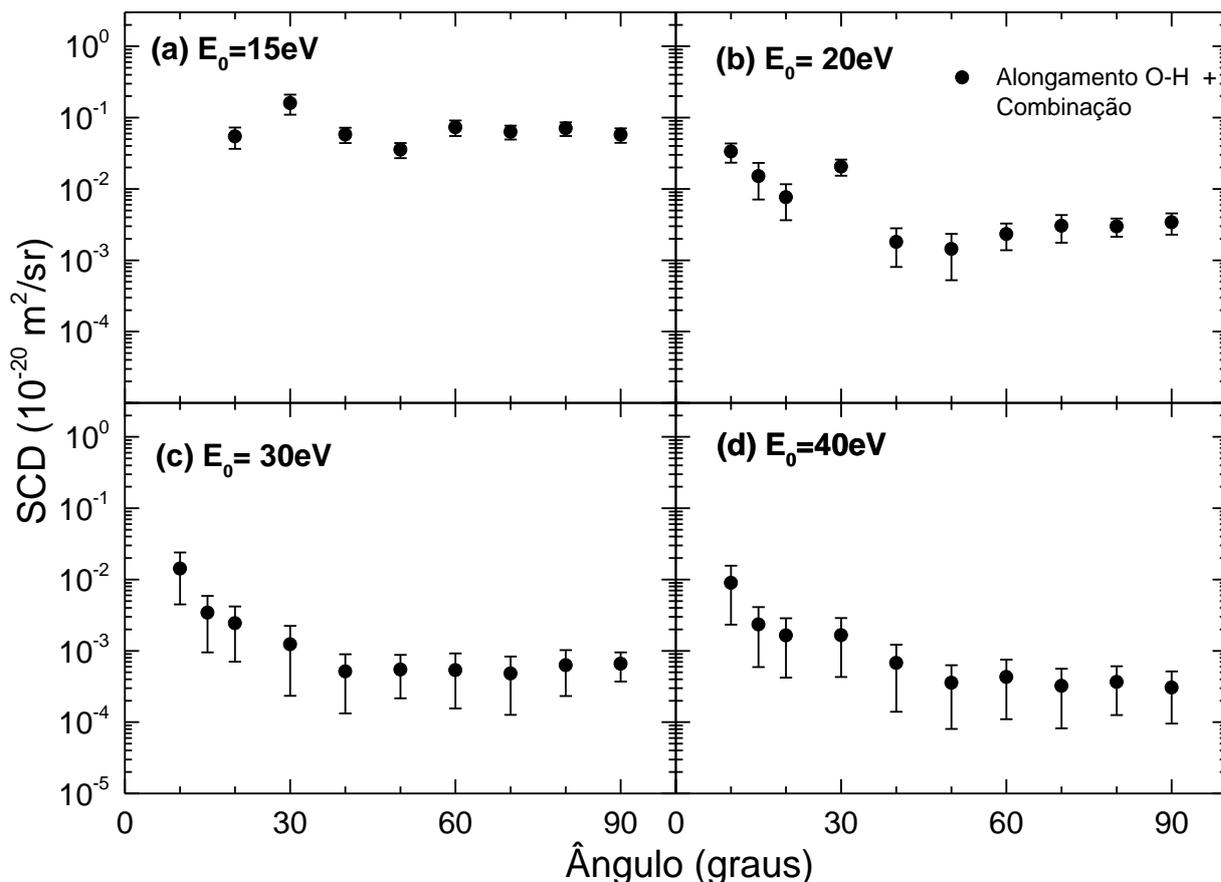


Figura 4.19 - Seções de choque diferenciais para o modo vibracional composto alongamento de O-H+ combinações.

Na Figura 4.19 estão apresentados os gráficos das SCD's para excitação por impacto de elétrons da estrutura não resolvida composta dos modos de alongamento de OH + combinações na molécula de fenol. Os valores para estas SCD's estão Tabelados na Tabela 4.13. As observações realizadas para os gráficos das Figuras 4.17 e 4.18 são também válidas para esta estrutura, de modo que a magnitude dos valores de SCD para 15 eV em comparação aos valores para 20, 30 e 40 eV sugerem uma possível ressonância para os dados de 15 eV e ainda, para energia de incidência de 15 eV a forma da SCD é quase isotrópica, enquanto que para as energias de incidência de 20eV, 30eV e 40eV a forma da SCD atinge seu máximo conforme se vá para menores ângulos de espalhamento, o que sugere uma influência do momento de dipolo e/ou a polarizabilidade de dipolo do alvo na dinâmica de espalhamento para estas energias maiores.

4.4 SEÇÃO DE CHOQUE DIFERENCIAL TRIPLA (SCDT) PARA IONIZAÇÃO POR IMPACTO DE ELÉTRONS COM ENERGIA DE 250eV EM EXPERIMENTO DE (e,2e)

Nesta seção serão apresentados resultados referentes a medidas de valores de seção de choque diferencial tripla (SCDT) para ionização por impacto de elétrons com energia incidente de 250eV em experimento de (e,2e). Medidas experimentais da distribuição angular de elétrons lentos que deixam a região de colisão com energia de 20eV foram obtidas para elétrons incidentes espalhados a ângulos de -5° , -10° e -15° . Os dados de SCDT são comparados com os cálculos teóricos realizados dentro do modelo molecular de onda distorcida de 3 corpos [55]. Neste caso, foi observado um nível de concordância entre os resultados teóricos e experimentais dependente das condições cinemáticas, na região do pico binário. A intensidade experimental das estruturas de recuo sob todas as condições cinemáticas foi relativamente pequena, mas foi extremamente subestimada pelos cálculos teóricos.

Na presente investigação, foi utilizada a técnica de (e,2e) sob condição cinemática coplanar assimétrica para investigar a dinâmica da ionização por impacto de elétrons do fenol e obter seção de choque diferencial tripla de ionização. O experimento consiste do espalhamento de um feixe de elétrons colimado de 250 eV de energia de impacto em um feixe gasoso de fenol a baixa pressão, onde alguns elétrons ionizam o alvo gerando dois elétrons emergentes da região de colisão, o elétron espalhado e o elétron proveniente do processo de ionização (Capítulo 3). Estes experimentos são comparados aos cálculos teóricos obtidos dentro do modelo molecular de onda distorcida de 3 corpos (M3DW) [55]. É importante salientar que a abordagem M3DW já foi testada com muito sucesso ao reproduzir os dados de seção de choque de ionização de átomos e moléculas por colisão de elétrons de baixas e intermediárias energias de impacto [166]. O presente trabalho é uma continuidade de trabalhos anteriores com moléculas de interesse biológico como a pirimidina [114], tetrahidrofural álcool (THFA) [113,115], tetrahidrofurano (THF) e 1,4-dioxano [116].

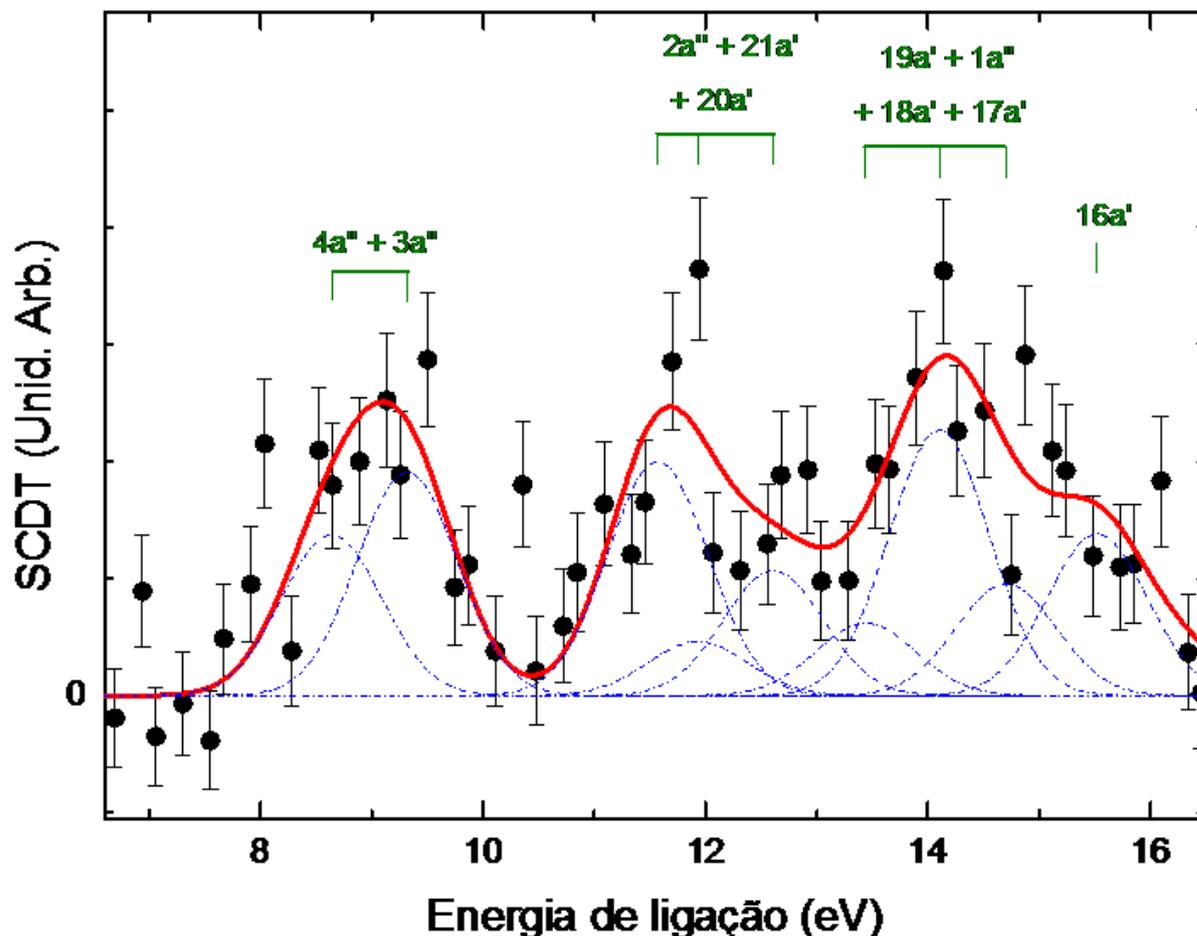


Figura 4.20 - Espectro de energia de ligação medido para o fenol (•) com energia de incidência de 250 eV, e ângulos de espalhamento e de ejeção de $\theta_a = -10^\circ$ $\theta_b = 75^\circ$ respectivamente. Também está apresentada a deconvolução espectral para a contribuição de cada estrutura de orbital (- -) e suas somas (—). As atribuições das bandas foram obtidas a partir do trabalho de Kishimoto *et al.* [118].

Neste trabalho, os resultados teóricos com os quais os dados experimentais obtidos foram comparados [55] fornecem SCDT para a ionização por impacto de elétron obtida usando a abordagem M3DW com a interação de Coulomb tratada, tanto exatamente quanto de maneira aproximada utilizando a aproximação Ward-Macek ou a aproximação feita negligenciando a função hipergeométrica, aproximação esta denominada como de Gamow. Também foram realizados em da Silva *et al.* [55] cálculos que não incorporam nenhuma interação após a colisão, denominada de DWBA.

Para auxiliar a interpretação dos resultados de SCDT's e do espectro de energia de ligação, que serão apresentados neste trabalho, cálculos de química quântica também foram

realizados em da Silva *et al.* [55] para o fenol onde também foram feitos em nível de B3LYP/aug-cc-pVDZ no GAUSSIAN09 [167]. Esses cálculos são utilizados nesta tese para auxiliar as atribuições dos orbitais e para obter os perfis dos momentum-orbitais para os não resolvidos HOMO (4a") e NHOMO (3a") estudados experimentalmente. Estes perfis de momentum foram calculados utilizando o programa HEMS descrito em Cook e Brion [55,168].

4.4.1 Resultados e discussão

A Figura 4.21 mostra a distribuição angular da SCDT do elétron ejetado a partir da ionização do HOMO+NHOMO do fenol, em três condições cinemáticas coplanares assimétricas para os ângulos de espalhamento $\theta_a = -5^\circ, -10^\circ$ e -15° . Os dados foram tomados como uma função do ângulo do elétron ejetado no plano de espalhamento, usando $E_0 = 250\text{eV}$ e $E_b = 20\text{eV}$. Na Figura 4.22 é possível observar os perfis de momento para os orbitais moleculares ionizados HOMO+NHOMO (π_3 e π_2). Tanto em HOMO quanto em NHOMO, os orbitais ionizados são dominados por orbitais π fora de plano deslocalizados, especificamente pelos elétrons C(2p) e O(2p). O caráter “p” dominante dos orbitais ionizados é claramente evidente a partir do perfil de momento, com um mínimo em 0 (em unidades atômicas). Sob as condições cinemáticas do presente trabalho, com intermediárias para pequenas energias tanto para o elétron incidente quanto para os elétrons emergentes e com um pequeno momento transferido para o alvo, o momento de recuo do íon q , para que o momento seja conservado, não deve ser igual em magnitude e deve ter sinal oposto ao momento do elétron do alvo no instante da ionização [assim como na espectroscopia de momento eletrônico [119]]. Entretanto, os perfis de momentum devem continuar fornecendo informações para o comportamento experimental observado. Com esse objetivo, na Figura 4.22 estão apresentadas flechas que detalham a região do momento de recuo coberta quando o elétron rápido é detectado a específicos ângulos de espalhamento cobertos em nossos experimentos.

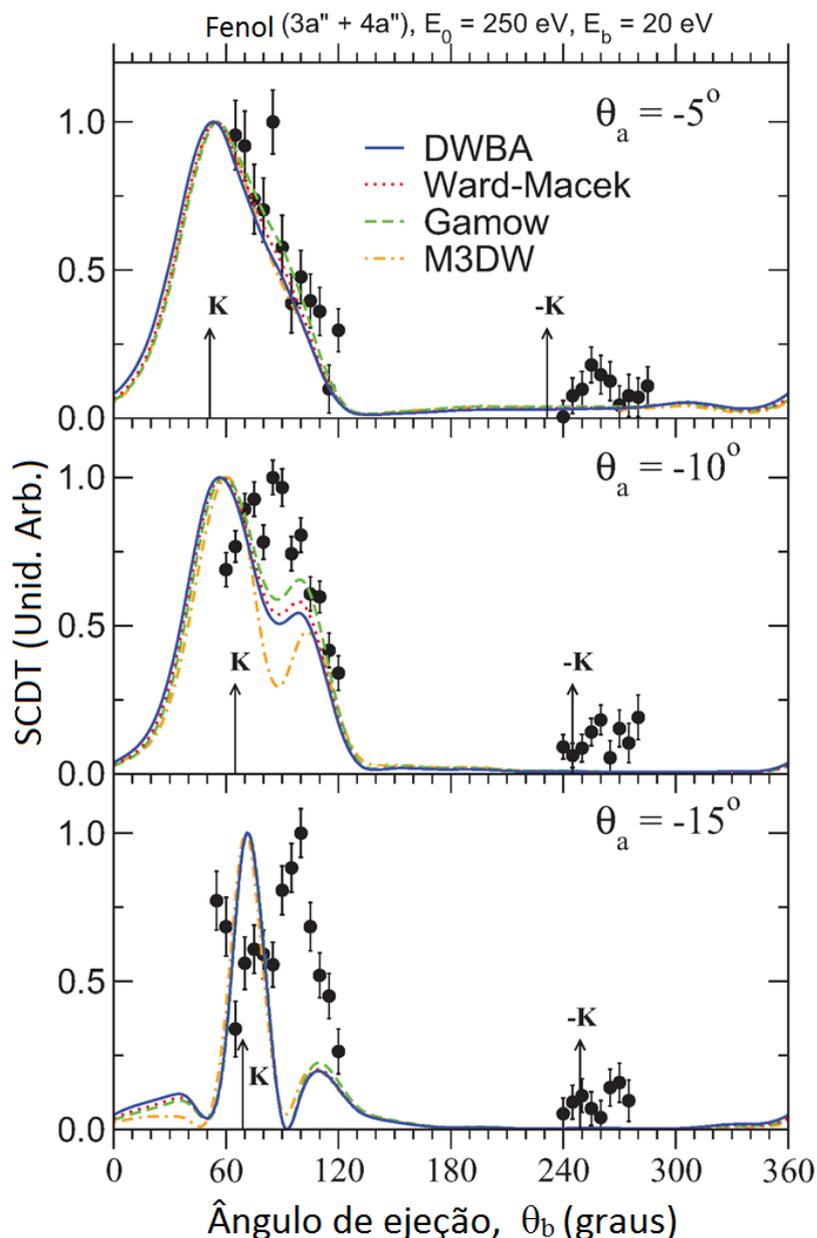


Figura 4.21 - Distribuição angular da SCDT do elétron ejetado a partir da ionização do HOMO+NHOMO do fenol, em três condições cinemáticas coplanares assimétricas para os ângulos de espalhamento $\theta_a = -5^\circ$, -10° e -15° e para diferentes abordagens DWBA [166], Ward– Macek [169], Gamow [170] e M3DW [55].

Os experimentos deste trabalho foram obtidos com unidades relativas de SCDT, devido à complexidade e a longa duração da execução dos experimentos necessários para a normalização ou para colocar os dados na escala absoluta [171]. Portanto, esta investigação possui uma limitação relacionada à distribuição angular alcançada para o elétron lento ejetado para cada ângulo de espalhamento. A inclusão de modelos de interação após a colisão influencia

o valor absoluto do resultado. Assim, com o objetivo de acessar as formas de cada cálculo que reproduz o dado experimental, todos os dados experimentais foram normalizados para a unidade em um único ponto. Os números absolutos dos cálculos estão disponíveis de acordo com o que é necessário.

A Figura 4.21 mostra uma variação no nível de concordância entre os dados experimentais e os valores calculados para as seções de choque. Estas variações são fortemente dependentes da condição cinemática em questão e o comportamento observado na região binária deve ser analisado. Para $\theta_a = -5^\circ$, é observado um grau de concordância excelente em termos de forma entre os cálculos de onda distorcida e as medidas experimentais. Este resultado é surpreendente uma vez que os cálculos de onda distorcida já falharam na tentativa de reproduzir a largura experimental da estrutura binária de outros alvos moleculares [113–117] sob as mesmas condições cinemáticas. Entretanto, quando as regiões binárias são consideradas para outras condições cinemáticas como $\theta_a = -10^\circ$ ou $\theta_a = -15^\circ$, é possível observar diferenças substanciais entre os dados experimentais e os cálculos de onda distorcida. Neste ponto pode-se salientar que todos os cálculos teóricos são extremamente consistentes entre si, o que sugere que se exclua os efeitos de interação após a colisão como origem das discrepâncias observadas. A distribuição angular para $\theta_a = -15^\circ$ exibe um mínimo profundo na vizinhança da direção de transferência de momento. Este mínimo é uma característica do forte caráter p do orbital ionizado. Curiosamente, os cálculos de onda distorcida fornecem um máximo na vizinhança da transferência de momento tanto para $\theta_a = -10^\circ$ quanto para $\theta_a = -15^\circ$. Este comportamento já foi observado em investigações anteriores, entretanto era de certo modo atenuado pela natureza do tipo s ou sp -híbrido dos orbitais ionizados em tais investigações. Para o fenol, onde HOMO+NHOMO é dominado por contribuições atômicas fora do plano $2p$, a falha da abordagem de orientação média torna-se inerentemente óbvia para as condições de $\theta_a = -10^\circ$ e $\theta_a = -15^\circ$. De fato, é possível notar que a abordagem de orientação média é sabidamente problemática para as contribuições dos orbitais assimétricos do tipo p [172]. No trabalho de Chaluvadi *et al.*, [173], a aproximação OAMO foi trocada pela média adequada sobre a seção de choque dependente da orientação e concorda de maneira muito melhor do que foi encontrado para o metano. Cálculos iniciais indicam que há uma alta probabilidade que, para estados do tipo p , o método da média adequada irá produzir uma separação binária do pico similar ao que é observado nos dados experimentais. Infelizmente, estes cálculos de média adequada são tão computacionalmente custosos que eles podem apenas ser realizados em *clusters* muito grandes. De um modo geral os efeitos de interação após a colisão são muito pequenos com a maior diferença encontrada para $\theta_a = -10^\circ$. Surpreendentemente, para todos os três casos medidos, a

aproximação Gamow fornece resultados que são muito mais próximos aos experimentos do que os outros dois tratamentos.

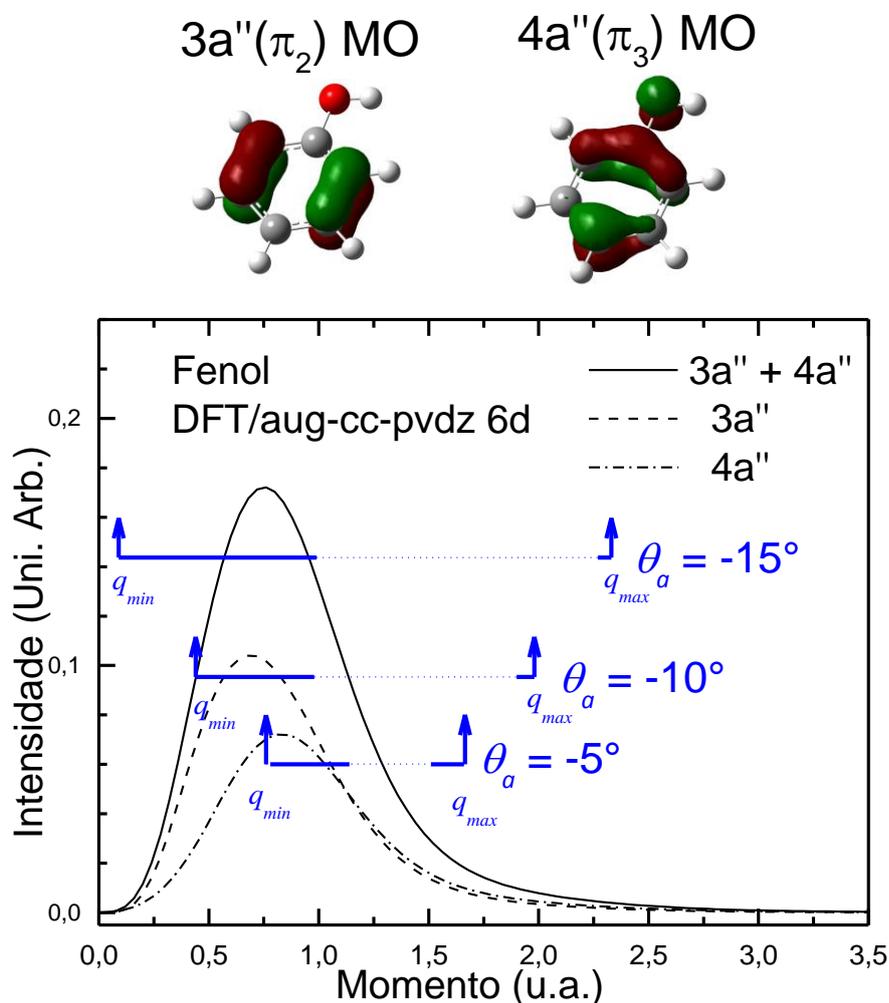


Figura 4.22 - Perfis de momento para HOMO, NHOMO e HOMO + NHOMO. As setas indicam a faixa de valores de momento de recuo cobertas nas condições cinemáticas do presente experimento. Fonte: [55]

Analisando a região de recuo, a SCDT calculada subestima a intensidade da SCDT na região de recuo para todas as condições. Esta observação é consistente com estudos prévios que empregaram a mesma abordagem teórica para outros alvos moleculares [113–117] onde os cálculos continuam a subestimar a intensidade das SCDT na região de colisão. Entretanto, esta observação é de algum modo influenciada para a HOMO+NHOMO do fenol pela ausência de qualquer intensidade significativa para o pico de recuo nas faixas das condições cinemáticas estudadas. É realmente notável que para $\theta_a = -5^\circ$ há uma evidência experimental de um pico

centrado em $\theta_b \sim 260^\circ$ (Figura 4.21). Aqui, todos os métodos teóricos confirmam a existência de uma estrutura de recuo, assim como todos os métodos preveem a existência de um pequeno pico centrado na vizinhança de $\theta_b \sim 300^\circ$. A ausência de qualquer intensidade substancial de algum pico experimental é particularmente notável para o alvo de fenol. Em investigações anteriores em outros alvos moleculares, conduzidos sob condições cinemáticas similares, intensidades proeminentes de picos de recuo foram observadas (especialmente para $\theta_a = -5^\circ$). Anteriormente em Xu *et al.* [174] foi comentado que a intensidade do pico de recuo poderia estar relacionada com o perfil do momento orbital. Nesse trabalho, foi observado que perfil do tipo p , que possuía um máximo binário reduzido, poderia exibir um pico de recuo maior. Baseado nestas afirmações, é possível esperar uma intensidade significativa para o pico de recuo não resolvido para HOMO e NHOMO, do fenol, dominado por contribuições do tipo de orbital p . Uma explicação possível para esse comportamento é a natureza do orbital ionizado. Neste caso, é possível notar que HOMO + NHOMO do fenol são ambos orbitais π ligantes difusos. Isto difere de maneira significativa dos orbitais de THF, THFA, THP e 1,4-dioxano estudados em trabalhos anteriores [113–117] onde os orbitais ionizados foram dominados pelos pares de elétrons $O(2p)$ que estão centralizados no átomo de oxigênio, que então se ligam ao carbono σ . No fenol, a não localização do orbital sobre a molécula como um todo pode reduzir as interações eletrônicas com os núcleos que são classicamente exigidos para o espalhamento de recuo. Entretanto, esta perspectiva necessita de uma investigação teórica detalhada antes que conclusões definitivas possam ser tomadas.

O trabalho desenvolvido nesta tese, junto com estudos anteriores, sugerem que os processos da dinâmica de ionização são governados por uma multiplicidade de fatores, relacionados tanto à natureza dos orbitais ionizados quanto ao nível de interação entre os orbitais e os núcleos localizados, de modo que cálculos computacionalmente exigentes de média apropriada são necessários para um maior esclarecimento destas relações [173].

4.5 SEÇÃO DE CHOQUE INTEGRAL PARA EXCITAÇÃO DE ESTADOS ELETRÔNICOS E VIBRACIONAIS POR IMPACTO DE ELÉTRONS NA MOLÉCULA DE FENOL

Nesta seção serão apresentadas medidas de seções de choque integrais (SCI's) para a excitação por impacto de elétrons de uma série de modos vibracionais compostos e estados eletrônicos da molécula de fenol, com a faixa de energia dos experimentos abrangendo de 15 eV a 250 eV. Não existem outros dados experimentais disponíveis na literatura com os quais seja possível realizar uma comparação direta com os dados obtidos neste trabalho. Os dados experimentais serão apresentados em conjunto com resultados para SCI inelástica (para todos os estados eletrônicos discretos e dissociação de espécies neutras) e SCI para ionização total, obtidos a partir de cálculos do modelo de átomo independente resguardados pela correção da regra de aditividade. Além disso, serão apresentadas para as transições eletrônicas relevantes permitidas por dipolo, nas escalas: escala- f em nível de Born e energia corrigida e em escala- f em nível de Born (*BE f -scaled*) [40]. Sempre que possível os valores medidos e os calculados para as SCI's serão comparados entre si sendo que o nível de concordância entre eles será satisfatório dentro das incertezas das medidas.

Dados de espalhamento elástico e seção de choque total de espalhamento de elétrons pelo fenol [144] já foram estudados e, dados de seção de choque diferencial para excitação vibracional [41], seção de choque para excitação de estados eletrônicos [38] e a espectroscopia dos estados eletrônicos e modos vibracionais do fenol [39,41] já foram apresentados em seções anteriores deste capítulo. Entretanto, para a simulação do comportamento de plasmas atmosféricos são as seções de choque integrais (SCI's) (e a seção de choque de transferência de momento) que despertam o maior interesse entre os pesquisadores envolvidos neste tipo de modelagem [32–36,163,164]. Nesta seção serão apresentados os resultados e uma discussão sobre os dados de SCI dos estados eletrônicos e modos vibracionais do fenol [40] obtidos a partir das medidas de seção de choque diferencial [38,41].

Além do interesse devido à aplicação da base de dados de seção de choque ao modelamento de plasmas, há o interesse de se entender como as propriedades físico-químicas do fenol se manifestam no comportamento das seções de choque integrais para excitação dos modos vibracionais compostos e/ou dos estados eletrônicos. Além disso, conforme discutido nas seções anteriores deste capítulo [41], foram encontradas algumas evidências de formas de ressonância de maior intensidade para as seções de choque do fenol, que não foram encontradas no benzeno. Em estudos sobre o canal elástico do fenol [144] utilizando cálculos com o método

multicanal de Schwinger com pseudo-potenciais (SMCPP) e medidas experimentais de seção de choque total [144], foi corroborada a existência destas ressonâncias. Uma vez que o decaimento de uma ressonância em um ou mais canais de espalhamento é frequentemente mais fácil de se observar nas medidas de funções de excitação ou seções de choque integrais [9], há o interesse portanto, de observar se estas ressonâncias manifestam-se nas presentes medidas de SCI's dos modos vibracionais e dos estados eletrônicos

4.5.1 Procedimento de análise e discussão dos resultados obtidos para as SCI

Nesta seção serão apresentados dados sobre SCI para:

- (a) modos vibracionais compostos por: franzimento do anel + o alongamento de CO + o alongamento de CC;
- (b) modos vibracionais compostos por: alongamento de CH + combinações;
- (c) modos vibracionais compostos por: alongamento de OH + combinações;
- (d) modos vibracionais compostos por: 2x o alongamento de CH para o modo de sobretom;
- (e) estados eletrônicos excitados na banda 1;
- (f) estados eletrônicos excitados na banda 2;
- (g) estados eletrônicos excitados na banda 3;
- (h) estados eletrônicos excitados na banda 4;
- (i) estados eletrônicos excitados na banda 5.

Tabela 4.15 - Seção de choque integral (x 10⁻²⁰ m²) e incerteza relacionada (%) para excitação por impacto de elétrons em estruturas vibracionais do fenol.

Estrutura	15 eV		20 eV		30 eV		40 eV	
	SCI	Incert.	SCI	Incert.	SCI	Incert.	SCI	Incert.
Franzimento do anel + alongamento CO + alongamento CC	7,89	48	1,76	52	1,22	54	1,18	62
Alongamento CH + combinações	3,10	48	0,23	47	0,071	50	0,074	54
Alongamento OH + combinações	1,01	49	0,07	54	0,014	73	0,009	79
2 X alongamento CH	0,90	52	0,023	69	0,008	80	0,007	83

Para as seções de choque das excitações vibracionais que estão apresentadas na Tabela 4.15 e dispostas no gráfico da Figura 4.23, a faixa de energia de incidência é de 15eV a 40 eV. Por outro lado, para as seções de choque para as excitações dos estados eletrônicos que estão apresentadas na Tabela 4.16 e dispostas no gráfico da Figura 4.24, a faixa de energia de incidência dos elétrons estende-se de 15 a 250 eV.

A seção de choque diferencial (SCD_j) para um certo processo de espalhamento j , onde $j = (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h), (i)$, é relacionada com a seção de choque integral SCI (Q_j) através da conhecida fórmula (Capítulo 2):

$$Q_j(E_0) = 2\pi \int_0^\pi SCD_j(E_0, \theta) \sin\theta d\theta, \quad (4.5)$$

onde E_0 é a energia de incidência dos elétrons e θ é ângulo de espalhamento. Para que seja possível converter os dados experimentais de SCD, medidos para ângulos discretos dentro de um intervalo angular determinado pelos limites físicos do espectrômetro, em SCI's, é necessário primeiramente extrapolar e interpolar os dados medidos de forma que estes cubram toda a faixa angular de 0° a 180°. O que foi realizado neste trabalho para cumprir este objetivo foi construir o formalismo de força de oscilador generalizada (FOG) [Capítulo 2 [80]] para as transições oticamente permitidas, em que se enquadram vários estados eletrônicos singletos das

bandas 2, 3 e 4 [38], e as principais composições vibracionais oriundas de modos infravermelhos ativos [41].

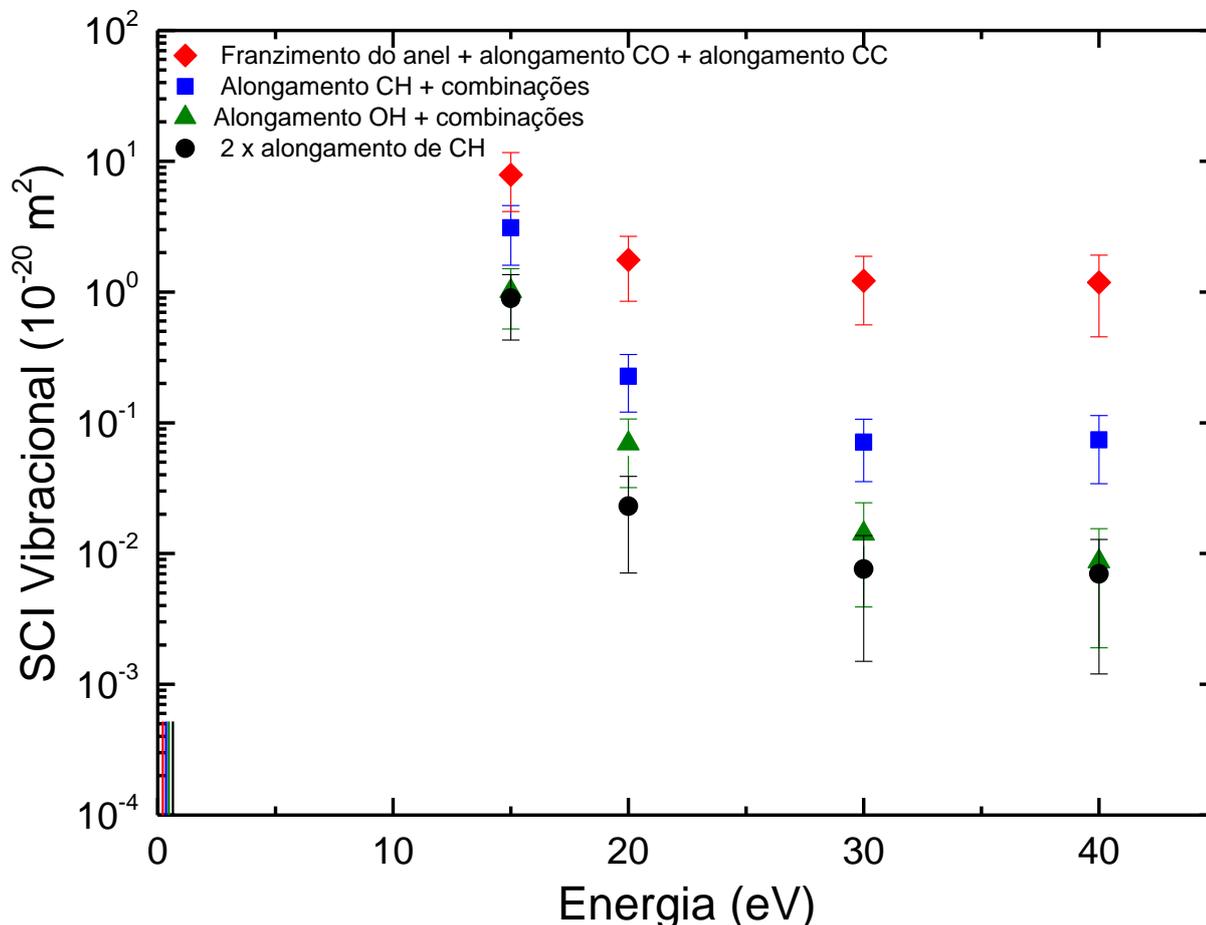


Figura 4.23 -Seção de choque integral para os modos vibracionais do fenol.

Todas as incertezas estão em nível de um desvio padrão e surgem a partir dos erros intrínsecos relacionados ao processo de medida das SCD's; há ainda uma contribuição adicional devido à abordagem feita pela interpolação/extrapolação utilizando o formalismo de FOG. Quando todos esses fatores são combinados quadraticamente, os erros apresentados neste trabalho para as SCI's (Tabelas 4.15 e 4.16) estão na faixa entre 7% e 83%, sendo o valor preciso dependente do canal inelástico considerado com as maiores incertezas sendo dadas pelos estados eletrônicos da Banda 1 (estados tripleto não resolvidos) e pelo modo vibracional de sobretom 2x o alongamento de CH.

O método de cálculo computacional IAM-SCAR já foi descrito em trabalhos anteriores [107,144,175–177], entretanto será brevemente tratado aqui. Um modelo de potencial de espalhamento ótico atômico calcula todos os deslocamentos de fase dos átomos

que compõem a molécula em questão, que no caso do fenol tratam-se do carbono, oxigênio e hidrogênio. A regra da aditividade (RA) é caracterizada pelo fato de que a amplitude de espalhamento molecular é obtida a partir da soma de todas as amplitudes de espalhamento relevantes, incluindo os coeficientes de fase. Entretanto, a RA não leva em conta a estrutura molecular do alvo, de modo que alguns coeficientes de rastreamento (CR) são empregados com o objetivo de levar em consideração a geometria da molécula, evidenciando as posições atômicas e os comprimentos das ligações. Neste contexto, a abordagem IAM-SCAR foi aplicada de modo a fornecer uma boa descrição do processo de espalhamento para energias abaixo de 20 eV em algumas moléculas (FUSS et al., 2013; KATO et al., 2012; SANZ et al., 2013). Por outro lado, existem outros sistemas [178–180] onde a abordagem IAM-SCAR não apresenta uma boa concordância com as medidas experimentais de seção de choque até mesmo para energias de 50 eV, de modo que um cuidado especial deve ser tomado em sua aplicação.

Tabela 4.16 - Seção de choque integral ($\times 10^{-20} \text{ m}^2$) e incerteza relacionada (%) para excitação por impacto de elétrons de estruturas eletrônicas do fenol.

Estrutura	15 eV		20 eV		30 eV		40 eV		250 eV	
	SCI	Incert.	SCI	Incert.	SCI	Incert.	SCI	Incert.	SCI	Incert.
Banda 1	0,55	60	0,12	64	0,04	64	0,03	71	-----	---
Banda 2	1,15	50	0,37	55	0,14	41	0,12	44	0,05	19
Banda 3	1,64	43	0,62	49	0,36	35	0,35	33	0,23	10
Banda 4	4,52	45	2,21	46	1,73	34	1,52	32	1,59	7
Banda 5	2,91	44	0,79	53	0,43	36	0,41	36	-----	---
Soma	10,77	24	4,11	28	2,70	23	2,43	22	1,87	6

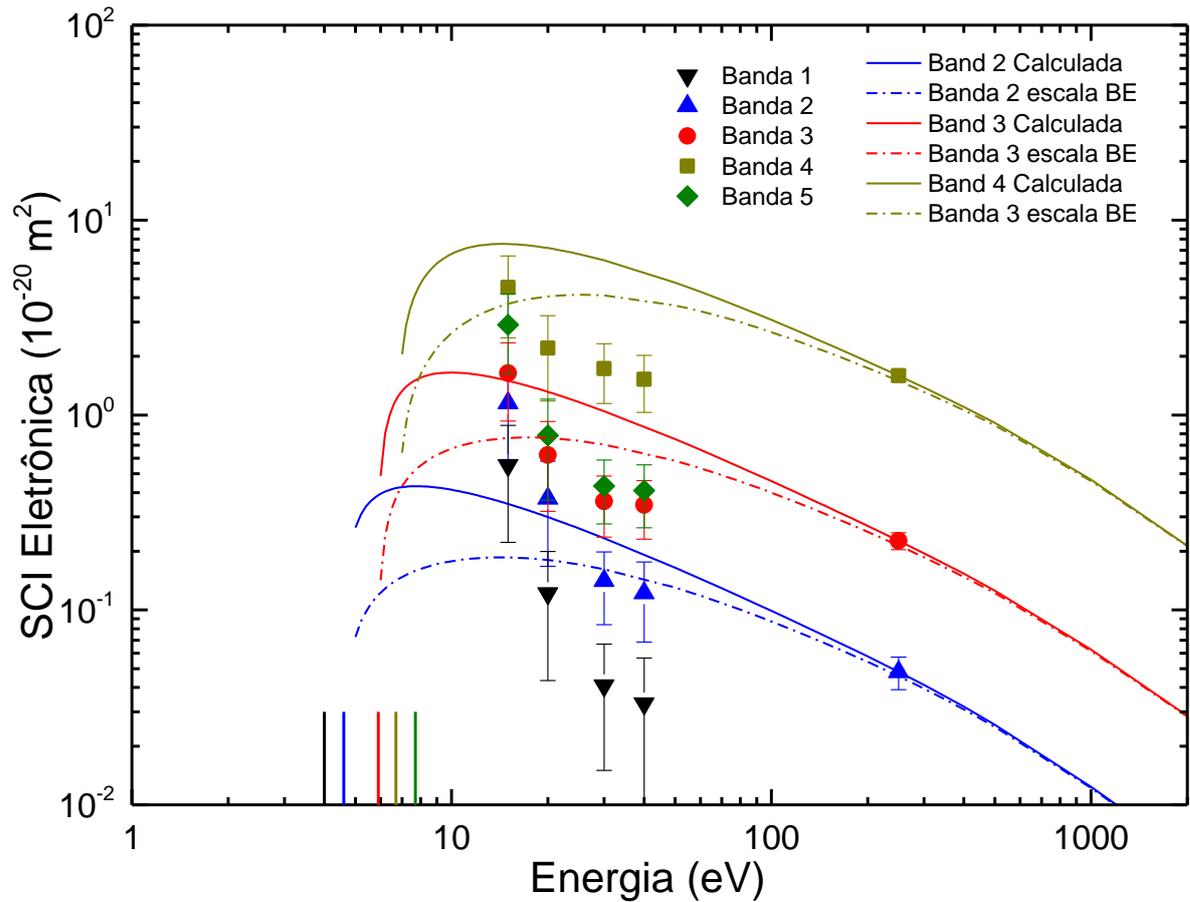


Figura 4.24 - Seção de choque integral para as excitações eletrônicas do fenol.

Para determinar as SCI's em escala- f em nível de Born e as SCI's BEf -scaled, para as bandas 2, 3 e 4 dos estados eletrônicos excitados no fenol, foram utilizados os procedimentos destacados nos trabalhos de Kim e seus colaboradores [83,181,182]. Os resultados destas SCI's calculadas estão apresentados no gráfico da Figura 4.24. Em Jones *et al.* [39] foram determinados os valores de força de oscilador generalizada $f_{0m}(\mathbf{K})$ (Equação 2.79 do Capítulo 2) dependente K^2 , onde K é o momento transferido na colisão, para cada uma das bandas 2, 3 e 4, utilizando a parametrização de Vriens [já discutida no Capítulo 2 [81]]. A partir da aplicação das FOG's [$f_{0m}(\mathbf{K})$] na Equação 10 de Kato *et al.* [182] é possível determinar a SCI_{Born} para cada banda. Conforme já discutido anteriormente neste capítulo, a força de oscilador óptico obtida a partir do limite de $K^2 \rightarrow 0$ nas curvas de FOG, demonstraram estar em excelente acordo com os valores de FOO obtidos a partir de trabalhos experimentais e teóricos independentes. Os valores de SCI_{Born} calculados são de fato equivalentes às seções de choque da Equação 1 de de Kato *et al.* [182]. O próximo passo é a aplicação da correção de escala para a energia, que corrige a deficiência da aproximação de Born para menores valores de energia

incidente E_0 sem perder sua bem estabelecida validade para altos valores de E_0 para finalmente determinar os valores de SCI's *BEf-scaled* para cada banda, de acordo com a Equação 3 de Kato *et al.* [182].

Analisando agora o gráfico da Figura 4.23 e a Tabela 4.15 onde estão dispostos todos os dados de SCI's para os modos vibracionais compostos, é possível observar que não existem outros dados experimentais ou teóricos os quais possam servir de comparação para os resultados deste trabalho. No caso de cálculos teóricos, tal teoria deveria envolver considerações que vão além da aproximação de núcleos fixos, e para uma molécula relativamente complicada como o fenol, isto definitivamente seria um desafio. Do ponto de vista experimental, seria muito proveitoso se outros grupos pudessem realizar medidas destes modos vibracionais de maneira independente para fins de confirmação dos dados. Ainda na Figura 4.23 pode ser notada a presença dos limiares de energia para cada um dos modos vibracionais compostos investigados, sendo que estes valores de energia são quantidades importantes em estudos de simulações [32–36,163,164] de modo que são apresentados neste trabalho apenas para fins de informação.

É evidente a partir da análise do gráfico que as dependências em energia das SCI's para cada um dos modos vibracionais são muito similares dentro dos intervalos de erros considerados. É também possível observar que os valores absolutos de SCI para o modo composto franzimento do anel + alongamento de CO + alongamento de CC são maiores que para o alongamento de CH + combinações, e ainda, os valores de SCI são também maiores para este último modo composto do que para o alongamento de OH + combinações que são por fim, maiores que 2x o alongamento de CH para o modo de sobretom (Figura 4.23). A partir da espectroscopia de infravermelho, é bem estabelecido que a intensidade de um modo fundamental é, em geral, muito maior do que as intensidades de seus sobretoms, o que fica evidenciado na Figura 4.23 na comparação dos valores de SCI entre os modos o alongamento de CH + combinações e 2x o alongamento de CH.

De acordo com o que já foi anteriormente mencionado neste capítulo, trabalhos com dados teóricos de seção de choque elástica [30,144] e medidas experimentais de seção de choque total [144] apontam para a existência de uma forma de ressonância para energias de incidência próximas a 15 eV. Analisando a Figura 4.23 é possível constatar que os dados de SCI para 15 eV corroboram com esta observação, uma vez que para cada um dos modos vibracionais compostos a intensidade das SCI's aumentam substancialmente para 15 eV em comparação à tendência das seções de choque observada na faixa de energia de 20 -40 eV. Este

efeito é particularmente evidente quando a forma de ressonância decai no modo vibracional de sobretom 2x o alongamento de CH.

No que se refere aos valores de SCI para a excitação dos estados eletrônicos das bandas 1-5, (Figura 4.24), novamente há de se destacar que não existem dados disponíveis que possam servir como parâmetro de comparação para os valores obtidos para as medidas deste trabalho. Neste caso é possível comparar os dados experimentais com os valores calculados de SCI na escala- f Born e de SCI em *BE f -scaled* que foram determinados em Neves *et al.* [40]. É importante salientar que estes resultados de Born só são possíveis de serem calculados para transições opticamente permitidas e, portanto, são restritos às bandas 2, 3 e 4 que consistem de inúmeros estados singleto (permitidos por dipolo) [38]. Conforme discutido anteriormente, existem várias outras transições opticamente proibidas (estados tripleto) nas bandas 2, 3 e 4 que fazem com que a comparação entre os dados de SCI experimentais e aqueles calculados a partir da abordagem Born seja um tanto problemática. Considerando inicialmente os estados da banda 1, composta de dois estados tripleto, é possível encontrar uma dependência em energia quase típica para a excitação de estados opticamente proibidos. Especificamente, isto se dá por um início acentuado na proximidade do limiar da SCI (Figura 4.24) antes da intensidade da seção de choque cair rapidamente com o aumento da energia E_0 conforme a interação de troca torna-se menos importante na dinâmica de espalhamento.

Para a Banda 2, que é composta de uma mistura de 2 estados singleto e 3 estados tripleto, é possível observar uma boa concordância entre as SCI's *BE f -scaled* e as medidas de SCI para $E_0 \geq 30$ eV (Figura 4.24). Para $E_0 < 30$ eV, os dados medidos possuem valores absolutos muito maiores do que os dados calculados na abordagem de escala *BE f* . Existem duas possibilidades para este fato. A primeira está relacionada com o fato de que a contribuição do estado tripleto “contamina” a medida de SCI conforme se vá para energia próximas do limiar, enquanto que a segunda pode ser devido à possibilidade de alguma forma de ressonância que decaia nos canais elástico ou vibracionais também poder decair em estados eletrônicos. Na abordagem de Born, pela sua própria construção, não pode ser considerado o caso onde um elétron incidente é temporariamente capturado por uma molécula do alvo. Sendo assim, não seria razoável esperar que as SCI's na escala- f Born ou as SCI's em *BE f -scaled* fornecessem valores precisos sob estas circunstâncias.

No caso da Banda 3, que é composta de 4 estados tripleto e 4 estados singleto, pode-se notar que apenas para a energia de 250 eV, onde as contribuições de estados tripleto para a SCI são praticamente nulas, há uma boa concordância entre os dados teóricos e experimentais (Figura 4.24). Deve-se salientar que a aparente concordância para a energia de incidência de 20

eV pode estar associada a um caráter casual, onde para energias intermediárias os resultados da escala de BEf tendem a superestimar a magnitude dos dados experimentais de SCI para a Banda 3 e, por conseguinte, tendem a subestima-los para 15 eV.

Um comportamento similar pode ser observado a partir da Figura 4.24 com respeito aos estados excitados da Banda 4, que consiste de 10 estados singletos e 11 estados tripletos. Entretanto, neste caso, há dois estados eletrônicos não resolvidos $^1A'$, que possuem força de oscilador ótico de aproximadamente 0,96 com base nos espectros de perda de energia de elétrons, e podem a princípio dominar o comportamento da banda 4 podendo assim ser possível de esta ser descrita pelos cálculos em nível de Born. Entretanto, não é isso que é possível observar na Figura 4.24 onde a SCI na escala BEf novamente superestima a magnitude dos resultados experimentais para energias intermediárias. Existem muitos casos, para estados isolados oticamente permitidos em sistemas moleculares relativamente simples [por exemplo, CO [84,182], H₂ [183], CO₂ [184] e N₂O [185]], onde sem contar com o fator ressonância, a abordagem BEf tem demonstrado representar uma boa opção na representação de SCI's para energias $E_0 \geq 15$ eV. Este não é o caso do fenol onde tal abordagem parece não funcionar já para energia intermediárias para as bandas 3 e 4. Aparentando ou não funcionar, este comportamento é certamente devido à mistura de estados singletos e tripletos dentro das bandas 3 e 4, de modo que alguma forma de acoplamento intercanal está ocorrendo entre eles [144], ou devido alguma outra razão a espera de uma análise teórica mais detalhada.

No que concerne à banda 5, é possível notar que dependência em energia de seu SCI é muito similar ao que já foi visto anteriormente para as bandas 2-4 (Figura 4.24). Este fato não assim tão surpreendente uma vez que esta também é uma banda composta por uma mistura de estados eletrônicos singletos e tripletos.

Na Figura 4.25 (e na base da Tabela 4.16) estão apresentados os valores para a soma das SCI's para os estados eletrônicos das bandas 1-5. Estes valores somados de seção de choque experimental estão comparados com os resultados gerados a partir da abordagem de IAM-SCAR para estes processos de “excitação” no fenol. Estes valores calculados de seção de choque IAM-SCAR representam não apenas a soma sobre todos os estados eletrônicos, mas também a contribuição da SCI de dissociação do fenol neutro. Todas as barras de erro apresentadas na Figura 4.25 estão em nível de um desvio padrão e representa para cada energia E_0 a soma quadrática dos erros absolutos das SCI's componentes para as bandas 1-5 que compõem a soma. Uma lista destes erros pode ser encontrada na parte inferior da Tabela 4.16.

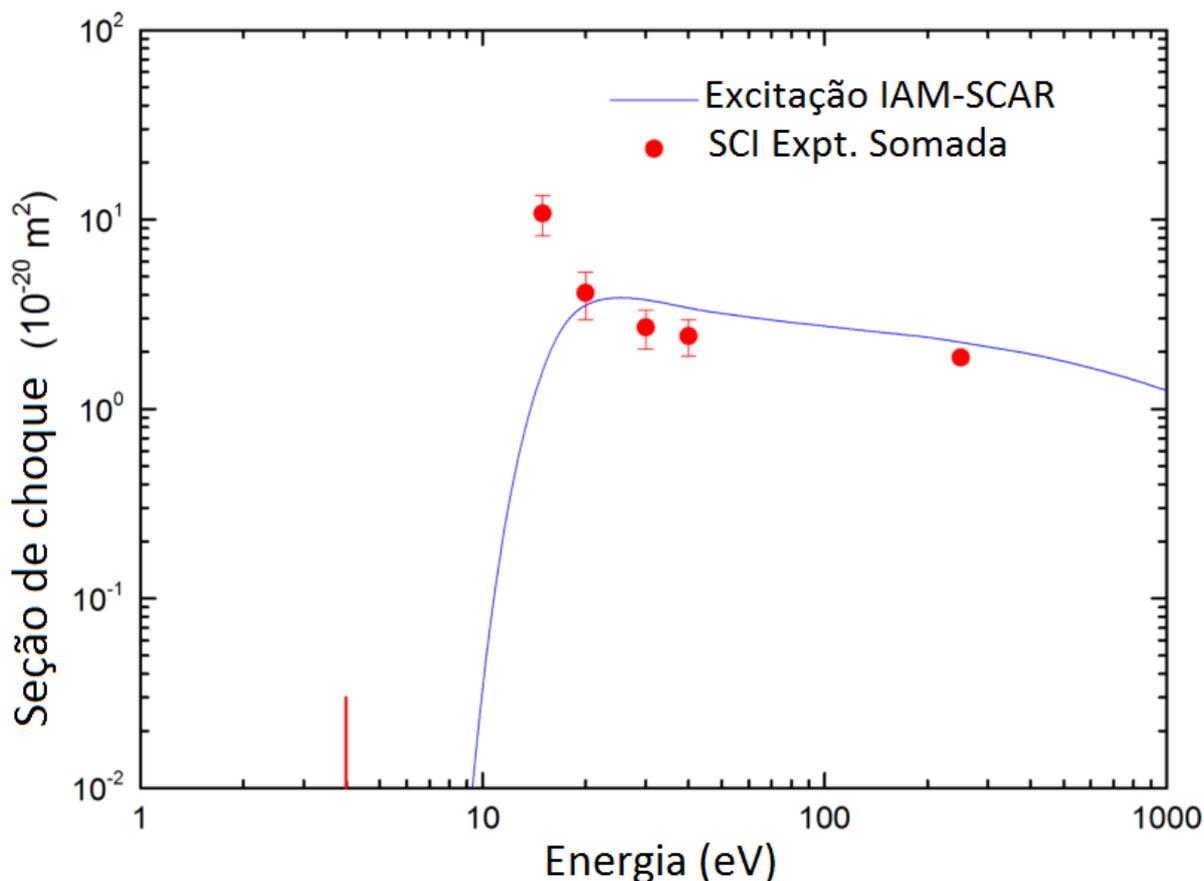


Figura 4.25 - Seção de choque integral experimental somada e resultado a partir da abordagem do IAM-SCAR.

Fica evidente a partir da Figura 4.25 que há um bom nível de concordância entre as SCI's somadas e os resultados obtidos a partir da abordagem IAM-SCAR, para $E_0 \geq 20$ eV, com a teoria sendo levemente mais intensa sobre a maior parte da faixa de energia comum aos dois. Isso sugere que a seção de choque de dissociação de espécie neutra por impacto de elétrons é na verdade relativamente pequena. Este é um resultado interessante para a elucidação do mecanismo de produção do radical benzil (C_6H_5), que é conhecido como um importante elemento na produzido a partir de espécies fenólicas no tratamento com plasmas. É provável que o radical benzil seja produzido através de outros mecanismos, tais como a captura eletrônica dissociativa ou dissociação seguida de excitação por impacto de elétron ou fóton. Este nível de concordância poderia ser um tanto casual, uma vez que o limiar de “excitação” IAM-SCAR é claramente ~ 4 eV maior do que o limiar de energia físico conhecido para a excitação dos estados eletrônicos do fenol (Figura 4.25). A outra característica marcante da Figura 4.25 é a intensidade da SCI somada de 15 eV comparada com a tendência das somas dos valores de SCI para 20, 30, 40 e 250 eV. Isto poderia ser uma evidência que corrobora com o decaimento de ressonância em um ou mais canais destas bandas de excitação, para a faixa de energia entre

10eV e 20 eV. Este é um ponto que requer mais estudo. Considerando os resultados para 20 eV, encontra-se que as SCI's de estados eletrônicos somadas contribuem em cerca de 10% para a seção de choque grand total para esta energia [144] para esta energia. Em trabalho sobre o THFA, considerando a mesma energia de incidência (20eV) [8], a contribuição dos estados eletrônicos para a seção de choque total foi apenas 1,7%. Este resultado, em relação à comunidade de modelamento computacional, é bastante relevante uma vez que sugere que as contribuições dos estados eletrônicos para o espalhamento podem variar de forma significativa de molécula para molécula e, portanto, deve-se considerar molécula por molécula numa base.

4.6 ANÁLISE ESPECTROSCÓPICA DO FURFURAL ATRAVÉS DE ESPECTROS DE PERDA DE ENERGIA DE ELÉTRONS

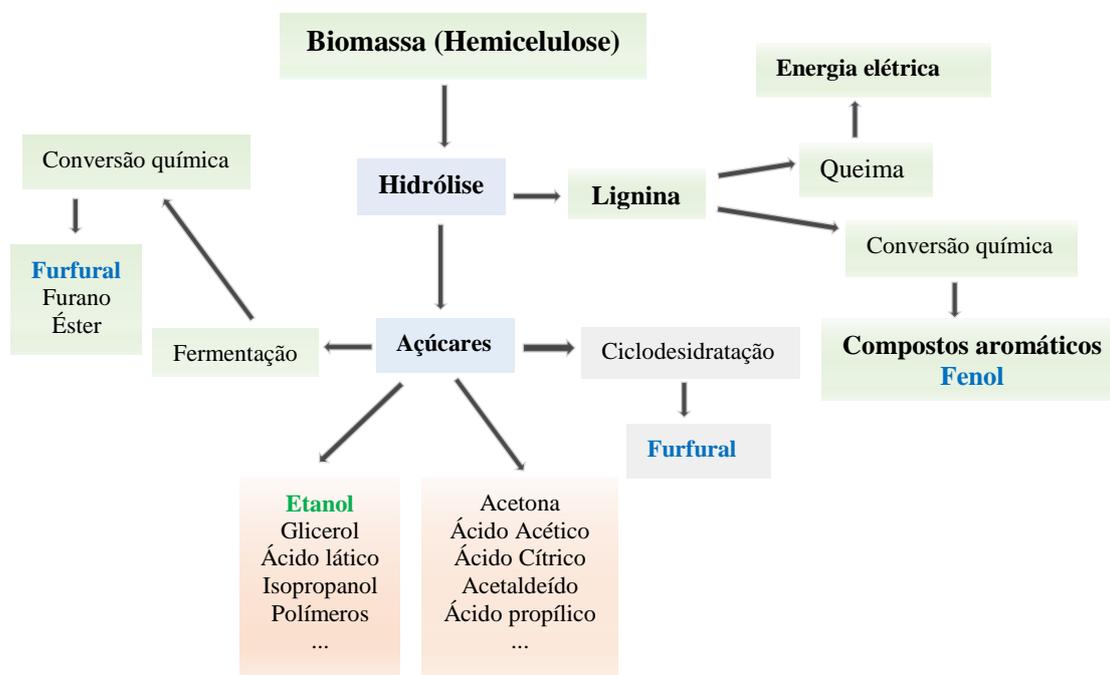


Figura 4.26 - Meios de obtenção de Fenol e Furfural.

O Furfural⁶ (C₅H₄O₂) é um composto orgânico heterocíclico aromático e seu nome é derivado do latim *furfur*, farelo de cereais. O furfural em CNTP é um óleo límpido e incolor solúvel em água e etanol. Possui ponto de fusão de -37 °C, ponto de ebulição de 162 °C. Mais da metade da produção mundial de furfural em cada ano têm origem na República Popular da China. A maior parte da produção é usada para síntese de polímeros (fibras de vidro, resina para aviação e freios), furano, álcool furfurílico e THF [186,187]. O furfural é largamente utilizado nas indústrias farmacêutica, petrolífera e agroquímica [51]. Em trabalhos realizados nos últimos anos foi observado [17,52] que o furfural pode também ser uma alternativa bioquímica aos derivados de petróleo auxiliando na redução da poluição.

A principal vantagem do furfural como matéria-prima, é que suas fontes são renováveis. Os resíduos agrícolas, tais como sabugo de milho, bagaço de cana-de-açúcar, casca de arroz e farelo de trigo, gerados em grandes quantidades no Brasil, são as principais fontes utilizadas para a obtenção do furfural, uma vez que são ricas em hemicelulose e estão regularmente

⁶ Também chamado de furan-2-carboxialdeído, fural, furfuraldeído, furfurol.

disponíveis em grandes quantidades. A hemicelulose é o segundo polissacarídeo mais comum na natureza e constitui cerca de 20 a 35% da biomassa lignocelulósica. As hemiceluloses, são na verdade uma mistura de polímeros de hexoses, pentoses e ácidos urônicos, podendo ser divididas em pentosanas e hexosanas. Pentosanas, como os xilanos, podem sofrer hidrólise ácida dando origem a xiloses que são então ciclodesidratadas para produzirem furfural. Se por um lado, há o interesse de aumentar a conversão eficiente de hemicelulose em furfural do ponto de vista deste como um importante composto químico, por outro lado, sua geração dentro de algumas bio-refinarias é indesejável uma vez que ele pode atuar como um composto inibidor de enzimas responsáveis pela conversão da biomassa pré-tratada [53,54]. Estratégias combinadas a partir do ponto de vista de áreas distintas devem representar o caminho para o aprimoramento de métodos do processo de conversão da biomassa [188]. Neste contexto, a utilização de plasmas à pressão atmosférica [26] e a excitação de processos por impacto de elétrons [189,190] apresentam-se como métodos alternativos para o pré-tratamento da biomassa. O desenvolvimento de processos eletro-induzidos e fotoquímicos é fundamental para o entendimento e o potencial controle de mecanismos que ocorrem no pré-tratamento da biomassa, seja por plasma ou por incidência de feixe de elétrons, promovendo ou eliminando determinadas rotas químicas. O entendimento sobre a espectroscopia do furfural é, portanto, fundamental para o entendimento de seu papel na produção de biocombustíveis.

A estrutura molecular e os confôrmeros do furfural em seus estados eletrônicos fundamentais já foram estudados em trabalhos anteriores utilizando espectroscopia de micro-ondas, de modo que o confôrmero *trans* observado à energia de 0,035eV (286 cm^{-1}) é mais estável que o confôrmero *cis* [191]. Este valor de energia está em considerável concordância ao obtido por Zwarich e Rabinowitz [192] que foi de $0.031 \pm 0.005\text{ eV}$ ($250 \pm 40\text{ cm}^{-1}$).

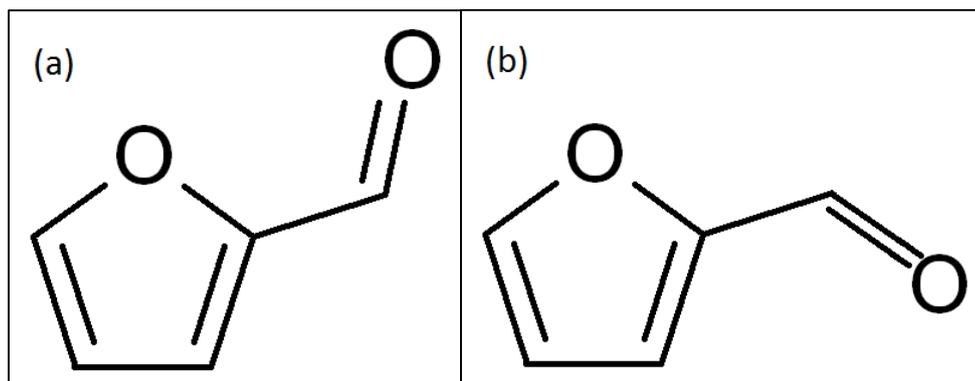


Figura 4.27 - Confôrmeros do furfural (a) *cis* (b) *trans*.

O peso populacional relativo de *trans* para *cis* é de aproximadamente 3:1 determinado por Miller *et al.* [193]. Rogojerov *et al.* [194] realizaram uma análise vibracional dos dois confôrmeros do furfural com base em espectros de infravermelho e Raman. Gandini e colaboradores [195,196], em experimentos de fotoquímica para o furfural discutiram sobre as bandas de absorção ($\pi^* \leftarrow n$) e ($\pi^* \leftarrow \pi$). Utilizando espectroscopia de fotoelétrons, Klapstein *et al.* [197] determinaram as energias de excitação vertical e adiabática dos estados iônicos fundamental, primeiro e segundo estados excitados do furfural.

O furfural possui uma simetria C_s em seu estado fundamental, tanto para *cis* quanto para *trans*. As espécies de simetria para uma molécula C_s são A' e A'' sendo que a configuração eletrônica dos orbitais de valência mais externos do estado fundamental \tilde{X}^1A' é dada por $\dots(19a')^2 (20a')^2 (2a'')^2 (3a'')^2 (21a')^2 (4a'')^2$. Uma análise dos orbitais moleculares do estado fundamental mostra que o maior orbital molecular ocupado (“*highest occupied molecular orbital*”- HOMO), o orbital $4a''$, é composto de uma contribuição $2p$ do átomo de oxigênio do grupo carbonila “fora do plano” e sua ligação é ao quinto membro do anel, o que dá ao orbital $4a''$ um caráter π . O segundo maior orbital molecular ocupado ($21a'$ – HOMO-1) é dominado por contribuições do orbital $2p$ do oxigênio do grupo carbonila no plano que se liga à estrutura de carbono dando um caráter não ligante (n_o) ao orbital. O terceiro maior orbital molecular ocupado ($3a''$, HOMO-2) também apresenta um forte caráter π que surge a partir da interação do oxigênio do anel fora do plano ($2p$) com o caráter π fora do plano do anel. O menor orbital molecular desocupado (LUMO) possui caráter predominantemente antiligante π^* .

As energias de ionização, vertical e adiabática (EIV e EIA), necessárias para calcular os defeitos quânticos associados a transições de orbitais de Rydberg, foram experimentalmente

determinadas utilizando espectroscopia de fotoelétrons e seus valores são respectivamente $9,223 \text{ eV } (4a'')^{-1}$, $9,956 \text{ eV } (21a')^{-1}$ e $10,678 \text{ eV } (3a'')^{-1}$ [197,198].

Em nível de ciência básica, dados sobre a espectroscopia do furfural mostram-se necessários para o entendimento e modelamento de mecanismos e taxas de reações envolvendo espalhamento de elétrons neste alvo. A importância do estabelecimento de um panorama quântico realista de um alvo como base para os cálculos teóricos de espalhamento de elétrons já foi ressaltada no presente trabalho no tratamento feito com o fenol [38,39,144]. Como visto anteriormente neste capítulo, o acoplamento de multicanal desempenha um importante papel na excitação de estados eletrônicos no que diz respeito à descrição precisa dos processos de espalhamento para alvos orgânicos mais complexos. O estabelecimento de uma descrição detalhada dos estados quânticos para o furfural é, portanto, primordial no objetivo de se construir um conjunto de dados de espalhamento de elétrons necessário no modelamento das interações de plasmas e elétrons com a molécula de furfural.

Apesar de inúmeros (porém antigos) trabalhos experimentais anteriores já terem sido realizados com o intuito de se estudar o espectro eletrônico do furfural [196,199–201], não há informação suficiente para uma extensa faixa do espectro relacionados à espectroscopia dos estados eletrônicos do furfural. Até o presente momento, só é possível encontrar informações sobre excitações de estados eletrônicos com energias de até $5,58 \text{ eV } (\lambda \geq 222 \text{ nm})$ [192]. No presente estudo, os espectros de perda de energia da interação de elétrons com o furfural foram obtidos de forma que foi possível identificar novas estruturas, obter valores de SCD, e gerar valores de força de oscilador generalizada. Além disso com o experimento por impacto de elétrons é possível lançar luz sobre a questão de transições óticamente proibidas para estados tripleto de menor intensidade.

4.6.1 Espectroscopia eletrônica, resultados e discussão

Nesta seção, são apresentados os espectros de perda de energia de elétrons obtidos em distintas condições cinemáticas, seja no espectrômetro de energia intermediária de 250 eV ou no espectrômetro de baixas energias $20 \text{ eV} - 40 \text{ eV}$. Os dados obtidos neste trabalho foram ainda comparados com estudos de espectroscopia de ultravioleta de vácuo de alta resolução, na faixa de energia de $3,5 - 10,8 \text{ eV}$, onde espectros de fotoabsorção foram obtidos podendo ser possível analisar valores de seção de choque de fotoabsorção [42]. Dados teóricos *ab initio* foram

usados para auxiliar a atribuição dos estados excitados da molécula neutra, obter valores de força de oscilador para as transições eletrônicas e realizar cálculos de energias de excitações verticais [42].

Os espectros de perda de energia de elétrons foram obtidos para ângulos de espalhamento fixos entre 20° e 90° no espectrômetro de baixas energias. No espectrômetro de energia intermediária de 250eV, foram obtidos espectros de perda de energia de elétrons para a faixa angular de 4-50°. Estes espectros foram utilizados para obtenção de dados de seção de choque e, por conseguinte, a obtenção de valores de força de oscilador. Estes espectros foram também utilizados na determinação de valores absolutos de SCD inelástica de espalhamento, que foram normalizadas através da medida da razão entre o sinal inelástico e o sinal elástico de modo que a SCD elástica foi obtida teoricamente utilizando a abordagem IAM-SCAR [202,203]. O processo de normalização das SCD inelástica aqui utilizado é análogo ao que já foi feito para o fenol. A teoria de IAM –SCAR é sabidamente bem sucedida na reprodução de seções de choque de espalhamento elástico de alvos semelhantes ao furfural para energias de impacto maiores como 250 eV [204,205]. O processo de conversão de SCD em força de oscilador generalizada e consequente obtenção de força de oscilador ótico no limite de $K^2 \rightarrow 0$ é idêntico ao realizado para o fenol e não será repetido nesta seção. É importante ressaltar que apesar da energia de incidência utilizada neste trabalho (250eV) ser menor do que normalmente é necessário para a utilização deste limite ótico [147], este método tem fornecido valores de força de oscilador ótico razoáveis para várias moléculas [11,84], inclusive o fenol [39] conforme já discutido neste capítulo.

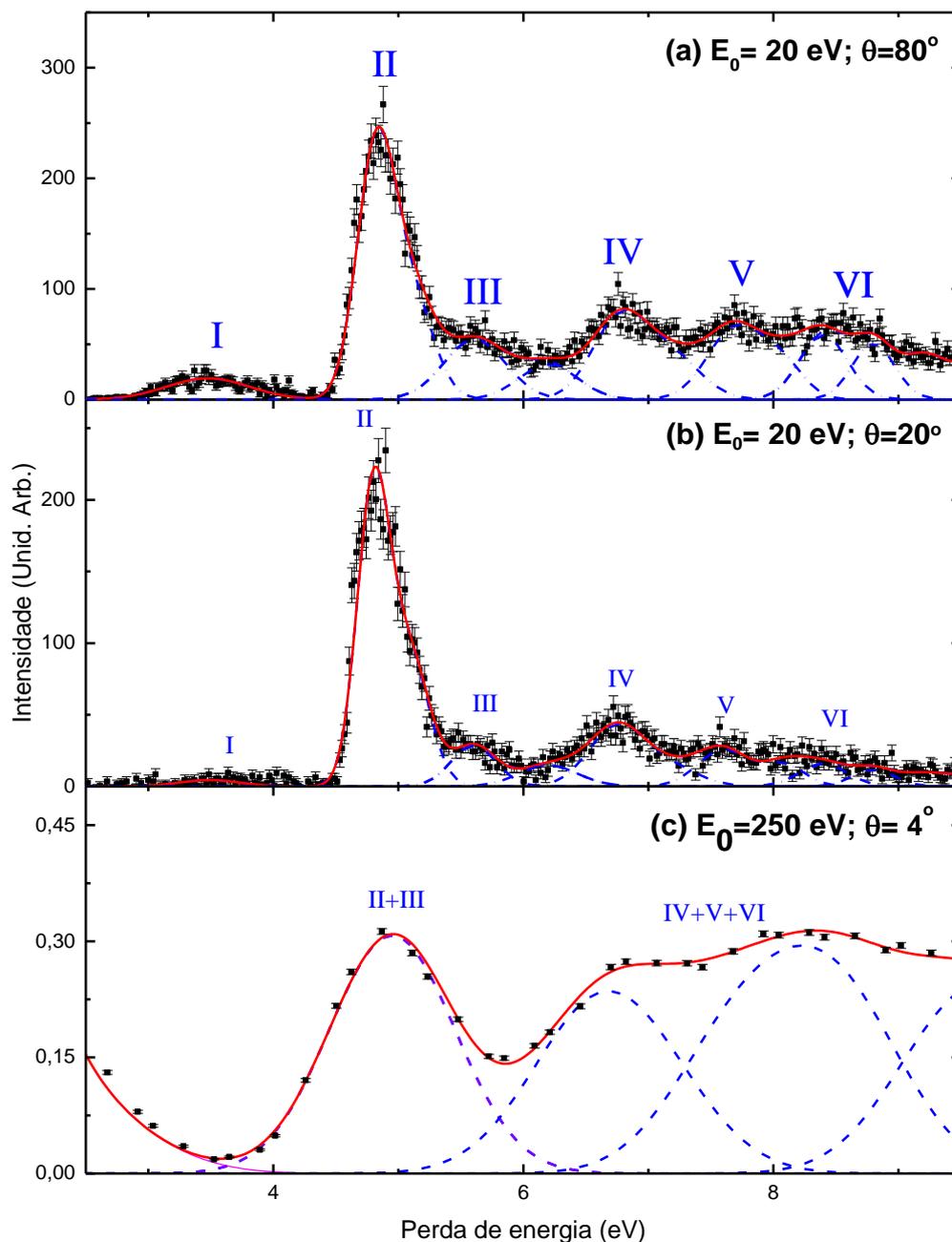


Figure 4.28 – Espectros de perda de energia para o furfural na faixa de perda de energia de 2,5 – 9,5 eV para as seguintes condições cinemáticas: (a) Energia de impacto de 20 eV e ângulo de espalhamento de 90° ; (b) Energia de impacto de 20 eV e ângulo de espalhamento de 20° ; (c) Energia de impacto de 250 eV e ângulo de espalhamento de 4° .

Para auxiliar a espectroscopia dos estados excitados, os dados experimentais deste trabalho foram comparados com alguns cálculos de química quântica realizados em da Silva *et al.* [42] onde a geometria do furfural foi otimizada para os conformeros *cis* e *trans* no nível de B3LYP/aug-cc-pVDZ [206,207]. Com o objetivo de se obter dados teóricos de

espalhamento de elétrons com a abordagem de uma base mínima de orbitais para configuração de interação única (MOBSCI – “*minimum orbital basis for single conFiguration interaction*”), os cálculos foram realizados em nível de FSCI (*full-single conFiguration interaction*). Para complementar as limitações destes cálculos de configuração de interação única, cálculos usando teoria de densidade funcional dependente do tempo (TD-DFT) também foram realizados. É importante ressaltar que para o fenol [39], essa abordagem de combinar os cálculos FSCI e TDDFT possibilitou uma boa perspectiva em termos dos estados eletrônicos excitados do fenol.

Os espectros de perda de energia de elétrons para o furfural obtidos sob diferentes condições cinemáticas estão apresentados na Figura 4.28. Estes espectros são interpretados conjuntamente com os cálculos FSCI e TDDFT e estão apresentados na Tabela 4.17. Os espectros de fotoabsorção de ultravioleta de vácuo para a faixa de energia de 3,5-10,8eV são mostrados na Figura 4.29. A estrutura fina observada neste espectro é melhor resolvida do que em trabalhos anteriores, permitindo a atribuição de várias séries de Rydberg pela primeira vez. Em ambos os espectros, de perda de energia de elétrons e de fotoabsorção, as bandas de absorção principais podem ser classificadas tanto como membros de séries de Rydberg como transições de valência moleculares do tipo ($\pi^* \leftarrow n_O$) e ($\pi^* \leftarrow \pi$) [192].

Os espectros de perda de energia de elétrons (Figura 4.28) serão discutidos com maiores detalhes nas próximas linhas. Para a energia de impacto dos elétrons de 20eV e ângulo de espalhamento relativamente pequeno ($\theta = 20^\circ$), Figura 4.28(b) onde as condições cinemáticas simulam um espalhamento de dipolo, a estruturas mais largas do espectro estão em excelente concordância com o espectro de fotoabsorção medido, apesar da resolução energética dos experimentos de fotoabsorção ser muito melhor do que os experimentos de perda de energia de elétrons podem fornecer.

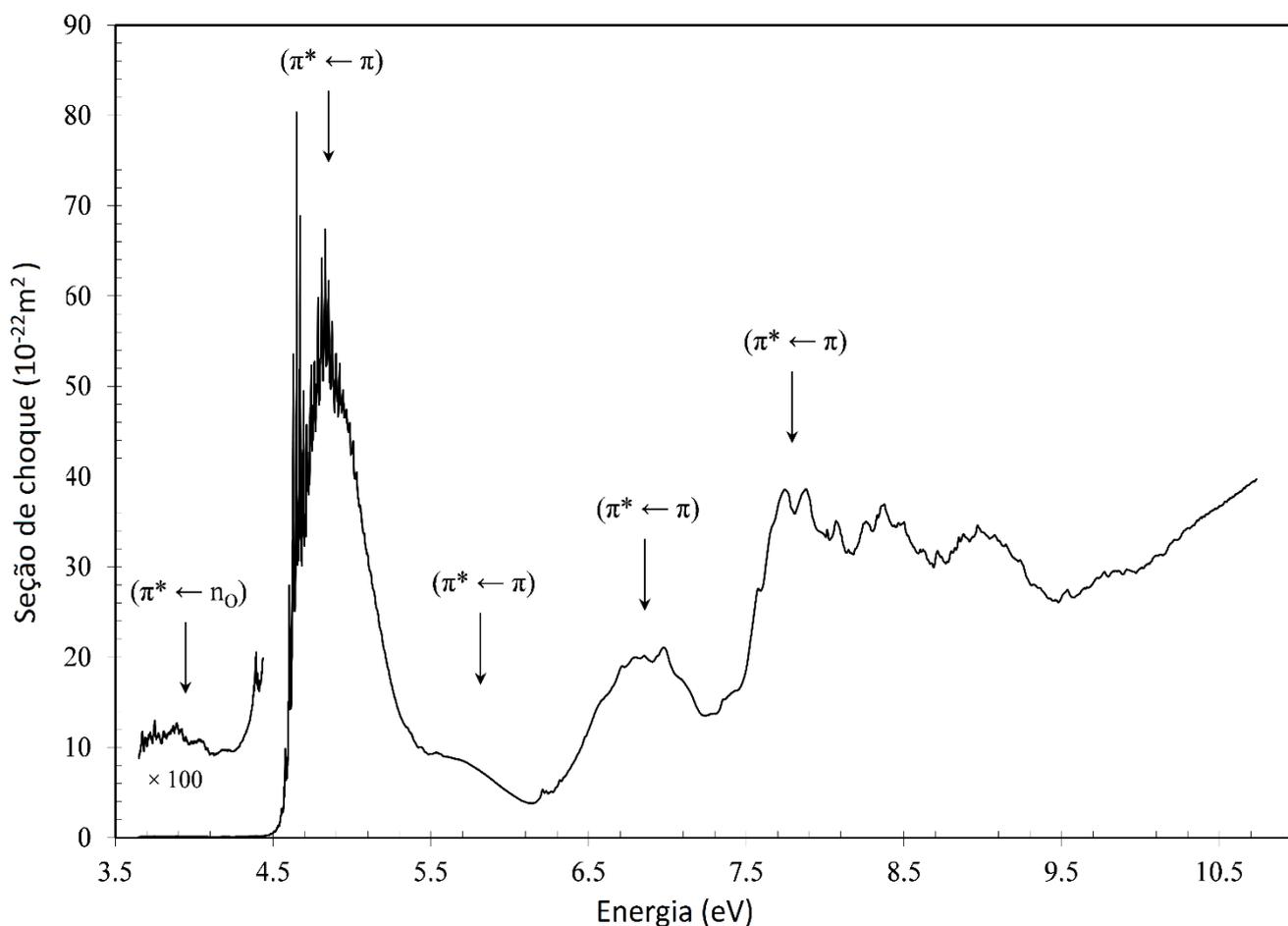


Figura 4.29 - Espectro de fotoabsorção de alta resolução no ultravioleta de vácuo [42].

Nos espectros de perda de energia obtidos para baixa energia de impacto (20eV) e alto ângulo de espalhamento ($\theta = 90^\circ$), o espalhamento induz processos de excitação de estados singletos para estados tripletos proibidos por dipolo. Isto produz uma banda intensa (Banda I) que é muito mais significativa do que o observado na mesma região em espectros absolutos de fotoabsorção [208]. Esta mudança no comportamento da Banda I é evidente na comparação entre espectros de perda de energia de elétrons submetidos a diferentes condições cinemáticas; a Figura 4.28 (a) onde o espalhamento de troca é comparável ao espalhamento de dipolo ($E_0 = 20\text{eV}$, e $\theta = 90^\circ$) e a Figura 4.28 (b) onde o espalhamento por dipolo é mais relevante ($E_0 = 20\text{eV}$, e $\theta = 20^\circ$). Cálculos tanto TDDFT quanto FSCI (Tabela 4.17) sugerem que dois estados tripletos de baixa intensidade são previstos para esta região de energia. A melhora da intensidade espectral observada sob essas condições de espalhamento, onde o espalhamento de troca é mais proeminente, pode então ser atribuída à excitação de dois estados tripletos. Essa interpretação aparenta ser bastante consistente com o comentário de Gandini *et al.* [196] no qual para a transição de fotoabsorção ($\pi^* \leftarrow n_O$) a falta de fluorescência observável sugere um

tempo de vida pequeno (< 2 ns) para o estado singlete, permitindo uma passagem eficiente sem emissão de radiação do estado singlete para o estado tripleto (*intersystem crossing*) com um rendimento quântico próximo a unidade.

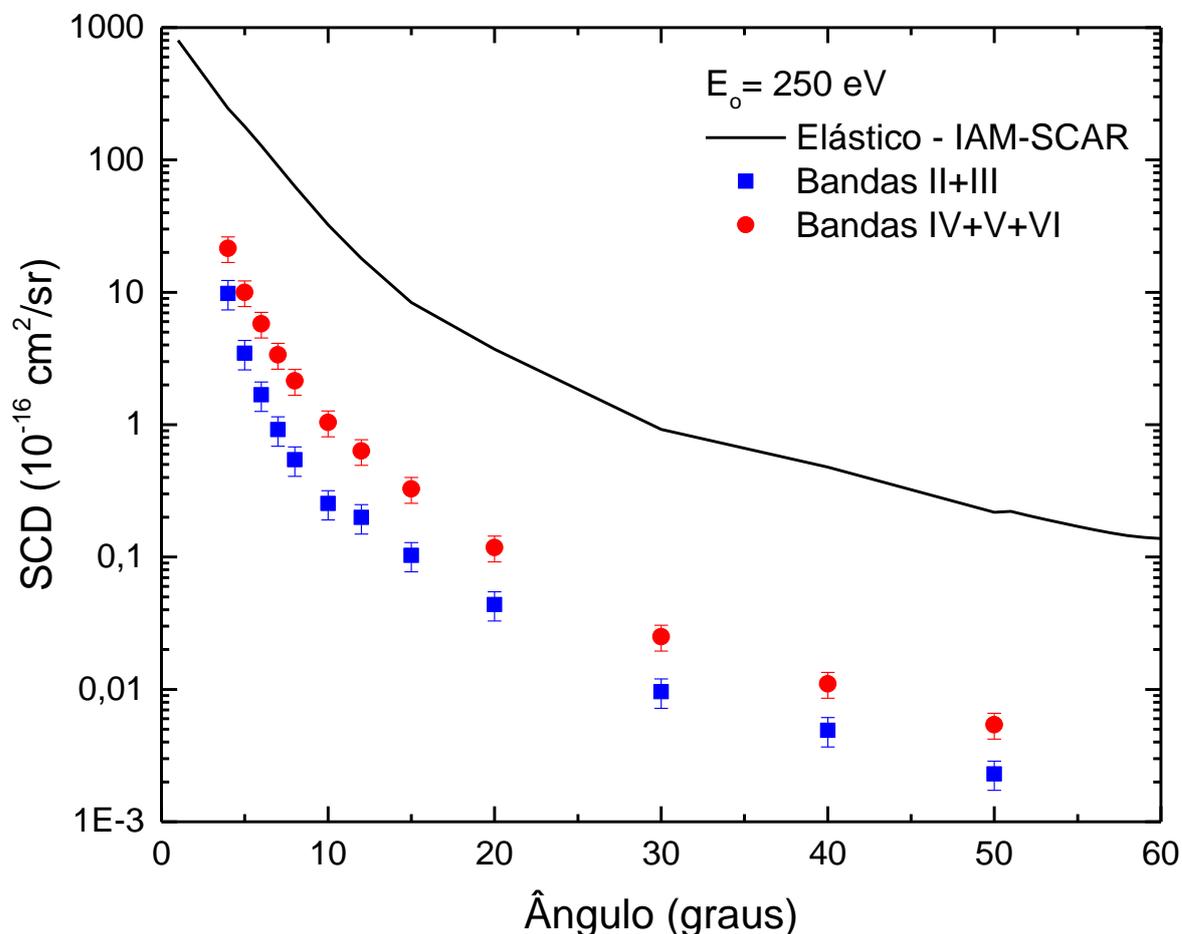


Figura 4.30 - Seções de choque diferenciais para as bandas eletrônicas compostas do furfural e seção de choque elástica na abordagem teórica em nível de IAM-SCAR para energia de incidência dos elétrons de 250 eV.

As seções de choque diferenciais de espalhamento inelástico SCD's foram também derivadas a partir dos espectros de perda de energia de elétrons obtidos com energias de impacto de 250 eV medidos sob a faixa angular de espalhamento de 4-50°. Estas seções de choque são apresentadas e tabeladas na Figura 4.30 e na Tabela 4.18, respectivamente. Além dos dados experimentais, valores teóricos calculados para o espalhamento elástico na abordagem IAM-SCAR são também apresentados na Figura e na Tabela, onde essas SCD's elásticas foram utilizadas para fins de normalização das razões de estruturas inelásticas pelas elásticas. A resolução em energia de 1,1 eV para o espectro da Figura 4.28 (c) e para outros obtidos no

mesmo espectrômetro, junto com o grande número de estados localizados muito próximos uns dos outros, só permite que seja possível a deconvolução espectral deste espectro em duas estruturas compostas, Bandas II+III e Bandas IV+V+VI. Essas SCD's são também convertidas em valores experimentais de força de oscilador generalizada (FOG) e ajustados pela fórmula analítica [Capítulo 2 Eq. (2.79)] para a FOG [81]. Estes valores de força de oscilador ótico obtidos através deste ajuste estão apresentados na Tabela 4.19, onde são comparados com os valores somados de força de oscilador ótico das respectivas estruturas obtidos a partir de cálculos teóricos para todos os estados em cada banda experimental nas abordagens TDDFT e FSCI. O valor experimental obtido para força de oscilador ótico da estrutura composta pela soma Bandas II+III está em boa concordância com os cálculos somados para os respectivos estados dentro da abordagem TDDFT. Os valores somados de força de oscilador ótico na abordagem FSCI também estão em razoável acordo com os valores experimentais. Esta consistência observada através da combinação do experimento, cálculos de química quântica e cálculos de espalhamento IAM-SCAR é uma evidência muito boa de que a caracterização dos estados excitados e os dados de espalhamentos elástico e inelástico de elétrons são confiáveis.

Para a estrutura experimental composta pela soma das Bandas IV+V+VI, os valores de força de oscilador obtidos a partir dos dados experimentais mostram-se muito maiores do que os obtidos com cálculos TDDFT. Nos cálculos não há estados com intensidades significativas para a Banda VI que considerem de maneira adequada as duas estruturas proeminentes observadas nos espectros de fotoabsorção na região entre 8,5 e 9,0 eV. Deve-se ressaltar que essas duas estruturas possuem seções de choque de fotoabsorção comparáveis à estrutura em 7,8 eV. Assim, seria possível esperar que uma parte significativa da força de oscilador ótico estaria faltando da força de oscilador ótico somada proveniente dos cálculos TDDFT e FSCI em comparação aos valores obtidos experimentalmente, o que é exatamente o observado na Tabela 4.19.

Tabela 4.18 – Seções de choque diferencial para o espalhamento elástico e inelástico de elétrons em moléculas de furfural para energia de impacto de 250 eV.

Ângulo (graus)	Teoria	Expt		Expt	
	IAM-SCAR ($10^{-16}\text{cm}^2/\text{sr}$)	Banda II+III ($10^{-16}\text{cm}^2/\text{sr}$)	Incert.	Banda IV+V+VI ($10^{-16}\text{cm}^2/\text{sr}$)	Incert.
4	244,7	9,81	25%	21,5	25%
5	179,3	3,46	23%	10,0	22%
6	127,9	1,68	23%	5,79	22%
7	90,0	0,918	23%	3,37	23%
8	63,1	0,543	23%	2,14	23%
10	32,4	0,254	25%	1,04	23%
12	18,0	0,199	26%	0,632	24%
15	8,39	0,103	23%	0,327	22%
20	3,72	0,0438	23%	0,118	23%
30	0,921	0,0096	23%	0,025	22%
40	0,478	0,0049	34%	0,011	25%
50	0,218	0,0023	23%	0,0054	23%

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela 4.19 – Valores de força de oscilador ótico obtidos experimentalmente e calculados teoricamente para as bandas experimentais compostas.

Banda Expt.	Energia (eV)	f_0 Expt.	Banda Expt.	TDDFT		FSCI	
				<i>trans</i> -furfural	<i>cis</i> -furfural	<i>trans</i> -furfural	<i>cis</i> -furfural
II+III	4,3–5,8	$0,349 \pm 0,025$	II ($E_L \sim 4,4-5,4$)	0,352	0,351	0,483	0,481
			III ($E_L \sim 5,4-6,4$)	0,022	0,056	0,050	0,085
			Soma (II+III)	0,374	0,406	0,533	0,566
IV+V+VI	5,8–9,0	$1,211 \pm 0,081$	IV ($E_L \sim 6,4-7,4$)	0,176	0,221	0,270	0,622
			V ($E_L \sim 7,4-8,2$)	0,252	0,293	0,087	0,168
			VI ($E_L \sim 8,2-9,0$)*	0,063	0,172	0,121	0,122
			Soma (IV+V+VI)	0,491	0,686	0,478	0,912

*Indica a soma parcial sobre os resultados obtidos nos cálculos.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÃO

Neste trabalho foi apresentado um estudo sobre o espalhamento de elétrons em alvos gasosos de fenol e furfural, moléculas que estão diretamente envolvidas no processo de pré-tratamento da biomassa lignocelulósica, cruciais para otimização da produção de bioetanol de segunda geração. Um dos objetivos principais do trabalho foi iniciar a construção de uma base de dados que possa ser utilizada para o melhor entendimento da ação de plasmas atmosféricos no tratamento da biomassa, principalmente no que se refere à quebra da recalcitrância natural, presente na lignocelulose, através do tratamento com plasmas.

Espectros de perda de energia de elétrons do fenol sob diferentes condições cinemáticas de energia de incidência e ângulo de espalhamento foram obtidos neste trabalho. A ausência de estudos sobre o fenol, anteriores a este trabalho nesta área é, de fato, surpreendente, dado que trata-se de um composto de extrema importância na química orgânica e de polímeros e ainda, que excitações de estados eletrônicos de moléculas apresentam um caminho para a dissociação de espécies neutras resultando na formação de radicais. Para o caso de excitações eletrônicas, os espectros de perda de energia de elétrons do fenol e do furfural permitiram realizar uma classificação dos estados excitados singletos e tripletos. As atribuições espectroscópicas geradas a partir do presente trabalho formaram uma base para a interpretação de conjuntos de medidas experimentais e valores calculados de seção de choque de espalhamento de elétrons. Também foram gerados espectros de perda de energia de elétrons para os modos vibracionais do fenol a partir dos quais dados de seção de choque foram obtidos. Para o furfural, os espectros de perda de energia de elétrons quando comparados aos espectros de fotoabsorção no ultravioleta de vácuo mostraram-se em excelente concordância [42]. Tanto para o fenol quanto para o furfural, foram obtidas experimentalmente seções de choque diferenciais para energia de impacto de 250 eV que foram utilizadas para gerar valores de força de oscilador generalizado para transições permitidas por dipolo. Valores de força de oscilador ótico puderam ser derivados a partir dos dados de força de oscilador generalizado através do ajuste dos dados experimentais a uma função analítica tomando o limite de transferência de

momento tendendo a zero. Os dados de força de oscilador ótico apresentaram ótima concordância em comparação aos dados experimentais de valores obtidos a partir da técnica de fotoabsorção e valores teóricos calculados a partir das abordagens TD-DFT e FSCI. Especificamente para o furfural, os dados de força de oscilador ótico para estrutura composta pela soma das Bandas II+III mostraram-se em excelente acordo com os valores correspondentes obtidos com cálculos TD-DFT e bastante razoáveis para cálculos FSCI desta molécula. Deste modo, uma vez que foi possível quantificar os estados excitados eletrônicos do furfural, será possível a partir deste trabalho construir uma base mínima de orbitais numa configuração de interação única para realização de cálculos de multicanal de Schwinger para o espalhamento de elétrons de baixa energia.

Dados de seção de choque diferencial de espalhamento de elétrons para a excitação de estados eletrônicos e de seção de choque diferencial para excitação de alguns modos vibracionais compostos não resolvidos na molécula de fenol também foram obtidos para a faixa angular de 10° - 90° e energias de impacto de 15eV, 20eV, 30eV e 40eV. Para a excitação dos estados eletrônicos do fenol, as medidas das seções de choque experimentais foram comparadas com cálculos teóricos em nível de SMCPP-SEP realizados em diferentes níveis de aproximação para os subconjuntos de estados eletrônicos acessados nos experimentos, englobados pelas bandas I, II e III, de forma que um nível de concordância qualitativa muito bom entre os dados experimentais medidos e os dados teóricos calculados pôde ser observado. O presente trabalho, pelo nosso conhecimento, representa a primeira contribuição de dados experimentais de SCD's para excitações de estados eletrônicos e vibracionais no fenol. A contribuição dada por esta investigação apresenta a possibilidade de que outros grupos experimentais ou teóricos possam estudar as excitações vibracionais e eletrônicas do fenol de maneira a complementar o estudo deste importante sistema de espalhamento.

A importância da descrição precisa da estrutura eletrônica de alvos orgânicos complexos não pode ser subestimada no que tange aos cálculos de espalhamento de elétrons, onde estados eletrônicos frequentemente desempenham um forte acoplamento de multicanal [144]. O papel fundamental do momento de dipolo e da polarizabilidade dipolar do fenol na dinâmica de espalhamento e o entendimento dos efeitos do acoplamento multicanal com o objetivo de se obter uma descrição da excitação dos estados eletrônicos do fenol com maior acurácia, representam resultados significativos do presente trabalho. Os cálculos teóricos em nível de SMC-SEP realizados por de Oliveira *et al.* [30] para o espalhamento elástico de elétrons pelo fenol, identificaram claramente três formas de ressonâncias de baixa intensidade que impactam de forma fundamental na dependência em energia das SCD's, de maneira que algumas dessas

ressonâncias possivelmente decaem em excitações de canais vibracionais abertos. Assim, em qualquer tentativa de extrapolação do comportamento das SCD's de 15 eV para os seus respectivos limites, é necessário vincular este procedimento ao erro inerente à esta aproximação das medidas experimentais destas seções de choque.

Com objetivo de estudar o processo de ionização do fenol, também foram apresentados resultados experimentais para SCDT deste alvo, sendo que tais valores foram comparados com resultados teóricos. Os dados de SCDT para a ionização por impacto de elétrons no fenol foram obtidos utilizando uma cinemática coplanar assimétrica com energia de incidência dos elétrons de 250eV. A configuração cinemática foi escolhida para corresponder à região próxima à ligação de Bethe-Ridge. Os dados experimentais foram tomados para os orbitais 4a" e 3a", que não puderam ser resolvidos dada a resolução em energia de coincidência do experimento. O nível de concordância entre os cálculos teóricos e os dados experimentais foi extremamente dependente da configuração investigada neste trabalho, sendo muito melhor para pequenos valores de momento transferido. Os cálculos teóricos sugerem que a interação após a colisão não desempenha um papel tão fundamental nestas condições cinemáticas e pode a princípio ser negligenciada.

Finalizando o estudo do fenol, dados de seção de choque integral de espalhamento para este alvo foram apresentados. É importante salientar que este tipo de informação representa o maior interesse dos pesquisadores interessados no melhor entendimento do tratamento da biomassa por plasmas de pressão atmosférica. Foram apresentados resultados sobre seções de choque integrais para excitação por impacto de elétrons com energias de incidência de 15, 20, 30, 40 e 250eV de alguns modos vibracionais compostos e bandas de excitação de estados eletrônicos no fenol. De um modo geral, não há outros resultados experimentais que possam servir de comparação para os resultados obtidos neste trabalho, e em particular, para o caso das bandas 2, 3 e 4 dos estados de excitação eletrônica, apenas dados gerados a partir da teoria em nível de Born estavam disponíveis para serem comparados.

Dado todos os resultados produzidos e discutidos nesta tese, visto que um dos principais objetivos deste estudo foi fornecer valores absolutos de seção de choque que possam ser utilizados em simulações de plasmas sob pressão atmosférica atuando na biomassa lignocelulósica, o objetivo do presente foi plenamente atingido. A combinação dos resultados desta tese com os trabalhos realizados sobre espalhamento elástico, seção de choque total de transferência de momento e seções de choque total [144] torna possível afirmar que uma base de dados razoável foi construída podendo ser utilizada como um excelente ponto de partida para o modelamento de aplicações nas quais o fenol é um constituinte. Para o furfural, pode-se

considerar que o presente trabalho apresenta um início em sua investigação, de maneira que dados experimentais de seção de choque para excitações eletrônicas e vibracionais sob condições de menores energias de impacto (20, 30 e 40 eV), dados de SCDT e SCI ainda devem ser obtidos.

Dados de seção de choque são fundamentais e necessários sempre que há a necessidade do modelamento de processos de espalhamento. Assim, ainda que a presente investigação tenha contribuído com novas informações para o estabelecimento de novas tecnologias no tratamento da biomassa, muito trabalho ainda precisa ser feito sobre o espalhamento de elétrons com alvos diversos, para modelamento de muitos outros fenômenos [32–36,163,164], evidenciando a importância das espectroscopias utilizadas neste trabalho, para futuros estudos.

APÊNDICE

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

A seguir estão apresentados os artigos publicados/submetidos durante a realização deste trabalho:

1- **Neves, R. F. C.**; Jones, D. B.; Lopes, M. C. A.; Nixon, K. L.; Da Silva, G. B.; Duque, H. V.; De Oliveira, E. M.; Da Costa, R. F.; Varella, M. T. Do N.; Bettega, M. H. F.; Lima, M. A. P.; Ratnavelu, K.; García, G. Brunger, M. J. Differential cross sections for electron impact excitation of the electronic bands of phenol. **The Journal of Chemical Physics**, v. 142, n. 10, p. 104305, 2015.

2 - **Neves, R. F. C.** ; Jones, D. B.; Lopes, M C A; Nixon, K. L.; De Oliveira, E. M.; Da Costa, R. F.; Varella, M T Do N; Bettega, M. H. F.; Lima, M A P; Da Silva, G. B.; Brunger, M J. Intermediate energy electron impact excitation of composite vibrational modes in phenol. **The Journal of Chemical Physics**, v. 142, n. 19, p. 194302, 2015.

3 - **Neves, R. F. C.**; Jones, D. B.; Lopes, M. C. A.; Blanco, F.; García, G.; Ratnavelu, K.; Brunger, M. J. Integral cross sections for electron impact excitation of vibrational and electronic states in phenol. **The Journal of Chemical Physics**, v. 142, n. 19, p. 194305, 2015.

4 - Jones, D B; Da Silva, G B; **Neves, R. F. C.**; Duque, H V; Chiari, L; De Oliveira, E M; Lopes, M C A; Da Costa, R F; Varella, M T Do N; Bettega, M H F; Lima, M A P; Brunger, M J. An experimental and theoretical investigation into the excited electronic states of phenol. **The Journal of chemical physics**, v. 141, n. 7, p. 074314, 21 ago. 2014.

5 - Silva, G B; **Neves, R. F. C.**; Chiari, L; Jones, D B; Ali, E; Madison, D H; Ning, C G; Nixon, K L; Brunger, M J. Triply differential (e^- , $2e^-$) studies of phenol. **The Journal of Chemical Physics**, v. 124307, p. 0–6, 2014.

6- Da Silva, F Ferreira; Lange, E; Limão-Vieira, P.; Jones, N. C.; Hoffmann, S. V.; Hubin-Franskin, M.-J.; Delwiche, J.; Brunger, M. J.; **Neves, R. F. C.**; Lopes, M. C. A.; De Oliveira, E. M.; Da Costa, R. F.; Varella, M.T. Do N.; Bettega, M. H. F.; Blanco, F.; García, G.; Lima, M. A. P.; Jones, D.B. Electronic Excitation of Furfural as probed by High-Resolution Vacuum Ultraviolet Spectroscopy, Electron Energy-Loss Spectroscopy and ab initio Calculations. **The Journal of Chemical Physics**. **143**, 144308, 2015.

REFERÊNCIAS

- [1] J. Franck and G. Hertz, *Verhandlungen Der Dtsch. Phys. Gesellschaft* **16**, 457 (1914).
- [2] H. Tanaka, *Plasma Processing Of Materials And Atomic , Physics . An Introduction* (2000).
- [3] N. J. Mason, *The Status of the Database for Plasma Processing* (2009).
- [4] L. Campbell and M. J. Brunger, *Phys. Scr.* **80**, 058101 (2009).
- [5] L. Campbell, D. C. Cartwright, and M. J. Brunger, *J. Geophys. Res. Sp. Phys.* **112**, 1 (2007).
- [6] A. Muñoz, F. Blanco, G. Garcia, P. a. Thorn, M. J. Brunger, J. P. Sullivan, and S. J. Buckman, *Int. J. Mass Spectrom.* **277**, 175 (2008).
- [7] X. Pan, P. Cloutier, D. Hunting, and L. Sanche, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 208102 (2003).
- [8] H. V. Duque, L. Chiari, D. B. Jones, P. a. Thorn, Z. Pettifer, G. B. da Silva, P. Limão-Vieira, D. Duflot, M.-J. Hubin-Franskin, J. Delwiche, F. Blanco, G. García, M. C. a. Lopes, K. Ratnavelu, R. D. White, and M. J. Brunger, *Chem. Phys. Lett.* **608**, 161 (2014).
- [9] M. J. Brunger and S. J. Buckman, *Phys. Rep.* **357**, 215 (2002).
- [10] M. Allan, *Phys. Rev. A* **81**, 042706 (2010).
- [11] H. Kato, M. Hoshino, H. Tanaka, P. Limão-Vieira, O. Ingólfsson, L. Campbell, and M. J. Brunger, *J. Chem. Phys.* **134**, 134308 (2011).
- [12] M. a Khakoo, K. Keane, C. Campbell, N. Guzman, and K. Hazlett, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **40**, 3601 (2007).
- [13] G. García, F. Blanco, a. Grau Carles, and a. Grau Malonda, *Appl. Radiat. Isot.* **60**, 481 (2004).

- [14] A. Zecca, L. Chiari, G. García, F. Blanco, E. Trainotti, and M. J. Brunger, *J. Phys. B* **43**, 215204 (2010).
- [15] M. Galdos, O. Cavalett, J. E. a Seabra, L. A. H. Nogueira, and A. Bonomi, *Appl. Energy* **104**, 576 (2013).
- [16] I. C. Macedo, J. E. a Seabra, and J. E. a R. Silva, *Biomass and Bioenergy* **32**, 582 (2008).
- [17] A. J. Ragauskas, C. K. Williams, B. H. Davison, G. Britovsek, J. Cairney, C. a Eckert, W. J. Frederick, J. P. Hallett, D. J. Leak, C. L. Liotta, J. R. Mielenz, R. Murphy, R. Templer, and T. Tschaplinski, *Science* **311**, 484 (2006).
- [18] M. O. S. Dias, T. L. Junqueira, C. E. V Rossell, R. MacIel Filho, and A. Bonomi, *Fuel Process. Technol.* **109**, 84 (2013).
- [19] P. H. F. Pereira, H. C. J. Voorwald, M. O. H. Cioffi, D. R. Mulinari, S. M. da Luz, and M. L. C. P. da Silva, *BioResources* **6**, 2471 (2011).
- [20] M. E. Himmel, S.-Y. Ding, D. K. Johnson, W. S. Adney, M. R. Nimlos, J. W. Brady, and T. D. Foust, *Science* **315**, 804 (2007).
- [21] J. a. Souza-Correia, M. a. Ridenti, C. Oliveira, S. R. Araújo, and J. Amorim, *J. Phys. Chem. B* **117**, 3110 (2013).
- [22] Y. Sun and J. Cheng, *Bioresour. Technol.* **83**, 1 (2002).
- [23] N. Mosier, C. Wyman, B. Dale, R. Elander, Y. Y. Lee, M. Holtzapple, and M. Ladisch, *Bioresour. Technol.* **96**, 673 (2005).
- [24] P. Kumar, P. Kumar, D. M. Barrett, D. M. Barrett, M. J. Delwiche, M. J. Delwiche, P. Stroeve, and P. Stroeve, *Ind. Eng. Chem. (Analytical Ed.)* **3713** (2009).
- [25] W. H. Van Zyl, L. R. Lynd, R. Den Haan, and J. E. McBride, *Adv. Biochem. Eng. Biotechnol.* **108**, 205 (2007).
- [26] J. Amorim, C. Oliveira, J. a. Souza-Corrêa, and M. a. Ridenti, *Plasma Process. Polym.* **10**, 670 (2013).
- [27] N. Schultz-Jensen, Z. Kádár, A. B. Thomsen, H. Bindslev, and F. Leipold, *Appl. Biochem. Biotechnol.* **165**, 1010 (2011).

- [28] L. Klarhöfer, W. Viöl, and W. Maus-Friedrichs, *Holzforschung* **64**, 331 (2010).
- [29] L. A. K. Alexander A. Fridman, *Plasma Physics and Engineering*, 1st ed. (CRC Press, 2004).
- [30] E. M. De Oliveira, S. d'A Sanchez, M. H. F. Bettega, A. P. P. Natalense, M. a P. Lima, and M. T. D. N. Varella, *Phys. Rev. A* **86**, 020701;1 (2012).
- [31] E. M. de Oliveira, R. F. da Costa, S. d'A Sanchez, M. H. F. NBettega, M. a P. Lima, and A. P. P. Varella, Márcio T Do Natalense, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 1682 (2013).
- [32] L. Campbell and M. J. Brunger, *Plasma Sources Sci. Technol.* **22**, 013002 (2013).
- [33] J. De Urquijo, E. Basurto, a. M. Juárez, K. F. Ness, R. E. Robson, M. J. Brunger, and R. D. White, *J. Chem. Phys.* **141**, (2014).
- [34] M. C. Fuss, a. G. Sanz, a. Muñoz, F. Blanco, M. J. Brunger, S. J. Buckman, P. Limão-Vieira, and G. García, *Appl. Radiat. Isot.* **83**, 159 (2014).
- [35] N. a. Garland, M. J. Brunger, G. Garcia, J. De Urquijo, and R. D. White, *Phys. Rev. A* **88**, 1 (2013).
- [36] R. D. White, W. Tattersall, G. Boyle, R. E. Robson, S. Dujko, Z. L. Petrovic, a. Bankovic, M. J. Brunger, J. P. Sullivan, S. J. Buckman, and G. Garcia, *Appl. Radiat. Isot.* **83**, 77 (2014).
- [37] L. W. da S. Crispim, *Estudo Do Comportamento de Descargas Elétricas Em Misturas Ar/metano*, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Juiz de Fora, 2015.
- [38] R. F. C. Neves, D. B. Jones, M. C. a. Lopes, K. L. Nixon, G. B. da Silva, H. V. Duque, E. M. de Oliveira, R. F. da Costa, M. T. D. N. Varella, M. H. F. Bettega, M. a. P. Lima, K. Ratnavelu, G. García, and M. J. Brunger, *J. Chem. Phys.* **142**, 104305 (2015).
- [39] D. B. Jones, G. B. da Silva, R. F. C. Neves, H. V Duque, L. Chiari, E. M. de Oliveira, M. C. A. Lopes, R. F. da Costa, M. T. do N. Varella, M. H. F. Bettega, M. A. P. Lima, and M. J. Brunger, *J. Chem. Phys.* **141**, 074314 (2014).
- [40] R. F. C. Neves, D. B. Jones, M. C. A. Lopes, F. Blanco, G. García, K. Ratnavelu, and M. J. Brunger, *J. Chem. Phys.* **142**, 194305 (2015).

- [41] R. F. C. Neves, D. B. Jones, M. C. A. Lopes, K. L. Nixon, E. M. de Oliveira, R. F. da Costa, M. T. do N. Varella, M. H. F. Bettega, M. A. P. Lima, G. B. da Silva, and M. J. Brunger, *J. Chem. Phys.* **142**, 194302 (2015).
- [42] F. Ferreira da Silva, E. Lange, P. Limão-Vieira, N. C. Jones, S. V. Hoffmann, M.-J. Hubin-Franskin, J. Delwiche, M. J. Brunger, R. F. C. Neves, M. C. A. Lopes, E. M. de Oliveira, R. F. da Costa, M. T. D. N. Varella, M. H. F. Bettega, F. Blanco, G. García, M. A. P. Lima, and D. B. Jones, *J. Chem. Phys.* **143**, 144308 (2015).
- [43] M. Weber, M. Weber, and M. Kleine-Boymann, in *Ullman's Encycl. Ind. Chem. - Phenol* (2012), pp. 503–519.
- [44] V. a. Cooper and J. a. Nicell, *Water Res.* **30**, 954 (1996).
- [45] I. Alemzadeh and S. Nejati, *J. Hazard. Mater.* **166**, 1082 (2009).
- [46] A. Chen, G. Zeng, G. Chen, C. Zhang, M. Yan, C. Shang, X. Hu, L. Lu, M. Chen, Z. Guo, and Y. Zuo, *Chemosphere* **109**, 208 (2014).
- [47] B. P. Dojčinović, D. Manojlović, G. M. Roglič, B. M. Obradović, M. M. Kuraica, and J. Purić, *Vacuum* **83**, 234 (2008).
- [48] S. Li, X. Ma, and X. Cao, *RSC Adv.* **5**, 1902 (2014).
- [49] B. Sun, M. Sato, and J. S. Clements, *Environ. Sci. Technol.* **34**, 509 (2000).
- [50] H. Yang, G. Mengen, Y. Matsumoto, and M. Tezuka, *J. Environ. Sci.* **25**, S180 (2013).
- [51] A. S. Mamman, J. M. Lee, Y. C. Kim, I. T. Hwang, N. J. Park, Y. K. Hwang, J. S. Chang, and J. S. Hwang, *Biofuels, Bioprod. Biorefining* **2**, 438 (2008).
- [52] M. D'Angelantonio, S. S. Emmi, G. Poggi, and G. Beggiato, *J. Phys. Chem. A* **103**, 858 (1999).
- [53] J. D. Keating, C. Panganiban, and S. D. Mansfield, *Biotechnol. Bioeng.* **93**, 1196 (2006).
- [54] P. T. Pienkos and M. Zhang, *Cellulose* **16**, 743 (2009).

- [55] G. B. Silva, R. F. C. Neves, L. Chiari, D. B. Jones, E. Ali, D. H. Madison, C. G. Ning, K. L. Nixon, and M. J. Brunger, *J. Chem. Phys.* **141**, 124307 (2014).
- [56] M. Born and R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **389**, 457 (1927).
- [57] J. Z. H. Zhang, *Theory and Application of Quantum Molecular Dynamics* (World Scientific Pub Co Inc, 1999).
- [58] A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory* (Dover Publications, New York, 1996).
- [59] J. M. Hollas, *Modern Spectroscopy, 4th Edition*, 4th ed. (John Wiley and Sons, 2004).
- [60] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure: III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules.*, 2nd ed. (Krieger Publishing Company, Malabar, 1966).
- [61] C. J. Joachain, *Quantum Collision Theory*, 1st ed. (North-Holland Pub. Co., Bruxelles, 1975).
- [62] J. C. Nickel, P. W. Zetner, G. Shen, and S. Trajmar, *J. Phys. E.* **22**, 730 (1989).
- [63] R. T. Brinkmann and S. Trajmar, *J. Phys. E Sci. Instruments* **14**, 245 (1981).
- [64] S. Trajmar, D. F. Register, and a. Chutjian, *Phys. Rep.* **97**, 219 (1983).
- [65] J. W. Trajmar, S.; McConkey, *Adv. At. Mol. Opt. Phys.* **33**, 63 (1994).
- [66] I. E. McCarthy and E. Weigold, *Electron-Atom Collisions*, 1st ed. (Cambridge University Press, Cambridge, 1995).
- [67] J. E. Hesser, *J. Chem. Phys.* **48**, 2518 (1968).
- [68] H. Bethe, *Ann. Phys.* **397**, 325 (1930).
- [69] M. Inokuti, *Rev. Mod. Phys.* **43**, 297 (1971).
- [70] W. F. Miller and R. L. Platzman, *Proc. Phys. Soc. Sect. A* **70**, 299 (1957).

- [71] E. N. Lassette, *Radiat. Res. Suppl.* **1**, 530 (1959).
- [72] E. N. Lassette and A. Skerbele, *Methods in Experimental Physics* (Elsevier, 1974), p. 868.
- [73] C. E. Brion, *Radiat. Res.* **64**, (1975).
- [74] J. A. R. Samson, *Adv. At. Mol. Phys.* **2**, 177 (1966).
- [75] A. S. Davydov, *Quantum Mechanics*, 1st ed. (Pergamon Press, Oxford, 1965).
- [76] U. Fano and J. W. Cooper, *Rev. Mod. Phys.* **40**, 441 (1968).
- [77] H. S. W. Massey and N. F. Mott, *Theory of Atomic Collisions*, 3rd ed. (Oxford University Press, USA, 1987).
- [78] I. C. Walker, *Chem. Soc. Rev.* **3**, 467 (1974).
- [79] A. R. P. Rau and U. Fano, *Phys. Rev.* **162**, 68 (1967).
- [80] E. N. Lassette, *J. Chem. Phys.* **43**, 4479 (1965).
- [81] L. Vriens, *Phys. Rev.* **160**, 100 (1967).
- [82] Z. Masin, J. Gorfinkiel, D. B. Jones, S. M. Bellm, and M. J. Brunger, **144310**, (2012).
- [83] P. a Thorn, M. J. Brunger, P. J. O. Teubner, N. Diakomichalis, T. Maddern, M. a Bolorizadeh, W. R. Newell, H. Kato, M. Hoshino, H. Tanaka, H. Cho, and Y.-K. Kim, *J. Chem. Phys.* **126**, 064306 (2007).
- [84] H. Kawahara, H. Kato, M. Hoshino, H. Tanaka, and M. J. Brunger, *Phys. Rev. A* **77**, 12713 (2008).
- [85] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloe, *Quantum Mechanics Vol2* (Hermann, 1992).
- [86] W. Kauzmann, *Quantum Chemistry: An Introduction*, 2nd ed. (Academic Press, 1957).
- [87] H. A. Bethe and R. W. Jackiw, *Intermediate Quantum Mechanics*, 2nd ed. (Addison-

- Wesley, New York, 1968).
- [88] J. H. D. Eland, *Photoelectron Spectroscopy: An Introduction to Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy in the Gas Phase*, 2a ed. (Elsevier, 1984).
- [89] P. Politzer and F. Abu-Awwad, *Theor. Chem. Acc.* **99**, 83 (1998).
- [90] E. U. Condon, *Phys. Rev.* **32**, 858 (1928).
- [91] S. J. Buckman, R. J. Gulley, M. Moghbelalhossein, and S. J. Bennett, *Meas. Sci. Technol.* **4**, 1143 (1993).
- [92] M. J. Brunger and P. J. O. Teubner, *Phys. Rev. A* **41**, 1413 (1990).
- [93] S. J. Cavanagh and B. Lohmann, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **32**, L261 (1999).
- [94] M. J. Brunger, *Electron Scattering from Atoms and Molecules*, Tese de Doutorado, Flinders University of South Australia, 1989.
- [95] M. A. Green, *Elastic and Inelastic Scattering from Oxygen and Carbon Dioxide*, Tese de Doutorado, Flinders University of South Australia, School of Chemistry, Physics and Earth Sciences, 2003.
- [96] P. A. Thorn, *Electronic State Excitations in the Water Molecule By Collisions with Low Energy Electrons*, Tese de Doutorado, Flinders University of South Australia, 2008.
- [97] F. H. Read, J. Comer, R. E. Imhof, J. N. H. Brunt, and E. Harting, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **4**, 293 (1974).
- [98] J. N. Brunt, F. H. Read, and G. C. King, *J. Phys. E.* **10**, 134 (1977).
- [99] R. E. Imhof, A. Adams, and G. C. King, *J. Phys. E.* **9**, 138 (1976).
- [100] H. Ibach, *Electron Energy Loss Spectrometers: Their Technology of High Performance*, 1st ed. (Heidelberg, 1991).
- [101] C. C. Davis and M. A. Coplan, *Building Scientific Apparatus* (Cambridge University Press, 2009).

- [102] E. Harting, F. H. Read, and J. N. H. Brunt, *Electrostatic Lenses* (Elsevier Scientific Publishing Company, 1976).
- [103] M. J. Brunger, P. J. O. Teubner, A. M. Weigold, and S. J. Buckman, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **22**, 1443 (1989).
- [104] F. Pichou, A. Huetz, G. Joyez, M. Landau, and J. Mazeau, *J. Phys. B At. Mol. Phys.* **8**, L236 (1975).
- [105] A. Chutjian, *J. Chem. Phys.* **61**, 4279 (1974).
- [106] P. R. Bevington and D. K. Robinson, *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences* (McGraw-Hill, New York, 1992).
- [107] L. Chiari, H. V. Duque, D. B. Jones, P. a. Thorn, Z. Pettifer, G. B. Da Silva, P. Limão-Vieira, D. Duflot, M. J. Hubin-Franskin, J. Delwiche, F. Blanco, G. García, M. C. a Lopes, K. Ratnavelu, R. D. White, and M. J. Brunger, *J. Chem. Phys.* **141**, (2014).
- [108] M. Allan, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **38**, 3655 (2005).
- [109] S. K. Srivastava, a. Chutjian, and S. Trajmar, *J. Chem. Phys.* **63**, 2659 (1975).
- [110] M. Kitajima, Y. Sakamoto, R. J. Gulley, M. Hoshino, and J. C. Gibson, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **33**, 1687 (2000).
- [111] B. Lohmann, X.-K. Meng, and M. Keane, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **25**, 5223 (1992).
- [112] S. Cavanagh and B. Lohmann, *Phys. Rev. A* **57**, 2718 (1998).
- [113] D. B. Jones, J. D. Builth-Williams, S. M. Bellm, L. Chiari, H. Chaluvadi, D. H. Madison, C. G. Ning, B. Lohmann, O. Ingólfsson, and M. J. Brunger, *Chem. Phys. Lett.* **572**, 32 (2013).
- [114] J. D. Builth-Williams, S. M. Bellm, D. B. Jones, H. Chaluvadi, D. H. Madison, C. G. Ning, B. Lohmann, and M. J. Brunger, *J. Chem. Phys.* **136**, (2012).
- [115] S. M. Bellm, J. D. Builth-Williams, D. B. Jones, H. Chaluvadi, D. H. Madison, C. G. Ning, F. Wang, X. G. Ma, B. Lohmann, and M. J. Brunger, *J. Chem. Phys.* **136**, (2012).

- [116] J. D. Builth-Williams, S. M. Bellm, L. Chiari, P. a. Thorn, D. B. Jones, H. Chaluvadi, D. H. Madison, C. G. Ning, B. Lohmann, G. B. Da Silva, and M. J. Brunger, *J. Chem. Phys.* **139**, 034306 (2013).
- [117] J. D. Builth-Williams, G. B. Da Silva, L. Chiari, D. B. Jones, H. Chaluvadi, D. H. Madison, and M. J. Brunger, *J. Chem. Phys.* **140**, 214312;0 (2014).
- [118] N. Kishimoto, M. Furuhashi, and K. Ohno, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **113**, 35 (2000).
- [119] E. Weigold and M. I. E., *Electron Momentum Spectroscopy* (New York : Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999).
- [120] H. Ehrhardt, K. Jung, G. Knoth, and P. Schlemmer, *Zeitschrift F{ü}r Phys. D Atoms, Mol. Clust.* **1**, 3 (1986).
- [121] M. J. der Wiel and C. E. Brion, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **1**, 309 (1973).
- [122] M. A. Coplan, J. H. Moore, and J. P. Doering, *Rev. Mod. Phys.* **66**, 985 (1994).
- [123] C. J. Colyer, S. M. Bellm, B. Lohmann, G. F. Hanne, O. Al-Hagan, D. H. Madison, and C. G. Ning, *J. Chem. Phys.* **133**, (2010).
- [124] J. D. Builth-Williams, *Dynamical (e,2e) Studies of Bio-Molecules*, Flinders University of South Australia, 2013.
- [125] D. S. Milne-Brownlie, *Electron Coincidence Studies of Molecules*, Griffith University, 2007.
- [126] A. Chutjian and D. C. Cartwright, *Phys. Rev. A* **23**, 2178 (1981).
- [127] K. D. Jordan, J. A. Michejda, and P. D. Burrow, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 7189 (1976).
- [128] K. Kimura and S. Nagakura, *Mol. Phys.* **9**, 117 (1965).
- [129] T. Ari, H. Güven, and N. Ecevit, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **73**, 13 (1995).
- [130] M. V Muftakhov, R. V Khatymov, and V. A. Mazunov, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **14**, 1468 (2000).

- [131] Z. Masin, J. Gorfinkiel, D. B. Jones, S. M. Bellm, and M. J. Brunger, *J. Chem. Phys.* **136**, 144310 (2012).
- [132] D. B. Jones, S. M. Bellm, P. Limão-Vieira, and M. J. Brunger, *Chem. Phys. Lett.* **535**, 30 (2012).
- [133] D. B. Jones, S. M. Bellm, F. Blanco, M. Fuss, G. García, P. Limão-Vieira, and M. J. Brunger, *J. Chem. Phys.* **137**, (2012).
- [134] C. A. Parker and C. G. Hatchard, *Analyst* **87**, 664 (1962).
- [135] M. N. R. Ashfold, B. Cronin, a L. Devine, R. N. Dixon, and M. G. D. Nix, *Science* **312**, 1637 (2006).
- [136] M. N. R. Ashfold, A. L. Devine, R. N. Dixon, G. a King, M. G. D. Nix, and T. a a Oliver, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **105**, 12701 (2008).
- [137] A. L. Sobolewski, W. Domcke, C. Dedonder-Lardeux, and C. Jouvet, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 1093 (2002).
- [138] W. Domcke and S. G. Ramesh, *Faraday Discuss.* 1 (2013).
- [139] M. N. R. Ashfold, G. a King, D. Murdock, M. G. D. Nix, T. a a Oliver, and A. G. Sage, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 1218 (2010).
- [140] G. a King, T. a a Oliver, M. G. D. Nix, and M. N. R. Ashfold, *J. Phys. Chem. A* **113**, 7984 (2009).
- [141] O. P. J. Vieuxmaire, Z. Lan, A. L. Sobolewski, and W. Domcke, *J. Chem. Phys.* **129**, (2008).
- [142] J. Lorentzon, P. A. Malmqvist, M. Fulscher, and B. O. Roos, *Theor. Chim. Acta* **91**, 91 (1995).
- [143] H. Kato, M. Garcia, T. Asahina, M. Hoshino, C. Makochekanwa, H. Tanaka, F. Blanco, and G. García, *Phys. Rev. A* **79**, 062703 1 (2009).
- [144] R. F. da Costa, E. M. de Oliveira, M. H. F. Bettega, M. T. D. N. Varella, D. B. Jones, M. J. Brunger, F. Blanco, R. Colmenares, P. Limão-Vieira, G. García, and M. a. P. Lima, *J. Chem. Phys.* **142**, 104304 (2015).

- [145] M. H. F. Bettega, C. Winstead, and V. McKoy, *J. Chem. Phys.* **112**, 8806 (2000).
- [146] I. P. Sanches, R. T. Sugohara, L. Rosani, M.-T. Lee, and I. Iga, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **41**, 185202 (2008).
- [147] B. Lewis, *Phys. Rev. A* **78**, 1 (2008).
- [148] Y. Li, J. Wan, and X. Xu, *J. Comput. Chem.* **28**, 1658 (2007).
- [149] F. H. Read and G. L. Whiterod, *Proc. Phys. Soc.* **85**, 71 (1965).
- [150] Natl. Inst. Stand. Technol. - Comput. Chem. Comp. Benchmark Database (2015).
- [151] H. Cho, R. J. Gulley, K. Sunohara, M. Kitajima, and L. J. Uhlmann, **4075**, 1019 (2001).
- [152] R. J. Gulley and S. J. Buckman, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **32**, L405 (1999).
- [153] T. P. T. Do, K. L. Nixon, M. Fuss, G. García, F. Blanco, and M. J. Brunger, *J. Chem. Phys.* **136**, 184313 (2012).
- [154] R. F. da Costa, M. H. F. Bettega, M. T. D. N. Varella, E. M. de Oliveira, and M. a. P. Lima, *Phys. Rev. A* **90**, 052707 (2014).
- [155] T. P. T. Do, M. Leung, M. Fuss, G. Garcia, F. Blanco, K. Ratnavelu, and M. J. Brunger, *J. Chem. Phys.* **134**, (2011).
- [156] E. H. Bjarnason, F. H. Ómarsson, M. Hoshino, H. Tanaka, M. J. Brunger, P. Limão-Vieira, and O. Ingólfsson, *Int. J. Mass Spectrom.* **339-340**, 45 (2013).
- [157] F. H. Ómarsson, B. Reynisson, M. J. Brunger, M. Hoshino, H. Tanaka, P. Limão-Vieira, and O. Ingólfsson, *Int. J. Mass Spectrom.* **365-366**, 275 (2014).
- [158] S. Engmann, M. Stano, P. Papp, M. J. Brunger, Š. Matejčík, and O. Ingólfsson, *J. Chem. Phys.* **138**, 044305; 1 (2013).
- [159] L. Campbell, M. J. Brunger, Z. L. Petrovic, M. Jelisavcic, R. Panajotovic, and S. J. Buckman, *Geophys. Res. Lett.* **31**, (2004).
- [160] T. P. T. Do, H. V. Duque, M. C. A. Lopes, D. A. Konovalov, R. D. White, M. J.

- Brunger, and D. B. Jones, *J. Chem. Phys.* **142**, 124306 (2015).
- [161] H. V. Duque, T. P. T. Do, M. C. A. Lopes, D. A. Konovalov, R. D. White, M. J. Brunger, and D. B. Jones, *J. Chem. Phys.* **142**, 124307 (2015).
- [162] H. V. Duque, L. Chiari, D. B. Jones, Z. Pettifer, G. B. Da Silva, P. Limão-Vieira, F. Blanco, G. García, R. D. White, M. C. a Lopes, and M. J. Brunger, *J. Chem. Phys.* **140**, (2014).
- [163] K. F. Ness, R. E. Robson, M. J. Brunger, and R. D. White, *J. Chem. Phys.* **136**, (2012).
- [164] R. D. White, M. J. Brunger, N. a. Garland, R. E. Robson, K. F. Ness, G. Garcia, J. De Urquijo, S. Dujko, and Z. L. Petrović, *Eur. Phys. J. D* **68**, (2014).
- [165] H. Kato, S. Kobayashi, C. Makochekanwa, M. Hoshino, N. Shinohara, O. Sueoka, H. Cho, and H. Tanaka, *Phys. Rev. A - At. Mol. Opt. Phys.* **79**, 62702 (2009).
- [166] D. H. Madison and O. Al-Hagan, *J. At. Mol. Opt. Phys.* **2010**, 1 (2010).
- [167] M. J. Frisch, G. W. Trucks, and H. B. Schlegel, (2010).
- [168] J. P. D. Cook and C. E. Brion, *Chem. Phys.* **69**, 339 (1982).
- [169] S. J. Ward and J. H. Macek, *Phys. Rev. A* **49**, 1049 (1994).
- [170] J. Botero and J. H. Macek, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 576 (1992).
- [171] L. R. Hargreaves, M. A. Stevenson, and B. Lohmann, *Meas. Sci. Technol.* **21**, 55112 (2010).
- [172] J. Gao, J. L. Peacher, and D. H. Madison, *J. Chem. Phys.* **123**, 204302; 0 (2005).
- [173] H. Chaluvadi, C. G. Ning, and D. Madison, *Phys. Rev. A* **89**, 062712;1 (2014).
- [174] S. Xu, X. Ma, S. Yan, and P. Zhang, *J. Chem. Phys.* **136**, 237101 (2012).
- [175] M. C. Fuss, A. G. Sanz, F. Blanco, J. C. Oller, P. Limão-Vieira, M. J. Brunger, and G. García, *Phys. Rev. A - At. Mol. Opt. Phys.* **88**, 1 (2013).

- [176] a G. Sanz, M. C. Fuss, F. Blanco, J. D. Gorfinkiel, D. Almeida, F. F. da Silva, P. Limão-Vieira, M. J. Brunger, and G. García, *J. Chem. Phys.* **139**, 184310 (2013).
- [177] H. Kato, a. Suga, M. Hoshino, F. Blanco, G. García, P. Limão-Vieira, M. J. Brunger, and H. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **136**, 134313 (2012).
- [178] P. Palihawadana, J. P. Sullivan, S. J. Buckman, Z. Masín, J. D. Gorfinkiel, F. Blanco, G. García, and M. J. Brunger, *J. Chem. Phys.* **139**, 014308 (2013).
- [179] J. R. Brunton, L. R. Hargreaves, S. J. Buckman, G. García, F. Blanco, O. Zatsarinny, K. Bartschat, and M. J. Brunger, *Chem. Phys. Lett.* **568-569**, 55 (2013).
- [180] J. R. Brunton, L. R. Hargreaves, T. M. Maddern, S. J. Buckman, G. García, F. Blanco, O. Zatsarinny, K. Bartschat, D. B. Jones, G. B. da Silva, and M. J. Brunger, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **46**, 245203 (2013).
- [181] Y. K. Kim, *J. Chem. Phys.* **126**, (2007).
- [182] H. Kato, H. Kawahara, M. Hoshino, H. Tanaka, M. J. Brunger, and Y.-K. Kim, *J. Chem. Phys.* **126**, 064307 (2007).
- [183] H. Kato, H. Kawahara, M. Hoshino, H. Tanaka, L. Campbell, and M. Brunger, *Phys. Rev. A* **77**, 062708;1 (2008).
- [184] H. Kawahara, H. Kato, M. Hoshino, H. Tanaka, L. Campbell, and M. J. Brunger, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **41**, 85203 (2008).
- [185] H. Kawahara, D. Suzuki, H. Kato, M. Hoshino, H. Tanaka, O. Ingólfsson, L. Campbell, and M. J. Brunger, *J. Chem. Phys.* **131**, 114307 (2009).
- [186] D. T. Win, *Assumpt. Univ. AU J. B.* **8**, 185 (2005).
- [187] D. Montané, J. Salvadó, C. Torras, and X. Farriol, *Biomass and Bioenergy* **22**, 295 (2002).
- [188] L. D. Schmidt and P. J. Dauenhauer, *Nature* **447**, 914 (2007).
- [189] A. W. Khan, J. P. Labrie, and J. McKeown, *Biotechnol. Bioeng.* **28**, 1449 (1986).
- [190] J. S. Bak, J. K. Ko, Y. H. Han, B. C. Lee, I. G. Choi, and K. H. Kim, *Bioresour.*

- Technol. **100**, 1285 (2009).
- [191] R. a. Motiyenko, E. a. Alekseev, S. F. Dyubko, and F. J. Lovas, *J. Mol. Spectrosc.* **240**, 93 (2006).
- [192] R. Zwarich and I. Rabinowitz, *J. Chem. Phys.* **63**, 4565 (1975).
- [193] F. A. Miller, W. G. Fateley, and R. E. Witkowski, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* **23**, 891 (1967).
- [194] M. Rogojerov, G. Keresztury, and B. Jordanov, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **61**, 1661 (2005).
- [195] A. Gandini, J. M. Parsons, and R. A. Back, *Can. J. Chem.* **54**, 3095 (1976).
- [196] A. Gandini, P. A. Hackett, and R. A. Back, *Can. J. Chem.* **54**, 3089 (1976).
- [197] D. Klapstein, C. D. MacPherson, and R. T. O'Brien, *Can. J. Chem.* **68**, 747 (1990).
- [198] D. B. Jones, P. Limão-Vieira, M.-J. Hubin-Franskin, J. Delwiche, E. Ali, D. H. Madison, and M. J. Brunger, *J. Chem. Phys.* (2015).
- [199] V. Santhamma, *Proc. Nat. Inst. Sci. Ind* **22**, (1956).
- [200] A. D. Walsh, *Trans. Faraday Soc.* **42**, 62 (1946).
- [201] J. E. Purvis, *J. Chem. Soc. Trans.* **97**, 1648 (1910).
- [202] F. Blanco and G. García, *Phys. Lett. A* **330**, 230 (2004).
- [203] F. Blanco and G. García, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **42**, 145203 (2009).
- [204] P. Palihawadana, J. Sullivan, M. Brunger, C. Winstead, V. McKoy, G. Garcia, F. Blanco, and S. Buckman, *Phys. Rev. A - At. Mol. Opt. Phys.* **84**, 1 (2011).
- [205] H. Kato, T. Asahina, H. Masui, M. Hoshino, H. Tanaka, H. Cho, O. Ingólfsson, F. Blanco, G. Garcia, S. J. Buckman, and M. J. Brunger, *J. Chem. Phys.* **132**, 074309 (2010).

- [206] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- [207] R. Kendall, R. Kendall, T. Jr., Dunnin, T. Jr., Dunnin, R. Harrison, and R. Harrison, *J. Chem. Phys.* **96**, 6796 (1992).
- [208] I. Colmenar, S. González, E. Jiménez, P. Martín, S. Salgado, B. Cabañas, and J. Albaladejo, *Atmos. Environ.* **103**, 1 (2015).