



UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Humberto Vargas Duque

**“Espalhamento de Elétrons por Moléculas Análogas da
Desoxirribose: Álcool α -Tetrahidrofurfuril e
Tetrahidrofurano”**

JUIZ DE FORA

2016



UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Humberto Vargas Duque

“Espalhamento de Elétrons por Moléculas Análogas da Desoxirribose: Álcool α -Tetrahydrofurfuril e Tetrahydrofurano”

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 Dr. Michael James Brunger

JUIZ DE FORA

2016

Humberto Vargas Duque

“Espalhamento de Elétrons por Moléculas Análogas da Desoxirribose: Álcool α -Tetrahidrofurfuril e Tetrahidrofurano”

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. Carlos Eduardo Fellows
Universidade Federal Fluminense

Prof. Dra. Romarly Fernandes da Costa
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Luiz Fernando Cappa
Universidade Federal de Juiz de Fora

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

AGRADECIMENTOS

À Deus, por permitir-me chegar até a este ponto.

À minha Professora Orientadora *Dr. Maria Cristina Andreolli Lopes*, por toda dedicação e apoio durante meus estudos, desde a graduação até a pós-graduação, e pela confiança depositada.

Ao *Professor Dr. Michael James Brunger*, pelo apoio, receptividade, orientação e oportunidade de trabalhar em sua equipe e laboratórios, possibilitando-me experiências ímpares de aprendizado e experiência profissional.

Ao *Dr. Luca Chiari* pela recepção, treinamento, aprendizado e amizade durante o período em que trabalhamos juntos neste projeto.

Ao *Dr. Darryl Jones* pela amizade, aprendizado e dedicação durante todo o desenvolvimento do trabalho presente.

Ao *Dr. Laurance Campbell* pelo acolhimento, sem o qual o estabelecimento em Adelaide –AU teria sido muito mais difícil.

Aos colegas do LEAM da UFJF, *Daniel, Rodrigo e Adriana* pelo companheirismo durante esta jornada, em especial ao amigo Rafael que fez parte de toda árdua caminhada, do primeiro dia de aula até o presente momento.

Ao Departamento de Física da UFJF pela infraestrutura que disponibilizou.

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

À *Australian National University* pelo período de aprendizado durante o doutorado sanduíche.

Ao Domingos pelo apoio administrativo na UFJF e a Bev McLeod pelo suporte no procedimento de visto para a Austrália.

Aos meus pais, *Marcia e Dimar*, por todo o amor, e por me apoiarem sempre em minhas empreitadas, me dando todo o suporte que esteve ao alcance.

À *Isadora*, pelo seu amor, carinho, incentivo, cobrança, revisões e conforto nas horas difíceis desta jornada, tornando-a mais leve, colorida e possível. E também à toda sua família, representados pelas figuras de *Silvana e Priscilla*, pelo carinho, hospitalidade e torcida.

À CAPES pela bolsa de doutorado e doutorado sanduíche através do programa Ciências sem Fronteiras.

Ao CNPq, FAPEMIG, CAPES e FINEP pelo apoio material ao Laboratório de Espectroscopia Atômica e Molecular.

*“Olhe profundamente para a natureza
e, então, entenderá tudo melhor.”*

(Albert Einstein)

RESUMO

O avanço dos estudos teóricos e experimentais dos processos de interação de radiações ionizantes com o DNA [1]–[7] demonstrou que estas radiações, ao interagirem com sistemas biológicos, podem levar à produção de um número significativo de elétrons secundários. Tais elétrons, por sua vez, ao realizarem colisões inelásticas com biomoléculas, as levam a estados excitados (estados vibracionais e eletrônicos) e à produção de estados ressonantes. Estudos recentes [1], [3], [6] reportam que estes processos têm a real capacidade de causar mutação celular ou necrose, devido à simples e dupla quebra da cadeia de DNA, possuindo, portanto, grande potencialidade danosa a qualquer tecido vivo. Com o intuito de entender melhor estas interações de elétrons de baixa energia com as espécies encontradas em sistemas biológicos, no presente trabalho utilizou-se a Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons para estudar as seções de choque diferenciais (SCD) e integrais (SCI). A região de energias de impacto utilizada foi capaz de promover excitação de níveis vibracionais do tetrahidrofurano (THF) e do álcool α -tetrahidrofurfuril (THFA - α -tetrahydrofurfuryl álcool) e bandas de Rydberg de estados eletrônicos do THFA. Estas espécies moleculares foram escolhidas por serem quimicamente análogas aos anéis de açúcar presentes na estrutura do fosfato-desoxirribose, constituintes do DNA, sendo THFA identificado recentemente, como uma melhor opção análoga à estrutura desoxirribose, quando comparado a sua espécie química semelhante, a molécula de THF. As energias de impacto de elétrons utilizadas para o THFA, foram de 20, 30, 40 e 50eV, enquanto o intervalo angular dos elétrons espalhados foi de 10° - 90° . Já para a molécula de THF, tais energias foram de 15, 20, 30 e 50eV, enquanto que os processos de espalhamento foram estudados na faixa angular de 15° - 90° . Nesse sentido, as SCD's e SCI's de THFA, apresentaram sutil diferença das obtidas por *Khakoo et al.* [8] para THF, em razão de suas propriedades físico-químicas diversas. A importância do momento de dipolo e polarizabilidade das moléculas nos espalhamentos de elétrons foi verificada, principalmente seus reflexos nas SCD's para os baixos ângulos de espalhamento ($\leq 30^\circ$). Foram utilizados, ainda, cálculos teóricos, realizados pela parte teórica deste grupo de pesquisa, para a comparação com os dados experimentais aqui apresentados, obtendo-se excelente concordância, o que levou a comprovação dos modelos utilizados. Ademais, realizou-se a revisão do trabalho de *Garland et al.* [9], o que demonstrou que a faixa de energia e os poucos modos vibracionais considerados em seu trabalho, derivados de Allan [10], deixam a desejar no que tange a completude dos estudos das propriedades de transporte. A apresentação do trabalho inclui primeiramente os embasamentos teóricos importantes para a análise dos dados obtidos e dos cálculos teóricos realizados. Posteriormente, é apresentado uma descrição do Espectrômetro de Perda de Energia de Elétrons utilizado e a estrutura de análise de dados. Por fim, são apresentados os dados experimentais e teóricos obtidos no trabalho e as discussões. Adicionalmente, é feita uma revisão do conjunto de dados de excitações de estados vibracionais do THF utilizados em outros estudos publicados na literatura, para a obtenção de propriedades de transporte de elétrons neste gás.

Palavras-chave: Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons. Seção de Choque. DNA.

Álcool α – Tetrahidrofurfuril. Tetrahidrofurano.

ABSTRACT

The progress of theoretical and experimental studies of ionizing radiation interaction processes with DNA [1]–[7] demonstrated that such radiation when interacting with biological systems can lead to the production of a significant number of secondary electrons. These electrons, in turn, carry the inelastic collisions with biomolecules, leading to the excited states (vibrational and electronic states) and the production of resonant states. Recent studies [1], [3], [6] report that those processes have the actual ability to cause cell mutation or necrosis, due to single and double break of the DNA chain, having therefore, great potential harmful to any living tissue. In order to better understand these interactions of low-energy electrons with the species found in biological systems, we used in this thesis the Electron Energy Loss Spectroscopy to study the differential (DCS) and integral cross sections (ICS). The region of impact energies used was able to promote excitation of vibrational levels of the tetrahydrofuran (THF) and α -tetrahydrofurfuryl alcohol (THFA), and bands of electronic Rydberg states of TFA. These molecular species were chosen because they are chemically similar to sugar rings present in phosphate-deoxyribose structure, DNA constituents, and the THFA recently identified as a best analogous option for deoxyribose structure, when compared to their similar chemical species, the THF molecule. The electron impact energies used for THFA, were 20, 30, 40 and 50eV, while the angular interval of the scattered electrons was $10^\circ - 90^\circ$. The THF molecule was studied for energies of 15, 20, 30 and 50eV, while scattering processes were studied in the angular range of $15^\circ - 90^\circ$. In this sense, the DCS's and ICS's of THFA showed subtle difference from those obtained by Khakoo *et al.* [8] for THF, because of their different physical and chemical properties. The role of the dipole moment and polarizability of the molecules in the electron scattering process was observed, especially its effects on DCS's for low scattering angles ($\leq 30^\circ$). Theoretical calculations, carried out by the theoretical part of this research group, were used also in order to compare with the experimental data presented here, resulting in an excellent agreement, which led to confirmation of the models used. In addition, there was a review of work of Garland *et al.* [9], which has shown that the energy range and the few vibrational modes considered in their work, derived from Allan [10], were underestimating the role of vibrational excitation with respect to completion of studies of the transport properties. The presentation of this work firstly includes the important theoretical background for data analysis and theoretical calculations performed. Posteriorly, is presented a description of the Electron Energy Loss Spectrometer used and the data analysis framework applied. Finally, the experimental and theoretical data at work and discussions are presented. Additionally, is made a review of the set of vibrational states excitations data of THF used in other studies published in the literature for obtaining electron transport properties of this gas.

Keywords: Electron Energy Loss Spectroscopy. Cross section. DNA. α - tetrahydrofurfuryl Alcohol. Tetrahydrofuran.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Cadeia de DNA	17
Figura 1.2 - Efeito da radiação ionizante em meio biológico, cadeia de interação da radiação com o DNA	20
Figura 2.1 - Processo de espalhamento de um elétron por um potencial de interação relativo $V(\vec{r})$ e detectados à um ângulo θ , definido pelo plano XY.	24
Figura 2.2 - Espectro característico do experimento de perda de energia de elétrons	25
Figura 3.1 - Processo de espalhamento de um elétron E_0 por um potencial de interação relativo $V(\vec{r})$ a um ângulo sólido $d\Omega(\theta, \phi)$	63
Figura 3.2 - Esquema do espectrômetro de perda de energia de elétrons da <i>Flinders University</i>	65
Figura 3.3 - Espectrômetro de Perda de Energia dos Elétrons de Baixas Energias	69
Figura 3.4 - Esquema geométrico de um Seletor Hemisférico 180°	70
Figura 3.5 - Configuração da geometria de feixes cruzados	76
Figura 3.6 - Linha de gás do espectrômetro utilizado neste trabalho	82
Figura 3.7 - Vista externa do sistema completo. Linhas de gás, câmara de vácuo e eletrônica de controle e aquisição.	85
Figura 3.8 - Espectro de Perda de Energia de Elétrons para THFA à energia de impacto de $E_0=40$ eV e ângulo de espalhamento de 80°	89
Figura 4.1 - Molécula DNA (esquerda acima): A – adenina; T – timina; C – citosina; G – guanina; desorribose assinalado em vermelho e grupo fosfato em azul , e THFA – α -Tetrahidrofurfuril Álcool	91
Figura 4.2 - Espectro de perda de energia de elétrons característico para THFA.....	92
Figura 4.3 - Representação dos confôrmeros A e C de α -tetrahidrofurfuril Álcool.....	94
Figura 4.4 - Curvas de seções de choque diferenciais elásticas ($\times 10^{-20}$ m ² /rad) calculadas através do método IAM-SCAR + Transições Rotacionais para energias de 10–50 eV.	97
Figura 4.5 - Seções de choque diferenciais inelásticas para estados de excitação eletrônica de THFA para energias de impacto de (a) 20 eV, (b) 30 eV, (c) 40 eV, e (d) 50 eV.	102
Figura 4.6 - Comparação entre os presentes SCDs de excitação eletrônica dos estados de Rydberg para THFA, bandas 1+2 e 3, e os respectivos dados para THF apresentados por Do <i>et al.</i> [11] à energias de impacto de (a) 20 eV, (b) 30 eV e (c) 50eV.	104
Figura 4.7 - Interpolação e Extrapolação dos dados de SCD para a obtenção da SCI.	106

Figura 4.8 - Seções de choque integral para as excitações de estados eletrônicos de Rydberg para THFA e THF.	107
Figura 4.9 - Compilação dos dados para os presente valores experimentais de SCI, resultados dos cálculos IAM-SCAR e SCI de ionização total por meio da aproximação BEB. Incluindo valores de BEE [4] e SCT de Mozejko <i>et al.</i> [12].	110
Figura 4.10 - Espectro de perda de energia de elétrons para os estados vibracionais de THFA.	112
Figura 4.11 - Seções de choque diferenciais ($\times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{rad}$) para excitações vibracionais de THFA, a energias de impacto de elétrons de (a) 20 eV, (b) 30 eV, (c) 40 eV e (d) 50 eV, e seus análogos referentes a molécula de THF à energia de impacto de 20 eV estudados por Khakoo <i>et al.</i> [13] plotados em (a): sendo aqueles para Alongamento-CC encontrados à faixa de perda de energia de 0,084 – 0,261 eV, Alongamento-CH ₂ 0,262-0,444 eV, Combinações 0,445-0,616 eV e 2 x Alongamento-CH ₂ . Na Figura (c) são mostradas a extrapolação e interpolação dos dados para a obtenção das ICS.	120
Figura 4.12 - Seções de Choque Integrais ($\times 10^{-20} \text{ m}^2$) das bandas de excitações vibracionais por impacto de elétrons em THFA, a energias de impacto de 20 – 50 eV, e THF de Khakoo <i>et al.</i> [13] para energias de impacto de 3 – 20 eV: (a) Alongamento-CC (perda de energia 0,09 – 0,27 eV) para THFA e para THF (perda de energia de 0,084 – 0,261 eV); (b) Alongamento-CH ₂ (0,27 – 0,43 eV) para THFA e THF (0,262 – 0,444 eV); (c) Alongamento-OH + Combinações para THFA (0,43 – 0,60 eV) e Combinações de modos vibracionais para THF (0,445 – 0,616 eV); e (d) 2 x Alongamento-CH ₂ (0,60 – 0,80 eV) para THFA e THF (0,617 – 0,796 eV).	123
Figura 4.13 - Soma das Seções de Choque Integrais ($\times 10^{-20} \text{ m}^2$) das bandas de excitações vibracionais por impacto de elétrons em THFA, presente trabalho, e THF por Khakoo <i>et al.</i> [13].	124
Figura 4.14 - Molécula de DNA e seus componentes: A – adenina; T – timina; C – citosina; G – guanina e THF – tetraidrofurano.	127
Figura 4.15 - Espectro de perda de energia de elétrons para os estados vibracionais de THF.	128
Figura 4.16: Dados experimentais SCD de Colyer <i>et al.</i> [14] para a molécula de THF a energia de impacto E_0	131
Figura 4.17 - SCDs para bandas de excitações vibracionais de THF composta por modos vibracionais dominadas por Alongamentos de CC ($E_s \sim 0,14 \text{ eV}$) à energias de incidência de	

elétrons de: (a) 15 eV, (b) 20 eV, (c) 30 eV e (d) 50 eV. Comparadas com SCDs de Khakoo <i>et al.</i> [13] e Duque <i>et al.</i> [15] para energias de impacto coincidentes.	137
Figura 4.18 - SCDs para bandas de excitações vibracionais de THF composta por modos vibracionais dominadas por Alongamentos de CH ₂ ($E_s \sim 0,30 - 0,37$ eV) à energias de incidência de elétrons de: (a) 15 eV, (b) 20 eV, (c) 30 eV e (d) 50 eV. Comparadas com SCDs de Khakoo <i>et al.</i> [13] e Duque <i>et al.</i> [15] para energias de impacto coincidentes.	138
Figura 4.19 - SCDs para bandas de excitações vibracionais de THF composta por modos vibracionais Combinados ($E_s \sim 0,50$ eV) à energias de incidência de elétrons de: (a) 15 eV, (b) 20 eV, (c) 30 eV e (d) 50 eV. Comparadas com SCDs de Khakoo <i>et al.</i> [13] e Duque <i>et al.</i> [15] para energias de impacto coincidentes.	139
Figura 4.20 - SCDs para bandas de excitações vibracionais de THF composta por modos vibracionais dominadas por 2x Alongamentos de CH ₂ ($E_s \sim 0,70$ eV) à energias de incidência de elétrons de: (a) 15 eV, (b) 20 eV, (c) 30 eV e (d) 50 eV. Comparadas com SCDs de Khakoo <i>et al.</i> [13] e Duque <i>et al.</i> [15] para energias de impacto coincidentes.	140
Figura 4.21 - SCI's de excitações de estados vibracionais por impacto de elétrons em THF. (a) Alongamento-CC; (b) Alongamento-CH ₂ ; (c) Combinações e (d) 2xAlongamento-CH ₂ . Dados experimentais de Khakoo <i>et al.</i> [13] e Dampc <i>et al.</i> [16] e os recomendados de Garland <i>et al.</i> [9] e os propostos.	146
Figura 4.22 - SCI's somadas para excitações vibracionais por impacto de elétrons em THF. Os presentes dados são comparados com os de Khakoo <i>et al.</i> [13], Allan [10] e Dampc <i>et al.</i> [16], conjuntamente com os originais de Garland <i>et al.</i> [9], as denominadas de Garland-estendidos e Revisadas [17].	147
Figura 4.23 - (a) SCI de THF para os seis modos vibracionais ($\nu_1 - \nu_6$) utilizados por Garland <i>et al.</i> [9] e (b) SCI Revisadas de THF para ($\nu_1 - \nu_6$ de Garland <i>et al.</i> [9] com faixa de energia estendida até 55 eV) + ($\nu_7 - \nu_{12}$).	150
Figura 4.24 - (a) Energia média de enxame em THF é plotada contra o campo elétrico reduzido para os cálculos empregando as seções de choque originais de Garland <i>et al.</i> [9], as derivadas aqui, Garland-estendidos e as subsequentes seções de choque Revisadas de THF (($\nu_1 - \nu_6$ de Garland <i>et al.</i> [9] com faixa de energia estendida até 55 eV) + ($\nu_7 - \nu_{12}$)).	151
Figura 4.25 - Porcentagem das diferenças entre os cálculos para (a) massa W (bulk) e fluxo de velocidade de deriva (W flux); e (b) coeficientes de fluxo de difusão transversa reduzida (ND _T) e longitudinal reduzida (ND _L) em THF, realizados a partir das diferentes seções de choque como função do campo elétrico reduzido.	152

Figura 4.26 - Cálculos das taxas de reação de *Attachment* reduzido (R_a) e Ionização reduzida (R_I) como função do campo elétrico reduzido, para cada conjunto de seções de choque utilizadas. **154**

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Designações das posições das gaussianas que representam as excitações dos estados de Rydberg com THFA.	93
Tabela 4.2 – Energias de Excitação Verticais Calculadas por Limão-Vieira <i>et al.</i> [18].	95
Tabela 4.3 - Valores das razões R_n ($\times 10^{-3}$), seções de choque diferenciais SCD_n ($\times 10^{-23}$ m ² /rad) e suas incertezas (%) para as energias de impacto de excitação dos estados de Rydberg de THFA para as bandas 1+2 (intervalo de perda de energia de 6,2-7,6 eV).	99
Tabela 4.4 - Valores das razões R_n ($\times 10^{-3}$) entre as áreas dos processos inelásticos e elásticos, seções de choque diferenciais SCD_n ($\times 10^{-23}$ m ² /rad) e suas incertezas (%) para as energias de impacto de excitação dos estados de Rydberg de THFA para a banda 3 (intervalo de perda de energia de 7,6 – 8,2 eV).	100
Tabela 4.5 - Valores das razões R_n ($\times 10^{-3}$) entre as áreas dos processos inelásticos e elásticos, seções de choque diferenciais SCD_n ($\times 10^{-23}$ m ² /rad) e suas incertezas (%) para as energias de impacto de excitação dos estados de Rydberg de THFA para a banda 4+5 (intervalo de perda de energia de 8,2 – 9,3 eV).	101
Tabela 4.6 - Seção de choque integral ($\times 10^{-20}$ m ²) e incerteza absoluta ($\times 10^{-20}$ m ²) para excitação dos estados de Rydberg por impacto de elétrons em estruturas de THFA.	106
Tabela 4.7 - Cálculos IAM–SCAR para Seções de Choque Total – SCT, Seções de Choque Integrais Elásticas – SCI Elástica, SCI Rotacional, SCI Inelásticas e SCI de Ionização. Unidades de ($\times 10^{-16}$ cm ²).	109
Tabela 4.8 - Cálculo das energias vibracionais (eV) para os confôrmeros mais abundantes na amostra de THFA.	113
Tabela 4.9 - Valores experimentais das razões R_n ($\times 10^{-3}$) entre as áreas dos processos vibracionais inelásticos e elásticos, seções de choque diferenciais SCD_n ($\times 10^{-23}$ m ² /rad) e suas incertezas (%) para as energias de impacto de excitação vibracionais dos Alongamentos-CC em THFA (intervalo de perda de energia de 0,09 – 0,27 eV).	115
Tabela 4.10 - Valores experimentais das razões R_n ($\times 10^{-3}$) entre as áreas dos processos vibracionais inelásticos e elásticos, seções de choque diferenciais SCD_n ($\times 10^{-23}$ m ² /rad) e suas incertezas (%) para as energias de impacto de excitação vibracionais dos Alongamentos-CH ₂ em THFA (intervalo de perda de energia de 0,27 – 0,43 eV).	116
Tabela 4.11 - Valores experimentais das razões R_n ($\times 10^{-3}$) entre as áreas dos processos vibracionais inelásticos e elásticos, seções de choque diferenciais SCD_n ($\times 10^{-23}$ m ² /rad) e suas	

incertezas (%) para as energias de impacto de excitação vibracionais dos Alongamentos-OH + Combinações de modos de vibração em THFA (intervalo de perda de energia de 0,43 – 0,60 eV).	117
Tabela 4.12 - Valores experimentais das razões R_n ($\times 10^{-3}$) entre as áreas dos processos vibracionais inelásticos e elásticos, seções de choque diferenciais SCD_n ($\times 10^{-23}$ m ² /rad) e suas incertezas (%) para as energias de impacto de excitação vibracionais de 2x Alongamentos-CH ₂ em THFA (intervalo de perda de energia de 0,60 – 0,80 eV).	118
Tabela 4.13 - Seções de choque Integrais ($\times 10^{-22}$ m ²) e incertezas relacionadas (%) das bandas para excitações vibracionais por impacto de elétrons em THFA.	122
Tabela 4.14 - Cálculo das energias vibracionais (eV) para o confômero C ₂ , mais abundante na amostra de THF.	129
Tabela 4.15 - Valores experimentais utilizados para a deconvolução espectral: Posições em energia dos centros das gaussianas; FWHM de cada gaussiana utilizada e atribuição experimental das bandas compostas por excitações vibracionais.	130
Tabela 4.16 - Valores experimentais das razões R_n ($\times 10^{-3}$) entre as áreas dos processos vibracionais inelásticos e elásticos de Colyer <i>et al.</i> [14], seções de choque diferenciais SCD_n ($\times 10^{-23}$ m ² /rad) e suas incertezas (%) para as energias de impacto de excitação vibracionais para banda predominantemente composta de Alongamentos-CC em THF (intervalo de perda de energia de 0,84 – 0,25eV).	132
Tabela 4.17 - Valores experimentais das razões R_n ($\times 10^{-3}$) entre as áreas dos processos vibracionais inelásticos e elásticos de Colyer <i>et al.</i> [14], seções de choque diferenciais SCD_n ($\times 10^{-23}$ m ² /rad) e suas incertezas (%) para as energias de impacto de excitação vibracionais para banda predominantemente composta de 2x Alongamento-CC + Alongamento CH ₂ em THF (intervalo de perda de energia de 0,25 – 0,42 eV).	133
Tabela 4.18 - Valores experimentais das razões R_n ($\times 10^{-3}$) entre as áreas dos processos vibracionais inelásticos e elásticos de Colyer <i>et al.</i> [14], seções de choque diferenciais SCD_n ($\times 10^{-23}$ m ² /rad) e suas incertezas (%) para as energias de impacto de excitação vibracionais para banda composta por Combinações de vários modos vibracionais em THF (intervalo de perda de energia de 0,42 – 0,61 eV).	134
Tabela 4.19 - Valores experimentais das razões R_n ($\times 10^{-3}$) entre as áreas dos processos vibracionais inelásticos e elásticos de Colyer <i>et al.</i> [14], seções de choque diferenciais SCD_n ($\times 10^{-23}$ m ² /rad) e suas incertezas (%) para as energias de impacto de excitação vibracionais para banda predominantemente composta de 2x Alongamentos-CH ₂ em THF (intervalo de perda de	

energia de 0,61 – 0,80 eV).	135
Tabela 4.20 - Atribuições experimentais das excitações vibracionais observadas nos espectros de perda de energia de elétrons de THF e suas intensidades relativas utilizadas no modelamento de transporte de elétrons em gás de THF.	144
Tabela 4.21 - SCI ($\times 10^{-20}$ m ²) para excitações vibracionais por impacto de elétrons em THF para cada banda vibracional e suas somas para cada energia de impacto.	144

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 ASPECTOS TEÓRICOS	23
2.1 Conceitos Fundamentais	23
2.2 Seções de Choque	25
2.3 Espectroscopia por Fotoabsorção e Espectros de Perda de Energia de Elétrons ..	27
2.3.1 Interação da radiação com a matéria - Transições por dipolo	28
2.3.2 Força de Oscilador e Espectroscopia Eletrônica	31
2.4 Estados de Rydberg	37
2.5 Simetria Molecular	39
2.5.1 Elementos de simetria e operações	39
2.6 Colisões de elétrons com moléculas polares	40
2.7 Cálculos IAM-SCAR para Seções de Choque Diferenciais Elásticas	46
2.8 Encontro Binário de Dipolo para Ionização por Impacto de Elétrons	53
2.9 Transporte de elétrons em gases moleculares	58
3 ASPECTOS EXPERIMENTAIS	62
3.1 Introdução	62
3.2 Aparato	66
3.3 Sistema de produção de elétrons	66
3.4 Sistema de Lentes Eletrostáticas 1	68
3.5 – Sistema Monocromador do Feixe de Elétrons	70
3.6 Sistema de Lentes Eletrostáticas 2	73
3.7 Região de Colisão	75
3.8 Sistema Analisador de Elétrons	77
3.9 Precauções para a obtenção de EPEE	82
3.10 Sistemas de vácuo e monitoramento	83
3.11 Determinação Experimental das Seções de Choque Diferenciais	85
4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS	90
4.1 Espectroscopia e estados eletrônicos excitados da molécula de α -Tetrahidrofurfuril Álcool	90
4.1.1 α -Tetrahidrofurfuril Álcool – THFA	90

4.1.2 Espectros de Perda de Energia de Elétrons de α -Tetrahidrofurfuril Álcool – THFA	92
4.1.3 Seções de Choque Diferenciais (SCD) para processos de excitação eletrônica de α -Tetrahidrofurfuril Álcool – THFA	95
4.1.4 Seções de Choque Integrais (SCI) para excitação de estados eletrônicos de Rydberg para a molécula de THFA	105
4.1.5 Seções de Choque Diferenciais (SCD) para processos de excitação de modos vibracionais de α -Tetrahidrofurfuril Álcool – THFA	111
4.2 Espectroscopia e estados vibracionais excitados da molécula de Tetraidrofurano – THF	125
4.2.1 Tetraidrofurano – THF	125
4.2.2 Espectros de Perda de Energia de Elétrons de Tetraidrofurano – THF	127
4.2.3 Seções de choque diferenciais (SCD) para excitação de estados vibracionais por impacto de elétrons com a molécula de Tetraidrofurano – THF	130
4.2.4 Seções de choque integrais (SCI) para excitação de estados vibracionais por impacto de elétrons com a molécula de Tetraidrofurano – THF	143
4.2.5 Estudos de transporte de elétrons através de gases de Tetraidrofurano – THF	149
5 CONCLUSÃO.....	155
APÊNDICE	159
PRODUÇÃO CIENTÍFICA	159
APRESENTAÇÃO DE TRABALHOS	160
REFERÊNCIAS	161

1 INTRODUÇÃO

A vida na Terra indubitavelmente evoluiu sob condições extremas, exposta a ação de diferentes tipos de radiação [19]. Particularmente em razão da interação destes tipos de radiação com a molécula de DNA, presente nas células dos organismos vivos, foi necessário que a Natureza adotasse um mecanismo eficiente para liberar a energia extra adquirida, devido à excitação das bases de ácidos nucleicos sob irradiação UV.

Com efeito, a molécula de DNA (*deoxyribonucleic acid*) – ou ADN (Ácido desoxirribonucleico) – é a portadora genética nos seres vivos, responsável por transmitir suas características hereditárias, pelo seu funcionamento e pelo seu desenvolvimento, sendo, portanto, de crucial importância, de forma que qualquer alteração em sua formação pode resultar em graves consequências na vida celular. Nos organismos eucariontes, como os animais, as plantas, os fungos e os protozoários, o DNA encontra-se no núcleo de suas células, especificamente na estrutura dos cromossomos. Já nos procariontes, como as bactérias, a estrutura cromossômica é dispersa no citoplasma.

No que tange à sua estrutura, a molécula de DNA consiste em duas cadeias de polinucleotídeos antiparalelos em forma de uma hélice destra, sendo formada por três componentes principais: as bases, purina (adenina e guanina) e pirimidina (timina e citosina), a desoxirribose e o grupo fosfato, conforme pode ser visto a seguir:

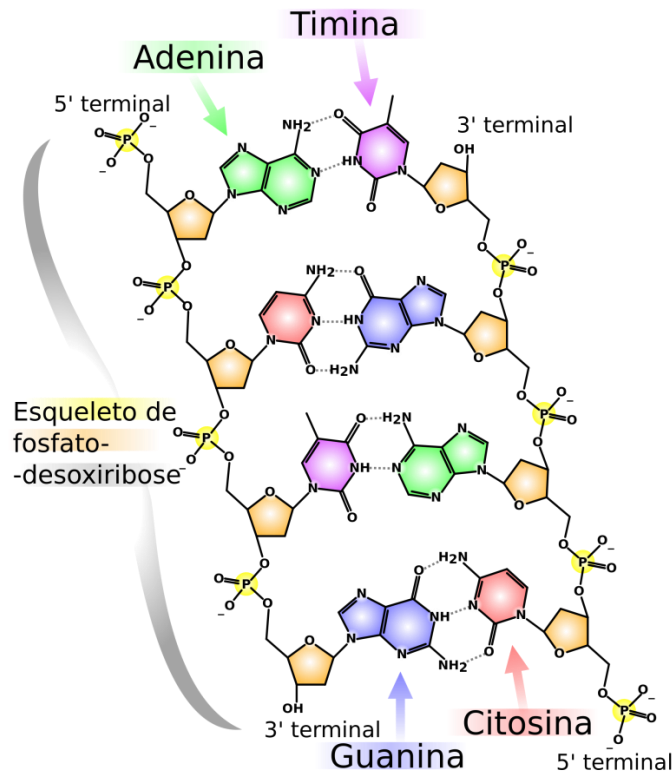


Figura 1.1: Cadeia de DNA e suas bases, purinas (adenina e guanina) e pirimidinas (timina e citosina), a desoxirribose e o grupo fosfato.

Embora as bases de ácido nucleico absorvam irradiação ultravioleta (UV) de forma muito eficiente [20], seus estados excitados são altamente estáveis para decaimentos fotoquímicos. Essa fotoestabilidade de bases nucleicas se deve aos decaimentos radioativos ultrarrápidos, em que a maior parte da energia é liberada através de processos ultrarrápidos de relaxação de conversão interna, sendo a eficiência quântica de emissão radioativa extremamente pobre, uma vez que fotorreações requerem que o estado excitado tenha um tempo de vida longo. Esse processo foi fator primordial na adaptação dos seres vivos à exposição de radiações.

Todavia, no que tange às radiações de altas energias – raios-X, raios- γ , partículas de altas energias carregadas, íons, prótons e elétrons –, que interagem com o DNA em células vivas, elas podem causar danos ao genoma, levando as células à morte. Isso se dá na medida em que estes mecanismos de radiação podem iniciar o desenvolvimento de células cancerígenas, de mutações ou danificar tecidos vivos [21], [22].

Nota-se, ainda, que cerca de 80% da energia deste tipo de radiação pode produzir íons, radicais e elétrons livres quando viajam através da matéria [19], [23]. Já os 20% restantes são responsáveis por levar o alvo a excitações eletrônicas e vibracionais. Por via de consequência, os elétrons livres surgidos nesse processo, geram outra infinidade de radicais livres, íons e elétrons de segunda geração [24].

Quando a radiação ionizante atinge tecidos vivos, a ionização primária de partículas libera um grande número de elétrons secundários de baixa energia [7]. Esses elétrons transferem sua energia por meio de sucessivas colisões inelásticas com o sistema biológico [25]. Alternativamente, porém, eles podem se ligar à molécula, formar hidratos ou iniciar processos químicos diversos.

Observa-se que os elétrons de baixas energias são, geralmente, considerados como uma das espécies mais reativas em bioquímica. Tal entendimento decorre do fato de que as interações de elétrons com sistemas biológicos podem iniciar efeitos mutagênicos e genotóxicos, ou causar lesões potencialmente letais ao DNA (quebras simples e duplas da cadeia).

Por outro lado, se bem conhecidas, as interações das radiações de altas energias com a matéria, podem ser utilizadas no tratamento de várias doenças, por meio da técnica da radioterapia, como o tratamento de câncer, no qual a radioterapia é o principal método aplicado, baseando-se na destruição do tumor pela absorção da energia de radiação. Tal técnica atua maximizando o dano no tumor e minimizando o dano em tecidos vizinhos.

Todavia, a exposição de tecidos vivos não selecionados às radiações ionizantes, como raios-X duro, raios- γ , pode gerar danos às células saudáveis, ou dar início ao desenvolvimento de células cancerígenas secundárias. Essas características são desejáveis para (1) o desenvolvimento de terapias baseadas em radiação que podem induzir danos seletivos ao DNA e para (2) a quantificação de dose de radiação em nível sub-celular, como nano-dosimetria. Nesses termos, a obtenção de tais conhecimentos somente pode ser facilitada através de uma compreensão detalhada das interações fundamentais de elétrons com componentes moleculares que compõem o sistema biológico.

Um fóton ou um elétron primário de 1 MeV podem gerar 3×10^4 elétrons secundários de baixas energias (energias menores do que 30 eV), quando essa energia é depositada em materiais biológicos. Uma vez liberados, tais elétrons de baixas energias produzem grandes quantidades de radicais altamente reativos e estas espécies reativas produzem, por sua vez,

novos componentes e danificam biomoléculas [6]. O entendimento sobre os elétrons de baixa energia que causam danos ao DNA tem aumentado significativamente, verificando-se extensiva investigação experimental e teórica na última década. O conhecimento dos danos causados pelos elétrons de baixas energias na cadeia de DNA advém de experimentos de oligonucleotídeos curtos e pequenas subunidades do DNA, e diferentes mecanismos para os danos causados por esses elétrons têm sido sugeridos por vários trabalhos teóricos e experimentais [1], [3], [6], [26]–[28].

Ao tratar do assunto, Sanche *et al.*[6], por meio da irradiação de plasmídeo de DNA em ultra alto vácuo, demonstrou que elétrons de baixas energias (3-15 eV) são muito perigosos àquele, por produzirem simples e dupla quebra de sua cadeia. Ademais, atestou-se que o magbitude do dano causado, depende das bases, da sequência de bases, do ambiente das reações e da energia dos elétrons envolvidos.

Estes resultados são de grande importância, pois raios-X e terapias associadas a radiação geram elétrons secundários em sistemas celulares, sendo que tais elétrons produzem quantidades significativas de radicais altamente reativos e podem causar quebras simples e duplas da cadeia de DNA, além de lesionar sua formação através da interação direta ou via interação dos radicais produzidos.

Nesse contexto, vários modelos têm mostrado que a captura de elétrons por segmentos de DNA podem levar à quebra da cadeia. Tem sido sugerido, ainda, que a transferência de elétrons de baixas energias é eficaz para a indução de danos no DNA, enquanto que, em energias relativamente altas (maiores que 6 eV), a captura de elétrons pelo grupo fosfato é a principal contribuição para a quebra de cadeia.

A molécula de DNA consiste de duas cadeias de polinucleotídeos antiparalelos em forma de uma hélice destra, como pode ser visto na Figura 1.2, a seguir:

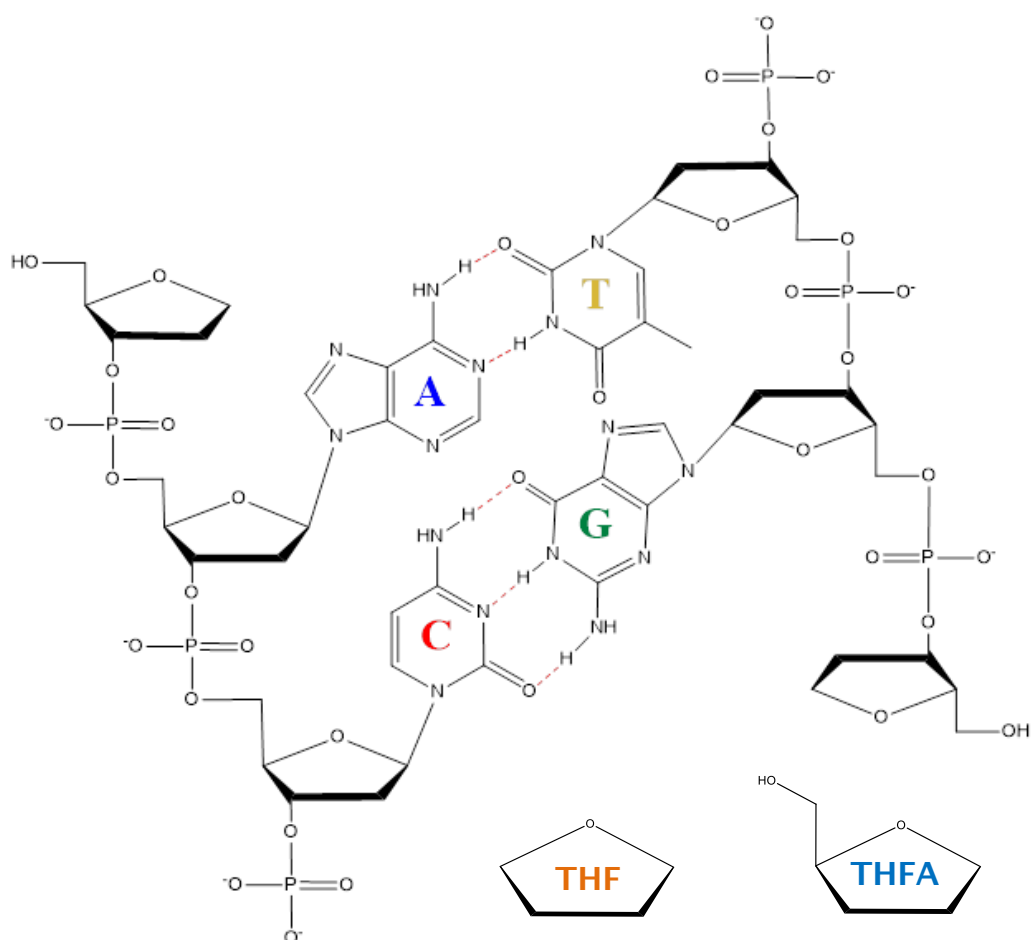


Figura 1.2: Esquema da cadeia de DNA e suas moléculas constituintes.

Partindo-se da figura acima, percebe-se que as cadeias são formadas por repetidas seqüências de açúcares-fosfato. O trabalho de Sanche *et al.*[27], [28], que demonstra que elétrons de baixas energias podem induzir quebras na cadeia de DNA, tem produzido consideráveis esforços na elucidação dos processos que envolvem elétrons de baixas energias e a molécula de DNA.

Com o intuito de entender os mecanismos básicos envolvidos no dano causado pelas interações de elétrons de baixas energias com o DNA, estudos experimentais e teóricos têm adotado um sistema de aproximação para o problema, investigando as interações desses elétrons com moléculas de complexidade crescente, a saber os constituintes isolados de DNA (bases, fosfato, açúcares e subunidades da molécula de água), com um número desses constituintes ligados com a molécula inteira.

Dentre essas moléculas, destacam-se a de tetrahydrofurano (THF) e de α -tetrahydrofurfuril álcool (THFA). No que tange ao THF, tal molécula tem sido utilizada largamente como modelo químico e molecular para estudos da desoxirribose presente na molécula de DNA [29], [30], devido a sua similaridade estrutural. Já quanto ao THFA, ela vem sendo identificada, recentemente, como uma melhor opção análoga à estrutura desoxirribose quando comparada à sua espécie química semelhante, a molécula de tetrahydrofurano (THF).

Buscando-se contribuir para o avanço no entendimento dos mecanismos básicos envolvidos no dano causado pelas interações de elétrons de baixas energias com o DNA, no presente trabalho aplicou-se a Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons (EPEE) no estudo do tetrahydrofurano (THF) e de α -tetrahydrofurfuril álcool (THFA). 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 sólida ou gasosa e os elétrons espalhados a um ângulo de espalhamento θ .

Quando os elétrons interagem com a amostra, eles podem perder energia para esta e, o conseqüente ganho da energia pela amostra, é responsável por levá-la a uma gama de diferentes processos, como vibração, rearranjo da rede cristalina e, no caso de superfícies, excitação eletrônica, ionização, captura eletrônica, dissociações, entre outros. A energia dos elétrons espalhados pelo processo de colisão é analisada e o espectro resultante reflete a perda de energia dos elétrons para a amostra estudada. Portanto, ao se determinar as energias "perdidas" pelos elétrons, determina-se, então, as energias envolvidas nos possíveis canais de reação da colisão dos elétrons com a amostra em questão.

Na presente pesquisa, os tipos de interação analisados foram aquelas relacionados às energias de impacto de excitação de níveis vibracionais de THF e de THFA e bandas de Rydberg de estados eletrônicos de THFA. Tal análise se deu por meio das seções de choque diferenciais (SCD) e integrais (SCI).

As energias de impacto de elétrons escolhidas para o THFA, foram de 20, 30, 40 e 50eV, enquanto o intervalo angular dos elétrons espalhados foi de 10°- 90°. Já para a molécula de THF, tais energias foram de 15, 20, 30 e 50eV, enquanto que os processos de espalhamento foram estudados em uma faixa angular de 15° - 90°.

A exposição da pesquisa desenvolvida neste presente trabalho é feita, incluindo em seu capítulo 2 uma apresentação dos conceitos teóricos envolvidos para entendimento dos dados obtidos, ou seja, discutir-se-á o embasamento teórico relacionado à espectroscopia molecular

do alvo, além da apresentação de alguns apontamentos a respeito da teoria de espalhamento de elétrons em moléculas.

Já no capítulo 3, será realizada descrição do espectrômetro de perda de energia de elétrons e da estrutura de análise de dados, abrangendo o sistema de vácuo, a eletrônica de controle e de aquisição, o sistema de armazenagem e a inserção de amostras. No capítulo 4, serão apresentados os dados experimentais e teóricos obtidos no decorrer deste trabalho, com a sua discussão analítica detalhada. Para tanto, será feita a comparação entre os valores experimentais obtidos e os dados teóricos.

Por fim, no capítulo 5, far-se-á a conclusão do trabalho e o levantamento de sua contribuição científica, conjecturando-se os próximos passos do projeto.

CAPÍTULO 2

ASPECTOS TEÓRICOS

2.1 Conceitos Fundamentais

Ao se tratar de colisões entre elétrons e átomos ou moléculas, pode-se ter diferentes tipos de processos, sendo que as diversas partículas produzidas após a colisão constituem o estado final do sistema que, é, então, medido e analisado. Ressalte-se, porém, que, na prática, não é possível analisar todo o estado final do sistema, por se tratar de um processo de colisão envolvendo vários canais de saída, que podem levar o alvo a diferentes estados e muitos subprodutos da colisão elétron-alvo. Com isso, o aparato experimental deve ser desenvolvido visando a detecção de alguns dos possíveis processos.

Em decorrência da interação dos elétrons com o alvo, aqueles podem ser espalhados em diferentes direções e ocasionar vários tipos de colisões, elásticas, quando o projétil não troca energia com o alvo, ou inelásticas, quando o projétil transfere parte de sua energia para o alvo, de forma que este seja levado a um estado final diferente. Nesse contexto, o choque é dito elástico quando nenhuma das partículas troca seu estado durante a colisão, havendo apenas a troca de momento entre elas, o que leva à conservação de momento. Já no choque inelástico, ocorre a troca de energia entre a partícula incidente e o alvo, o que pode levar a estados finais diferentes, como, por exemplo, estados rotacionais e vibracionais excitados, estados de excitação eletrônica, ionização, dissociação, entre outros.

No presente trabalho, o processo escolhido para estudo foi a interação elétrons-alvo, o que abrange os processos inelásticos, especificamente as excitações vibracionais e eletrônicas, sem a fragmentação ou ionização do alvo.

As informações desejadas podem ser obtidas, indiretamente, através do impacto de um feixe de elétrons com energia incidente E_0 e aproximadamente monocromático – com uma distribuição em energia ΔE em torno da energia escolhida E_0 – com um feixe molecular gasoso, de tal forma que se possa garantir que os elétrons incidentes colidam apenas uma única vez com

o alvo. Assim, os elétrons, após a interação com o alvo gasoso, via um potencial de interação $V(\vec{r})$, são espalhados a um ângulo θ , onde são coletados, possibilitando a análise da sua perda de energia, conforme está esquematizado na Figura 2.1:

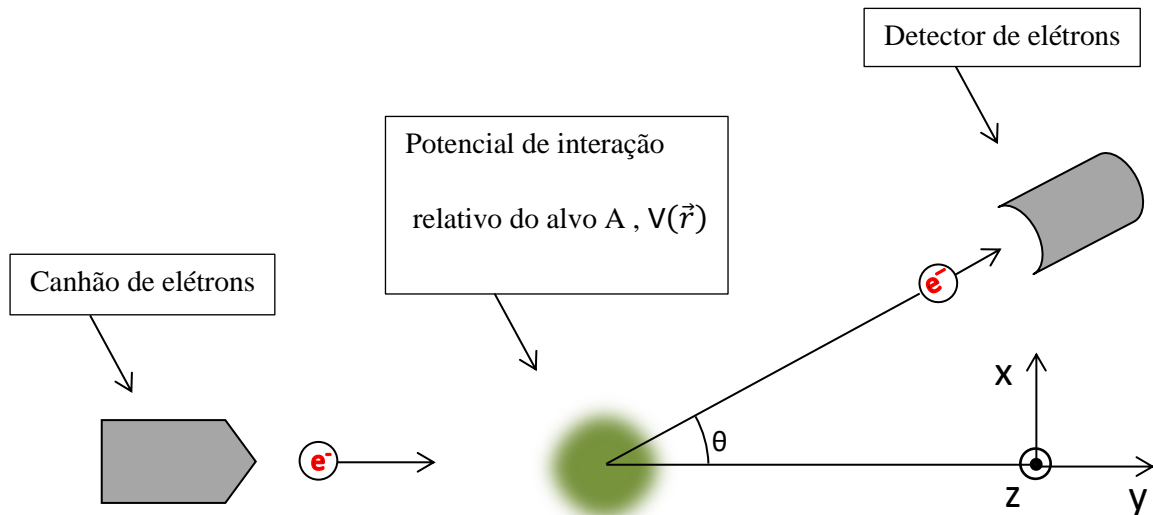


Figura 2.1: Processo de espalhamento de um elétron por um potencial de interação relativo $V(\vec{r})$ e detectado à um ângulo θ , definido pelo plano XY.

A distribuição de energia dos elétrons espalhados é relacionada aos possíveis processos a que o alvo possa ser levado. Sua distribuição angular é determinada pela natureza da interação e contém informações das propriedades do estado envolvido no processo de excitação. Com isso, as intensidades dos sinais de espalhamento, a cada possível configuração inicial do experimento, poderão ser relacionadas com a probabilidade do processo ocorrer através das seções de choque de espalhamento.

Um típico espectro de perda de energia, para uma dada energia E_0 a um ângulo θ , é mostrado na Figura 2.2.

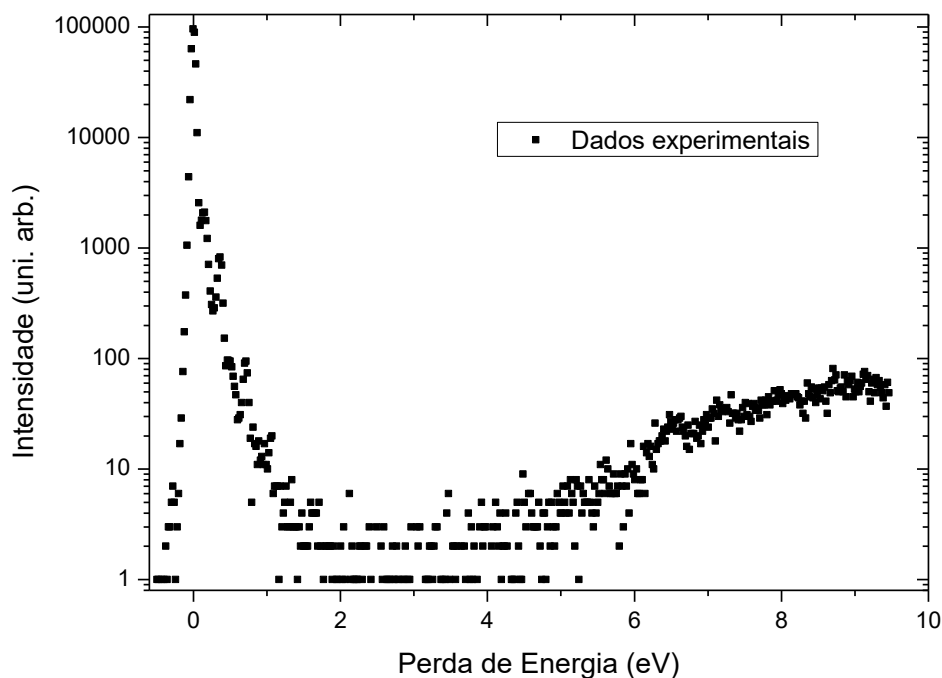


Figura 2.2: Espectro característico do experimento de perda de energia de elétrons. Espectro obtido para a molécula THFA, à 40 eV e ângulo de espalhamento de 80° .

Percebe-se, da análise da figura 2.2, e de sua versão deconvolvida, figura 3.8, que, de certa forma, os espectros de perda de energia de elétrons se assemelham aos espectros de absorção ótica [31]. Porém, para maior compreensão, as diferenças e similaridades entre estes dois tipos de espectros serão apresentadas a posteriori, neste capítulo.

2.2 Seções de Choque

A quantidade que caracteriza os processos de colisão entre elétrons-moléculas são as seções de choque diferenciais (SCD) e integrais (SCI). Estas duas grandezas representam a área efetiva de interação que mede a probabilidade, independente do tempo, da ocorrência de um processo de colisão particular.

Nesses termos, considere-se um experimento, no qual o detector meça o número de partículas por unidade de tempo, $Nd\Omega$, espalhado em um elemento de ângulo sólido $d\Omega$, na direção (θ, ϕ) . Esse número de partículas é proporcional ao fluxo incidente de partículas, j_I , definido como o número de partículas por unidade de tempo atravessando uma unidade de área normal à direção de incidência.

As colisões, podem ser caracterizadas pelas seções de choque diferenciais que são definidas como a razão do número de partículas espalhadas em uma direção (θ, ϕ) por unidade de tempo, por unidade de ângulo sólido, dividido pelo fluxo incidente,

$$\frac{d\sigma_n(E_0, \theta, \phi)}{d\Omega} = \frac{N}{j_I}. \quad (2.2.1)$$

Para a maioria dos experimentos de espalhamento, o alvo molecular (ou atômico) não tem orientação definida e pode ser determinado somente sobre uma média das orientações das moléculas. Neste caso, a seção de choque diferencial se torna independente do ângulo azimutal ϕ .

A medida experimental sobre as variações finitas das variáveis características do processo é dada por,

$$SCD_n(E_0, \theta) = \overline{\frac{d\sigma_n(E_0, \theta)}{d\Omega}}. \quad (2.2.2)$$

Nota-se que, na prática, não é possível medir a seção de choque para um dado processo, no qual o alvo vá de um estado inicial i para o estado excitado final j de forma completamente resolvida, isto é, sem que a medida deste processo tenha a interferência de um estado vizinho. Esta limitação se dá pelo fato de o experimento ter a ele associado uma distribuição em energia em torno da energia E_0 e uma abertura finita no ângulo sólido Ω . Assim, para uma comparação de dados experimentais com teóricos é necessário que se faça uma média sobre as transições possíveis naquela faixa de imprecisão experimental, onde N_i é número de moléculas no estado inicial i ,

$$\frac{d\sigma_n(E_0, \theta)}{d\Omega} = \sum_{ij} N_i \left(\frac{d\sigma_n^{if}(E_0, \theta)}{d\Omega} \right). \quad (2.2.3)$$

Integrando as seções de choque diferenciais sobre todo o ângulo sólido, revela-se a seção de choque integral $\sigma_n(E_0)$ e a seção de choque de transferência de momento $\sigma_n^M(E_0)$,

$$\sigma_n(E_0) = 2\pi \int_0^\pi \left(\frac{d\sigma_n(E_0, \theta)}{d\Omega} \right) \sin \theta \, d\theta, \quad (2.2.4)$$

$$\sigma_n^M(E_0) = 2\pi \int_0^\pi \left(\frac{d\sigma_n(E_0, \theta)}{d\Omega} \right) \left(1 - \frac{k_f}{k_i} \cos \theta \right) \sin \theta \, d\theta, \quad (2.2.5)$$

onde k_f e k_i indicam o momento final e inicial do elétron.

A seção de choque total (ou gran total) de espalhamento do elétron para uma dada energia E_0 , pode ser obtida através da somatória de todas as seções de choque individuais sobre todos os processos possíveis, conforme se demonstra por:

$$\sigma_T(E_0) = \sum_n \sigma_n(E_0). \quad (2.2.6)$$

2.3 Espectroscopia por Fotoabsorção e espectros de perda de energia de elétrons

Os elétrons com altas energias de impacto e a pequenos ângulos de espalhamento comportam-se como fótons, levando a molécula alvo aos mesmos estados excitados, sendo os espectros obtidos idênticos. Esta semelhança se dá, pelo fato de os alvos moleculares verem os elétrons de alta energia como um pulso bem definido do campo elétrico quando este está se aproximando da região de interação.

Fazendo-se uma transformação de Fourier neste campo elétrico, pode-se obter um amplo intervalo de frequências com a mesma intensidade, sendo este tipo de interação uma excelente fonte de luz contínua. Ressalte-se que esse tipo de característica é de grande valia, pois as fontes de luz, próximas ao UV extremo e regiões de raio-X, são de difícil acesso.

Já para os elétrons de baixas energias, há uma diferença significativa entre os dois tipos de dados espectroscópicos. Tal diferença relaciona-se ao seguinte fato: enquanto as transições

por elétrons ocorrem por meio de um potencial espalhador $V(r)$, por fótons, elas ocorrerem apenas pela interação por dipolo.

2.3.1 Interação da radiação com a matéria - Transições por dipolo

Quando uma onda eletromagnética de vetor de onda \vec{k} , na direção do eixo y , e com frequência angular $\omega = ck$ interage com a matéria, a Hamiltoniana da interação da onda eletromagnética plana no limite de pequenas intensidades será:

$$H = \frac{1}{2m} [\vec{P} - q\vec{A}(\vec{R}, t)]^2 + V(\vec{R}) - \frac{q}{m} \vec{S} \cdot \vec{B}(\vec{R}, t), \quad (2.3.1)$$

onde $V(\vec{R})$ é o potencial de interação, \vec{S} o termo de spin e potencial vetor \vec{A} dado por:

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \hat{z}A_0 e^{i(ky - \omega t)} + \hat{z}A_0^* e^{-i(ky - \omega t)}. \quad (2.3.2)$$

Assim, os campos são:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = -\frac{\partial}{\partial t} \vec{A}(\vec{r}, t) = \mathcal{E} \hat{z} \cos(ky - \omega t), \quad (2.3.3)$$

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \nabla \times \vec{A}(\vec{r}, t) = \mathcal{B} \hat{x} \cos(ky - \omega t), \quad (2.3.4)$$

sendo,

$$i\omega A_0 = \frac{\mathcal{E}}{2}, \quad (2.3.5)$$

$$ikA_0 = \frac{\mathcal{B}}{2}, \quad (2.3.6)$$

onde \mathcal{E} e \mathcal{B} satisfazem

$$\frac{\mathcal{E}}{\mathcal{B}} = \frac{\omega}{k} = c. \quad (2.3.7)$$

O último termo da Hamiltoniana se refere à interação do spin do elétrons com o campo magnético. A Hamiltoniana da Equação 2.3.1 pode ser reescrita como

$$H = H_0 + W(t), \quad (2.3.8)$$

com

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{R}), \quad (2.3.9)$$

que é a Hamiltoniana atômica, e

$$W(t) = -\frac{q}{m} \vec{P} \cdot \vec{A}(\vec{R}, t) - \frac{q}{m} \vec{S} \cdot \vec{B}(\vec{R}, t) + \frac{q^2}{2m} [\vec{A}(\vec{R}, t)]^2, \quad (2.3.10)$$

a Hamiltoniana de interação com a onda eletromagnética incidente.

Os dois primeiros termos da Equação 2.3.10 dependem linearmente de A_0 e o terceiro quadraticamente desta constante. Com uma intensidade suficientemente pequena, o termo quadrático de A_0 pode ser negligenciado comparado a A_0 , com isso a Equação 2.3.10 reescreve-se como

$$W(t) \simeq W_I(t) + W_{II}(t), \quad (2.3.11)$$

onde

$$W_I(t) = -\frac{q}{m} \vec{P} \cdot \vec{A}(\vec{R}, t), \quad (2.3.12)$$

$$W_{II}(t) = -\frac{q}{m} \vec{S} \cdot \vec{B}(\vec{R}, t). \quad (2.3.13)$$

Avaliando-se a magnitude de W_I e W_{II} entre dois estados ligados do elétron, observa-se que \vec{S} é da ordem de \hbar e \vec{B} é da ordem de kA_0 . Portanto,

$$\frac{W_{II}(t)}{W_I(t)} \simeq \frac{\frac{q}{m} \hbar k A_0}{\frac{q}{m} p \cdot A_0} = \frac{\hbar k}{p}. \quad (2.3.14)$$

De acordo com a relação de incerteza, \hbar/p é da ordem das dimensões atômicas, ou seja, da ordem de dimensão do raio de Bohr a_0 , $k = 2\pi/\lambda$, sendo λ o comprimento de onda da onda eletromagnética incidente. Se o comprimento de onda λ é muito maior que o raio de Bohr a_0 , tem-se

$$\frac{W_{II}(t)}{W_I(t)} \simeq \frac{a_0}{\lambda} \ll 1. \quad (2.3.15)$$

Com isso a Hamiltoniana W_I na direção z é,

$$W_I(t) = -\frac{q}{m} p_z [A_0 e^{i(ky-wt)} + A_0^* e^{-i(ky-wt)}], \quad (2.3.16)$$

$$e^{\pm iky} = 1 \pm iky \dots, ky \approx \frac{a_0}{\lambda} \ll 1,$$

e, então, tem-se a Hamiltoniana de Dipolo Elétrico:

$$W_{DE}(t) = -\frac{q}{m} p_z [A_0 e^{-i\omega t} + A_0^* e^{+i\omega t}] = \frac{qE_0}{m\omega} p_z \sin \omega t. \quad (2.3.17)$$

Para um uma transição por dipolo elétrico tem-se,

$$\langle \varphi_f | W_{DE} | \varphi_i \rangle = \frac{qE_0}{m\omega} \sin \omega t \langle \varphi_f | p_z | \varphi_i \rangle, \quad (2.3.18)$$

$$[z, H_0] = \frac{1}{2m} [z, p_z^2] = i\hbar \frac{p_z}{m}, \quad (2.3.19)$$

$$\begin{aligned} \langle \varphi_f | [z, H_0] | \varphi_i \rangle &= \langle \varphi_f | zH_0 - H_0z | \varphi_i \rangle = -(E_f - E_i) \langle \varphi_f | z | \varphi_i \rangle = \\ &= \frac{i\hbar}{m} \langle \varphi_f | p_z | \varphi_i \rangle. \end{aligned} \quad (2.3.20)$$

A matriz de elementos de W_{DE} é proporcional à matriz de elementos de z , uma vez que \mathbf{E} é na direção z .

$$\langle \varphi_f | W_{DE} | \varphi_i \rangle \propto \int d\Omega Y_{l_1 m_1}^*(\theta, \phi) Y_{10} Y_{l_2 m_2}(\theta, \phi). \quad (2.3.21)$$

A integral anterior pode ser dada em termos dos coeficientes de Clebsch Gordan,

$$\begin{aligned} \int d\Omega Y_{l_1 m_1}^*(\theta, \phi) Y_{l_2 m_2}(\theta, \phi) Y_{l_3 m_3}(\theta, \phi) &= (-1)^{m_3} \sqrt{\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)}{4\pi(2l_3+1)}} \langle l_1 l_2; \frac{00}{l_3 0} \rangle \\ &\langle l_1 l_2; \frac{m_1 m_2}{l_3 (-m_3)} \rangle. \end{aligned} \quad (2.3.22)$$

A integral é zero, a menos que:

- 1) $m_1 + m_2 + m_3 = 0$
 - 2) $|l_1 - l_2| \leq l_3 \leq l_1$
 - 3) $l_1 + l_2 - l_3 = \text{par.}$
- (2.3.23)

As condições anteriores são as regras de seleção ótica para as transições por radiação eletromagnética.

Pelo fato não se observar nenhuma restrição para transições provocadas pela interação elétron-molécula ou eletron-átomo, métodos de interação de elétrons com tais alvos mostraram-se importantes para a verificação das teorias, no que tange os estados singletos e tripletos de moléculas ou átomos.

2.3.2 Força de Oscilador e Espectroscopia Eletrônica

Com o intuito de descrever os processos inelásticos do espalhamento de elétrons por átomos ou moléculas, o comportamento de cada elétron constituinte destes deve ser especificado em termos da transição de um estado inicial φ_0 e seu estado final φ_n . Fazendo uso da Primeira aproximação de Born [32], a seção de choque diferencial se torna:

$$\frac{d\sigma_n}{d\Omega} = \left(\frac{m_0}{2\pi\hbar^2}\right)^2 \frac{k_i}{k_0} \left| \int V(r)\varphi_0\varphi_n^* e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} d\tau \right|^2. \quad (2.3.24)$$

Onde k_0 e k_i são os vetores de onda dos elétrons, antes de depois do espalhamento, $\hbar\mathbf{K} = \hbar(k_i - k_0)$ o momento transferido para o alvo e $V(r)$ é o potencial de interação dos elétrons com o alvo, relacionado às interações dos elétrons incidentes com o núcleo de carga $+Ze$ e às repulsões da interação com os elétrons do alvo. O termo de transferência de momento, \mathbf{K} , para o alvo está relacionado às características puramente cinemáticas do processo de espalhamento e seu módulo quadrado está relacionado aos momentos inicial e final do elétron e seu ângulo de espalhamento por:

$$|\mathbf{K}|^2 = |\mathbf{k}_i|^2 + |\mathbf{k}_f|^2 - 2|\mathbf{k}_i||\mathbf{k}_f|\cos\theta. \quad (2.3.25)$$

A partir disso a seção de choque diferencial pode ser reescrita como:

$$\frac{d\sigma_n}{d\Omega} = \left(\frac{4\gamma^2}{\alpha_0^2 K^4} \right) \frac{k_i}{k_0} |\varepsilon_n(K)|^2, \quad (2.3.26)$$

no qual, o termo em parênteses é a seção de choque de Rutherford para um único elétron, o termo $\varepsilon_n(K)$ é o fator de forma inelástica ou fator de estrutura dinâmica, dado por

$$\varepsilon_n = \int \varphi_n^* \sum_j e^{iK \cdot r_j} \varphi_0 d\tau = \langle \varphi_n^* | \sum_j e^{iK \cdot r_j} | \varphi_0 \rangle. \quad (2.3.27)$$

Esta é uma propriedade do átomo alvo e é independente da energia do elétron incidente. Uma grandeza relacionada à anterior é a Força de Oscilador Generalizada, definida por

$$f_n(K) = \frac{E_n}{R} \frac{|\varepsilon_n(K)|^2}{(Ka_0)^2}, \quad (2.3.28)$$

onde, R é a energia de Rydberg e E_n é a perda de energia na transição. Esta é a generalização da Força de Oscilador Ótico definida por

$$f(0) = \frac{E_n}{R} M_n^2, \quad (2.3.29)$$

onde

$$M_n^2 = \frac{|\int \varphi_n^* \sum_j e^{iK \cdot r_j} \varphi_0 d\tau|^2}{a_0^2}, \quad (2.3.30)$$

que é o quadrado do elemento de matriz de dipolo.

No caso de interações de fótons com comprimentos de onda suficientemente grandes, se comparados com as distâncias atômicas, $f_n(K)$, definido pela Equação 2.3.28, é proporcional à seção de choque de absorção ou emissão de fótons. Já a força de oscilador generalizada para todas as possíveis transições engloba a maioria das propriedades óticas [33].

Realizando uma expansão em séries de potência de ε_n , Equação 2.3.27, pode-se mostrar que, no limite de $K \rightarrow 0$, a Equação 2.3.28 se torna:

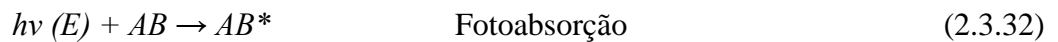
$$\lim_{|K| \rightarrow 0} f(K) = f(0), \quad (2.3.31)$$

ou seja, no limite de experimentos de baixa transferência de momento é possível se fazer a correlação direta entre a força de oscilador generalizada com a força de oscilador ótico. Esta correlação torna possível a analogia entre o espalhamento de elétrons e o espectro de absorção óptica. Vale ressaltar que a condição de baixa transferência de momento, $K \rightarrow 0$ é encontrada em experimentos de perda de energia de elétrons, quando o ângulo de espalhamento θ é próximo de zero [32].

A correlação entre os processos de excitação de átomos e moléculas por elétrons e radiação eletromagnética, dados pelas relações anteriores, tem importância fundamental nos estudos das estruturas atômicas e moleculares, uma vez que as medidas de absorção estão restritas às frequências eletromagnéticas que podem ser produzidas em laboratório. Contudo, como é sempre possível produzir elétrons e acelerá-los até a energia requerida, estes podem suprir a demanda de diferentes frequências (contínuo infinito) de excitação dos alvos, e são muitas vezes chamados de “pseudo-fótons”. Ademais, os elétrons ainda têm a propriedade adicional em relação à radiação, ou seja, eles podem excitar transições óticamente proibidas por dipolo elétrico.

No processo de interação elétron-alvo, o alvo em questão, átomo ou molécula, sofre a influência do campo elétrico produzido pelo anterior. Se a aproximação é rápida o suficiente, de maneira que o campo elétrico E tenha o comportamento de uma função delta, através de uma transformação de Fourier, é possível demonstrar que a influência deste campo elétrico é semelhante à de uma fonte de radiação contínua de frequências com intensidades iguais. Estas considerações, na prática, não são sempre válidas e a correlação das seções de choque diferenciais para fótons e elétrons dependem de fatores específicos [32], [34].

Em se tratando do processo de interação de uma molécula AB com uma fonte de fótons $h\nu(E)$ e outra de elétrons $e(E_0)$, estes processos podem ser descritos da seguinte forma:



com E sendo a energia do estado excitado AB^* e E_0 a energia de impacto do elétron.

Desta forma, é possível perceber que a perda de energia de elétrons para o alvo é análoga ao processo ressonante de excitação que os fótons podem causar. O fato dos processos de excitação por elétrons não serem ressonantes como aqueles causados por fótons, fornece vantagens adicionais, como a não ocorrência dos efeitos de saturação de linha, atribuídos a interações onde a linha natural é menor do que a largura de banda experimental do fóton [32].

Integrando a Equação 2.3.28, é possível obter as seções de choque integrais $\sigma_n(E)$ [7], relacionadas às forças de osciladores através das equações:

$$\sigma_n(E) = \frac{\pi}{c^2} \cdot f(0) \quad (2.3.34)$$

e

$$\sigma_{el} = \frac{2}{E} \cdot \frac{|k_i|}{|k_0|} \cdot \frac{|f(\mathbf{K})|}{|\mathbf{K}|^2} \quad (2.3.35)$$

onde k_0 e k_i são respectivamente o momento de incidência e de espalhamento do elétron.

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 2.3.34 e 2.3.35 podem ser reescritas como:

$$\sigma_n(E) = \frac{\pi}{c^2} \cdot \frac{df(0)}{dE}, \quad (2.3.36)$$

$$\sigma_{el} = \frac{2}{E} \cdot \frac{|k_i|}{|k_0|} \cdot \frac{1}{|\mathbf{K}|^2} \cdot \frac{df(\mathbf{K})}{dE}. \quad (2.3.37)$$

As expressões anteriores para os processos de ionização só devem ser consideradas para o caso contínuo, não sendo possível a comparação com os processos de excitação abaixo do limiar de ionização sem o conhecimento da resolução em energia do experimento em questão, segundo Fano e Cooper [33]. As respectivas seções de choque diferenciais podem ser obtidas através de:

$$\frac{d\sigma_n(E)}{dE} = \frac{\pi}{c^2} \cdot \frac{df(0)}{dE}, \quad (2.3.38)$$

$$\frac{d\sigma_{el}}{d\Omega} = \frac{2}{E} \cdot \left| \frac{\mathbf{k}_i}{\mathbf{k}_0} \right| \cdot \frac{1}{|\mathbf{K}|^2} \cdot \frac{df(\mathbf{K})}{dE}. \quad (2.3.39)$$

Quando fótons ou elétrons interagem com um átomo ou com uma molécula, estes podem levar o alvo a diferentes tipos de estados de excitação, ionização ou, para o caso de moléculas, dissociação, dependendo da energia incidente. Se a energia incidente é maior que o limiar de ionização o resultado das interações é uma combinação de todos os processos possíveis no alvo. Deste modo, para descrever estes processos faz-se a soma sobre todas as contribuições que envolvem processos de ionização e aquelas relacionados às excitações de estados de moléculas neutras, da seguinte forma:

$$\frac{df(0)}{dE} = \sum_i \frac{df^i(0)}{dE} + \sum_n \frac{df^n(0)}{dE}. \quad (2.3.40)$$

Nota-se que o primeiro termo do lado direito da equação anterior representa os processos de ionização e o seguinte é aquele dos processos de excitação.

A força de oscilador generalizada, definida pela Equação 2.3.28 tem, dentre suas propriedades, uma particularmente interessante, que está relacionada à soma sobre todos os estados excitados, entre o estado fundamental 0 e um estado excitado qualquer n , quando ocorre uma transição do estado $0 \rightarrow n$. Neste caso, segundo Inokuti [32], a respectiva soma se torna:

$$\sum_0^I f(K) + \int_I^\infty \frac{f(K)}{dE} dE = Z, \quad (2.3.41)$$

onde Z é o número total de elétrons no sistema atômico ou molecular considerado.

Na Equação 2.3.41, o primeiro termo do lado esquerdo entende-se como a soma das forças de osciladores generalizadas sobre todos os estados discretos do estado 0 até o primeiro estado excitado abaixo do potencial de ionização, I . Este termo representa as intensidades das ressonâncias discretas abaixo do potencial de ionização, como é o caso das bandas de absorção. Já o segundo termo da equação representa as transições do primeiro estado excitado acima do potencial de ionização até o contínuo, $n = \infty$.

A relação de soma anterior é análoga à regra de soma para a força de oscilador ótico de transições discretas e contínuas. A regra de soma apresentada na Equação 2.3.41 é a generalização da *regra de soma de Thomas – Reiche – Kuhn* no limite de $K \rightarrow 0$ [32].

Uma constatação interessante advém da regra de soma apresentada na equação (2.3.41). Esta regra assegura que a soma da força de oscilador ótico de todas as transições para todos estados é igual ao número de elétrons Z que constituem o átomo ou a molécula. Esta relação é de grande valia para os cálculos das forças de oscilador generalizadas, uma vez que a condição de que a soma apresentada na Equação 2.3.41 é igual apenas à quantidade de elétrons Z presentes na molécula, faz com esta condição seja um ótimo critério para a convergência de simulações, a fim de se encontrar forças de oscilador generalizadas.

No limite para processos onde a transferência de momento é pequena $K \rightarrow 0$, o termo exponencial $e^{iK \cdot r_x}$ da Equação 2.3.27 pode ser expandido em potências de K , como em Lassette *et al.* [36], e a força de oscilador generalizada toma a seguinte forma:

$$f(K) = \sum_{v=0}^{\infty} b_v |K a_0|^{2v}. \quad (2.3.42)$$

Os primeiros termos desta série fornecem uma boa representação da força de oscilador generalizada para o limite de baixa transferência de momento. Em seu trabalho Lassette [36], analisou as singularidades da força de oscilador $f(K)$ para valores complexos de q , no caso de excitação de estados ligados. Nestes estudos, Lassette [36] encontrou que, para valores finitos de q , $f(K)$ tem singularidades apenas para $K a_0 = \pm i\alpha$, com $\alpha = \alpha_i + \alpha_f$. Neste contexto, os termos α_i e α_f representam os valores da função α no interior e exterior de uma esfera que representa átomo ou molécula, e os sub-índices i e f , entendem-se como os estados inicial e final do elétron envolvido na transição. Estes valores são definidos por:

$$\alpha_i = \left(-\frac{E_i}{R}\right)^{1/2} = \left(\frac{I}{R}\right)^{1/2}, \quad (2.3.43)$$

$$\alpha_f = \left(-\frac{E_f}{R}\right)^{1/2} = \left[\frac{(I-E)}{R}\right]^{1/2}. \quad (2.3.44)$$

Nas equações anteriores I é a energia de ionização, E é a energia de excitação, R é a energia de Rydberg e os termos E_i e E_f são as energias inicial e final do elétron, respectivamente, em transições de estados ligados. E_i e E_f são negativos e α , α_i e α_f são reais e positivos.

Observa-se que, para a resolução das equações anteriores, deve-se assumir que no processo de excitação o orbital inicial e final do elétron seja conhecido e que os elétrons em diferentes camadas de um átomo ou molécula sejam distinguíveis.

A partir das premissas anteriores e do estudo das propriedades da força de oscilador generalizada $f(K)$ para excitações permitidas por dipolo, realizadas por Rau *et al.* [37] e Lassette [36], Vriens [38], foi proposta uma expressão analítica na forma de série de potências para $f(K)$:

$$f(x) = \frac{1}{(1+x)^6} \left[\sum_{m=0}^{\infty} \frac{c_m x^m}{(1+x)^m} \right], \quad (2.3.45)$$

onde K foi parametrizado por $x = |K|^2 / \alpha^2$. A série de potências de Lassette, equação anterior, converge para todos os valores fisicamente possíveis de K e pode ser utilizada para o cálculo da seção de choque de excitação através da Equação 2.3.28.

2.4 Estados de Rydberg

A excitação de estados eletrônicos de moléculas estudadas em espectroscopia é atingida quando há a transferência de um elétron de um orbital ocupado para um orbital desocupado. Assim, existem dois tipos de transições: as transições de intervalência ou sub-Rydberg e transições de Rydberg.

Em transições de intervalência, o elétron é estimulado para um orbital molecular construído a partir de dois orbitais atômicos com o mesmo número quântico principal, como os que compõem a camada de valência. Os estados excitados produzidos são os estados mais baixos da molécula e são classificados como bandas de emissão e absorção dentro do espectro visível e ultravioleta. As características das bandas de absorção, às vezes, podem mostrar que

o orbital da molécula é externo, mas, deduções sobre o diagrama orbital molecular são difíceis de fazer, pois dois orbitais de energia desconhecida estão envolvidos na transição.

Já em transições de Rydberg, o estado excitado possui um elétron dentro de um orbital com um número quântico principal maior. Assim, estados de Rydberg eletronicamente excitados são estados com energias que seguem a fórmula de Rydberg [39] Equação 2.4.1, de modo que eles convergem a um estado iônico com uma energia de ionização elevada.

Apesar de a fórmula de Rydberg ter sido desenvolvida para descrever níveis de energia atômicos, ela pode ser usada para descrever os níveis de energia de muitos outros sistemas. De um modo geral, um elétron excitado a um número quântico principal suficientemente alto – sistema de caroço iônico – terá o caráter geral de um sistema do átomo de hidrogênio e os níveis de energia seguirão aproximadamente a fórmula de Rydberg.

Estados de Rydberg possuem energias que convergem para a energia do íon. A energia do limiar de ionização é a energia exigida para liberar completamente um elétron do caroço iônico de um átomo ou molécula. Do ponto de vista clássico, tais estados correspondem a colocar um elétron em uma órbita, cujas dimensões sejam muito maiores se comparadas ao tamanho do núcleo do íon precedente. Entre as propriedades destes estados está a extrema sensibilidade às influências externas tais como campos e colisões.

As energias para os estados de Rydberg podem se expressadas pela equação,

$$E = I - \frac{R}{(n - \delta)^2}, \quad (2.4.1)$$

onde I é o potencial de ionização para o qual a série converge, R é a constante de Rydberg, n é o número quântico principal, e δ é chamado de defeito quântico, que é a medida da probabilidade de penetração de um elétron de Rydberg dentro do caroço, tal que o número quântico efetivo ($n - \delta$) leve em conta o campo efetivo que o elétron de Rydberg experimenta.

Para átomos e moléculas da segunda camada de valência, tem-se que, para:

ns: Penetra o núcleo a uma extensão grande $\delta \approx 1$

np: Penetra a uma extensão moderada $\delta \approx 0,6$

nd: Mal penetra o núcleo; $\delta \approx 0$

Séries de Rydberg descrevem os níveis de energia associados com a remoção parcial de um elétron do caroço. Cada série de Rydberg converge para uma energia limiar de ionização

associada a uma configuração de caroço iônico particular. Estes níveis de energia de Rydberg são quantizados e podem ser associados com o quadro atômico de Bohr quase clássico. Como o elétron é promovido a níveis de energia mais altos, a excursão espacial do elétron do caroço iônico aumenta e o sistema se parece mais com o esquema quase clássico de Bohr.

2.5 Simetria Molecular

Levando em conta a aproximação de Born-Oppenheimer, em que o núcleo da molécula é considerado fixo, enquanto a função de onda é resolvida para um estado eletrônico, o estudo das funções de ondas moleculares pode ser simplificado, utilizando-se a informação a respeito da simetria da molécula em relação aos seus núcleos.

2.5.1 Elementos de simetria e operações

Uma operação de simetria representa uma mudança na molécula, de tal forma que, após a realização desta operação, não se possa observar nenhuma diferença com seu posicionamento inicial. Por sua vez, um elemento de simetria é um elemento geométrico, pelo qual a operação é realizada.

Existem cinco tipos de operações de simetria:

1 – Identidade - E

Operação na qual a molécula fica inalterada.

2 – rotações de n-Fold - C_n

Rotação por $360^\circ/n$ (n inteiro).

3 – Reflexão - σ

Se a reflexão da molécula fornece o estado inicial – σ .

Se o plano contém o princípio de rotação de eixo – σ_v (plano vertical).

Se o plano é perpendicular ao princípio de rotação do eixo- σ_h (plano horizontal).

Se o plano é paralelo ao princípio de rotação do eixo, mas forma uma bissetriz entre ângulo entre os dois eixos - σ_d (plano diagonal).

4 - Inversão - i

Rotação da molécula em torno de uma linha que passa pelo centro de simetria da molécula.

5 - Rotações de n-Fold Impróprias - S_n

É uma rotação n-Fold seguida por uma reflexão perpendicular do eixo de rotação.

As operações de simetria têm grande importância na mecânica quântica por classificar os estados de uma molécula. Ademais, os operadores associados a estas operações podem comutar com a Hamiltoniana do sistema, fazendo com que a análise dos estados de uma molécula seja simplificada, adiantando-se repetições de estados via operações de simetria.

2.6 Colisões de elétrons com moléculas polares

Nesta seção, estudar-se-á as colisões entre elétrons e moléculas polares.

Para calcular a seção de choque de uma molécula, é necessário conhecer o potencial de interação entre o elétron e a molécula em estudo. Neste contexto, pode-se dividir as interações em três tipos: **(i)** interação direta; **(ii)** interação de polarização e **(iii)** interação de troca de elétron.

A primeira destes três tipos de interação é uma interação eletrostática entre o elétron e uma molécula não deformada. Este potencial pode ser expresso por,

$$V_{st}(r) = -e \int dr' \frac{\rho(r')}{|r - r'|}, \quad (2.6.1)$$

onde r indica a posição do elétron incidente e $\rho(r')$ é a densidade de carga da molécula na posição r' .

Para o caso de uma molécula polar, o potencial da equação anterior toma a forma de um potencial separado em dois termos, um para a molécula não deformada e outro para a interação do elétron com o dipolo formado pela molécula,

$$V_{st}(r) = -e \int dr' \left[\frac{\rho(r')}{|r-r'|} - \frac{eD}{r^2} \cos \chi \right], \quad (2.6.2)$$

no qual, χ é o ângulo entre r e a direção do momento de dipolo D .

O segundo termo da equação anterior é derivado a partir da interação entre o elétron e o momento de dipolo a grandes distâncias, ou seja, quando $r \rightarrow \infty$. A aproximação anterior é chamada de dipolo pontual e ela traz consigo uma singularidade quando $r = 0$. Para resolver esse problema, é utilizada uma função multiplicativa

$$V(r) = -\frac{eD}{r^2} \cos \chi f_e(r), \quad (2.6.3)$$

onde a função

$$f_e(r) = 1 - \exp \left[-\left(\frac{r}{r_c} \right)^6 \right]. \quad (2.6.4)$$

A interação de polarização é induzida pela deformação da nuvem eletrônica da molécula pela aproximação elétron incidente.

Quando o elétron tem energia suficientemente pequena, (poucos elétron-Volts de energia) uma aproximação adiabática pode ser realizada para se calcular a força de polarização. Nessa aproximação, o potencial de polarização tem a seguinte forma assintótica

$$V(r \rightarrow \infty) \sim -\frac{1}{2} \sum_{ij} \alpha_{ij} r_i r_j \frac{e}{r^6}, \quad (2.6.5)$$

onde α_{ij} é a componente (i,j) do tensor polarizabilidade da molécula.

Com efeito, saber a verdadeira forma do potencial de polarização é bem difícil e, usualmente, utiliza-se a Equação 2.6.5 conjuntamente com uma função de corte, da forma da Equação 2.6.4.

Do ponto de vista da mecânica quântica, pode-se considerar a molécula como um rotor rígido e a Hamiltoniana do sistema fica da seguinte forma:

$$H = H_R - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_r^2 + V(r, s). \quad (2.6.6)$$

Nesse sentido, o vetor s denota a direção do rotor e H_R descreve a rotação molecular e deve satisfazer

$$H_R Y_{jm_j}(s) = E_j Y_{jm_j}(s), \quad (2.6.7)$$

onde, Y_{jm_j} são as funções harmônicas esféricas e E_j são as auto-energias dadas por

$$E_j = B_0 j(j + 1), \quad (2.6.8)$$

com B_0 a constante rotacional da molécula.

Assim, a função de onda total se torna

$$\Psi(l_0, j_0) = \sum_{ijJM} r^{-1} f_{ij}^{JM}(l_0 j_0, r) y_{ij}^{JM}(s) \quad (2.6.9)$$

Caso se utilize as funções de onda acopladas, tem-se que

$$y_{ij}^{JM}(r, s) = \sum_{m_l m_j} \langle l j m_l m_j | J M \rangle Y_{l m_l}(s) Y_{j m_j}(s), \quad (2.6.10)$$

onde $\langle l j m_l m_j | J M \rangle$ são os coeficientes de Clebsch-Gordon.

A energia total é derivada a partir de

$$H\Psi = E_{tot}\Psi. \quad (2.6.11)$$

A equação para a função radial f é derivada a partir da relação a seguir expressa:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + k_j^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] f_{lj}^{JM}(l_0 j_0, r) = 2 \sum_{l'j'} \langle lj|V|l'j' \rangle^J f_{l'j'}^{JM}(l_0 j_0, r), \quad (2.6.12)$$

onde

$$k_j^2 = \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right) (E_e + E_{j_0} - E_j) \quad (2.6.13)$$

e

$$\langle lj|V|l'j' \rangle^J = \left(\frac{m_e}{\hbar^2} \right) \iint dr ds y_{lj}^{JM}(r, s) V y_{l'j'}^{JM}(r, s), \quad (2.6.14)$$

E_e é a energia inicial do elétron espalhado.

Devido a conservação de (J, M) , a Equação 2.6.12 não pode ser resolvida separadamente para cada valor de (J, M) . Como o rotor tem simetria axial, a matriz de elementos 2.6.14 não depende de M .

Nesses termos, resolvendo-se as equações diferenciais acopladas sobre estas condições, obtém-se a matriz $S^J(lj; l_0 j_0)$, conforme demonstrado a seguir:

$$f_{lj}^{JM}(l_0 j_0, 0) = 0, \quad (2.6.15)$$

$$f_{lj}^{JM}(l_0 j_0, r)(r \rightarrow \infty) \sim \delta_{ll_0} \delta_{jj_0} \exp \left[-i \left(k_j r - \frac{1}{2} \pi l \right) \right] + \left(\frac{k}{k_j} \right)^{\frac{1}{2}} S^J(lj; l_0 j_0) \exp \left[i \left(k_j r - \frac{1}{2} \pi l \right) \right]. \quad (2.6.16)$$

A seção de choque para uma transição de j_0 para j pode ser calculada por

$$Q_{j_0 j} = \frac{\pi}{k^2} (2j_0 + 1)^{-1} \sum_{J=0}^{\infty} \sum_{l=|J-j_0|}^{J+1} \sum_{l_0=|J-j_0|}^{J+j_0} (2J+1) |\delta_{ll_0} \delta_{jj_0} S^J(lj; l_0 j_0)|^2. \quad (2.6.17)$$

A seção de choque diferencial também pode ser calculada através da matriz S .

Nota-se que, no desenvolvimento da seção de choque, a reação de troca de elétrons foi negligenciada. Porém, para se ter uma melhor formulação desta, pode-se acrescentar um potencial local efetivo ao termo de potencial V na Hamiltoniana.

Para resolver a Equação 2.6.12, aplica-se a aproximação de Born e obtém-se

$$S_{Born}^J(lj; l_0j_0) = \delta_{ll_0} \delta_{jj_0} - 4i(kk_j)^{\frac{1}{2}} \int dr r^2 j_l(k_l r) j_{l_0}(kr) \langle lj | V | l_0 j_0 \rangle^J. \quad (2.6.18)$$

De modo alternativo, pode-se começar por resolver a fórmula geral de Born para a seção de choque diferencial

$$q_{\alpha\beta, Born}(\theta) = \frac{m_e^2}{4\pi^2 \hbar^4} \frac{k_\beta}{k_\alpha} \left| \int dr e^{iK \cdot r} \langle \beta | V | \alpha \rangle \right|^2, \quad (2.6.18)$$

onde k_α e k_β são os vetores de onda antes e depois da colisão, $K = k_\alpha - k_\beta$.

Quando o modelo de dipolo pontual é adotado, a seção de choque se torna

$$q_{j_0j, Born, DP}(\theta) = \frac{4}{3} \left(\frac{m_e e D}{\hbar^2} \right)^2 \frac{k_j}{k} \frac{j_{>}}{2j_0 + 1} \frac{1}{K^2} \delta_{j, j_0 \pm 1}, \quad (2.6.19)$$

com $K^2 = k^2 + k_j^2 - 2k k_j \cos \theta$ e $j_{>} = (j, j_0)$.

Com o uso da equação anterior, a seção de choque se torna

$$Q_{j_0j, Born, DP} = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{m_e e D}{\hbar^2} \right)^2 \frac{j_{>}}{2j_0 + 1} \frac{1}{k^2} \ln \left| \frac{k + k_j}{k - k_j} \right|, \quad (2.6.20)$$

e a seção de choque de transferência de momento fica do seguinte modo:

$$Q_{j_0j, Born, DP}^m = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{m_e e D}{\hbar^2} \right)^2 \frac{j_{>}}{2j_0 + 1} \frac{1}{k^2} \left[1 - \frac{(k - k_j)^2}{2kk_j} \ln \left| \frac{k + k_j}{k - k_j} \right| \right]. \quad (2.6.21)$$

Se a energia de incidência do elétron é pequena ou o elétron passa distante do alvo, a orientação molecular pode ser assumida fixa durante o processo de orientação, ocorrendo a chamada aproximação adiabática. A amplitude de espalhamento para a transição $j_0 m_{j_0} \rightarrow j m_j$ é

$$f_{j_0 m_{j_0} \rightarrow j m_j}(\theta) = \int ds Y_{j m_j}^*(s) f_s Y_{j_0 m_{j_0}}(s), \quad (2.6.22)$$

em que o termo f_s é a amplitude de espalhamento elástico de um elétron de uma molécula considerada fixa. É importante ressaltar que esta amplitude depende do ângulo de espalhamento através da transferência de momento $\hbar K$, no qual, K é dado por

$$K^2 = 2k^2(1 - \cos \theta). \quad (2.6.23)$$

Com isso, a aproximação de núcleos fixos simplifica o problema ao cálculo da amplitude de espalhamento elástico f_s .

Nota-se que, nos cálculos das seções de choque diferenciais, utilizando a função f_s , surge um problema relacionado à divergência da seção de choque para $\theta \rightarrow 0$. Este comportamento pode ser analisado decompondo-se f_s em contribuições de ondas parciais:

$$f_s = \sum_{l=0}^{\infty} f_s^l. \quad (2.6.24)$$

Para valores grandes de l ($l > L$), a aproximação de Born para dipolo pontual leva a um resultado mais acurado. Então,

$$f_s = \sum_{l=0}^{\infty} f_s^l + \sum_{l=L+1}^{\infty} f_s^l(\text{Born}, DP) = f_s(\text{Born}, DP) + \sum_{l=0}^{\infty} [f_s^l - f_s^l(\text{Born}, DP)]. \quad (2.6.25)$$

A amplitude de espalhamento para a aproximação de dipolo fixo é calculada na primeira aproximação de Born por:

$$f_s(\text{Born}, DP) = 2i \frac{m_e D}{\hbar^2} \frac{1}{K} \cos \gamma, \quad (2.6.26)$$

onde γ denota o ângulo entre o vetor de onda \bar{K} e o momento de dipolo D .

Quando $\theta \rightarrow 0$, a magnitude de K , dada pela Equação 2.6.23, também vai a zero e $f_s(\text{Born}, DP)$ diverge. Por causa dessa divergência da seção de choque diferencial em $\theta = 0$, a seção de choque integral se torna infinita. No entanto, a seção de choque de transferência de momento não diverge, o que não acontece para um processo inelástico, pois $K^2 = k^2 + k_j^2 - 2 k k_j \cos \theta$.

A maneira mais simples de se avaliar f_s é o método de Born, utilizando a Equação 2.6.16 na Equação 2.6.22,

$$q_{j_0 j, \text{Born}, DP} = \frac{4}{3} \left(\frac{m_e e D}{\hbar^2} \right)^2 \frac{j_>}{2j_0 + 1} \frac{1}{K^2} \delta_{j, j_0 \pm 1}. \quad (2.6.27)$$

Assim, a seção de choque se torna:

$$Q_{j_0 j, \text{Born}, DP} = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{m_e e D}{\hbar^2} \right)^2 \frac{1}{k^2}. \quad (2.6.28)$$

O uso da aproximação de Dipolo Pontual conjuntamente ao método de Born de primeira ordem, na forma 2.6.19, 2.6.20, 2.6.21 e 2.6.22, fornece bons resultados, pois, considera-se a interação de longa distância do momento de dipolo uma grande contribuição de ondas parciais de ordens superiores ($l \gg 1$) e, nesse sentido, a aproximação de Born fornece um bom tratamento.

2.7 Cálculos IAM-SCAR para Seções de Choque Diferenciais Elásticas

O ponto inicial destes cálculos baseia-se nos átomos individuais que constituem a molécula em estudo. Este é o chamado Modelo de Átomo Independente (*Independent Atom Model* - IAM).

Em tal modelo, é assumido que a molécula pode ser tratada como sendo formada por átomos individuais em suas posições correspondentes. Este método tem sua vantagem pelo fato de se poder obter informações de moléculas através dos dados disponíveis para os seus átomos individuais.

Para calcular as interações entre os elétrons incidentes e os átomos individuais é utilizado um potencial ótico *ab-initio* da forma

$$V(r)_{\text{ótico}} = V_{\text{est}}(r) + V_{\text{tr}}(r) + V_p(r) + iV_a(r). \quad (2.7.1)$$

O potencial $V_{\text{est}}(r)$ representa o potencial estático dos cálculos Hartree-Fock, que, por sua vez, representa a distribuição atômica das cargas no átomo [40]. Já o termo $V_{\text{tr}}(r)$ representa a interação de troca de Riley e Thuhlar [41], dependente da energia incidente E_0 , que leva em conta a indistinguibilidade dos elétrons incidentes dos elétrons do alvo.

$V_p(r)$ é o potencial de polarização para as interações de longas distâncias, que depende da polarizabilidade da molécula, descrito em Zhang *et al.*[42],

$$V_p(r) = \frac{\alpha}{2(r^2 + r_{co}^2)^2}, \quad (2.7.2)$$

onde α é a polarizabilidade da molécula e r_{co} pode ser determinado fazendo $V_p(0) = \frac{\alpha}{2r_{co}^4}$ e igualando ao potencial de correlação de gás de elétrons livres de Perdew e Zunger [43].

O termo de potencial de absorção imaginário de Staszewska *et al.* [44], é representado por

$$V_a(r, E_0) = -\frac{1}{2}\rho(r) u \sigma(r, E_0), \quad (2.7.3)$$

este potencial está relacionado ao elétron de energia incidente E_0 , atravessando uma densidade de carga $\rho(r)$, espalhado pelo potencial $V(r)$, a uma velocidade residual de $u(r, E_0) = \sqrt{2(E_0 - V(r))}$ e seção de choque $\sigma(r, E_0)$.

Devido ao último termo da Equação 2.7.1, o modelo de potencial ótico fornece desvios de fase complexos que são, então, empregados no intuito de se calcular as seções de choque diferenciais e integrais para os espalhamentos elásticos e inelásticos.

O método IAM tem a capacidade de descrever as interações entre elétrons e moléculas para médias e altas energias de incidência de elétrons. No entanto, para baixas energias e/ou grandes moléculas, tal método deixa de ter uma boa conformidade com os dados experimentais.

Esta peculiaridade ocorre pelo fato de que, para baixas energias de incidência, as seções de choque são da ordem de grandeza das ligações químicas entre os átomos de uma molécula, fazendo com que o elétron incidente possa interagir com mais de um átomo por vez.

Observa-se, ainda, que o método IAM tem uma grande limitação para energias de incidência $E_0 \geq 100 \text{ eV}$. Isso ocorre pelo fato de que, quando os elétrons incidentes têm energias maiores que este valor, eles não veem a estrutura eletrônica da molécula, mas apenas uma soma dos átomos individuais. No intuito de reduzir tal efeito, utiliza-se, conjuntamente, o método de Regra de Aditividade com Correção de Projeção (*Screen Corrected Additivity Rule* - SCAR), que considera a geometria da molécula em questão, suas posições atômicas e distâncias de ligação, introduzindo coeficientes de blindagem. Esta correção faz com o método IAM tenha uma melhor coerência para energias menores que 100 eV, próximas a 20 eV, como em Palihawadana *et al.* [45], para a molécula 1,4 dixano, e Kato *et al.* [40], para GeF₄.

Através da Equação 2.7.1 são obtidas as equações de espalhamento radiais, de onde se obtém os desvios de fase das funções de onda parciais complexas δ_l . Em posse dos desvios de fase e utilizando-se do teorema ótico [39], são gerados as amplitudes de espalhamento atômicas $f_l(\theta)$, que tem a forma

$$f(\theta) = \frac{1}{2ki} \sum_{l=0}^{l_{\max}} (2l+1)(e^{2i\delta_l} + 1)P_l(\cos\theta), \quad (2.7.4)$$

com P_l sendo os polinômios de Legendre.

As seções de choque diferenciais elásticas dos átomos podem ser obtidas através de

$$\frac{d\sigma_{elast}}{d\Omega} = |f(\theta)|^2. \quad (2.7.5)$$

Para se encontrar as seções de choque das moléculas, utilizar-se-á a fórmula da dispersão por multi-centros. Por meio dela, pode-se encontrar a amplitude de espalhamento molecular, dada por

$$F(\theta) = \sum_{\text{átomos}} f_i(\theta) e^{iq \cdot r_i}, \quad (2.7.6)$$

onde $q = K_{out} - K_{in}$ é a transferência de momento.

Aplicando o teorema ótico, obtém-se a seção de choque da molécula através das seções de choque dos átomos pela regra de aditividade (*Additivity Rule - AR*),

$$\sigma_{tot}^{mol} = \frac{4\pi}{k} \sum_{\text{átomos}} \text{Im} f_i(\theta = 0) = \sum_{\text{átomos}} \sigma^{átomo}, \quad (2.7.7)$$

e a seção de choque elástica através de:

$$\sigma_{elast}^{mol} = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{l_{\text{máx}}} (2l + 1) \text{sen}^2 \delta_l. \quad (2.7.8)$$

Após calcular a média das seções de choque diferenciais sobre todas as orientações moleculares [46], obtém-se

$$\frac{d\sigma^{molecula}}{d\Omega} = \sum_{i,j} f_i(\theta) f_i^*(\theta) \frac{\text{sen}(qr_{ij})}{qr_{ij}}, \quad (2.7.9)$$

onde $q = 2k \text{sen}(\theta/2)$, r_{ij} é a distância entre o átomo i e j .

É importante destacar que, nas expressões anteriores 2.7.6 – 9, não foi levada em consideração a interação do elétron com mais de um átomo por vez. Esse procedimento faz com que as intersecções das seções de choque de dois átomos adjacentes sejam contadas duas vezes, o que eleva a seção de choque calculada para baixas energias.

Com o intuito de corrigir tal problema para baixas energias, introduz-se o método SCAR através da AR modificada, que toma a forma:

$$\sigma^{molecula} = \sum_i s_i \sigma_i . \quad (2.7.10)$$

O coeficiente s_i é o chamado coeficiente de projeção, que leva em conta as interseções das seções de choque dos átomos de uma molécula de acordo com a energia de incidência do elétron [47]. Esse coeficiente pode ser obtido como uma soma de k-termos, cada qual relacionado aos N-átomos, calculados da forma

$$s_i = 1 - \frac{e_i^{(2)}}{2!} + \frac{e_i^{(3)}}{3!} - \frac{e_i^{(4)}}{4!} + \dots \pm \frac{e_i^{(N)}}{N!} , \quad (2.7.11)$$

$$e_i^{(1)} = 1 \quad (2.7.12)$$

$$e_i^{(k)} \cong \frac{N - k + 1}{N - 1} \sum_{j(\neq i)} \frac{\sigma_j e_i^{(k-1)}}{\alpha_{ij}} , \quad \text{com } k = 2, \dots, N \quad (2.7.13)$$

$$\alpha_{ij} = \max(4\pi r_{ij}^2, \sigma_i, \sigma_j) . \quad (2.7.14)$$

Ressalte-se que, na última das equações anteriores, r_{ij} é a distância entre os átomos i e j .

O cálculo das seções de choque, utilizando a Equação 2.7.5 conjuntamente com as Equações 2.7.11-14, é o chamado método SCAR. Registre-se, por oportuno, que, nesse tratamento das moléculas, não é necessário saber a simetria destas, posto que as informações necessárias são as seções de choque dos átomos individualmente e suas posições relativas.

Com a finalidade de tratar o caso das seções de choque puramente elásticas da molécula, os procedimentos anteriores podem ser aplicados e a seção de choque elástica total toma forma similar da Equação 2.7.10

$$\sigma^{elástica} = \sum_i s_i \sigma_i^{elástica} . \quad (2.7.15)$$

Calcular as seções de choque diferenciais elásticas requer algumas considerações adicionais. Nesse sentido, quando um elétron interage com um átomo individual da molécula, a amplitude de onda para esta interação é reduzida por um fator $\sqrt{s_i}$ e, novamente, por um fator

$\sqrt{s_i}$, pela interação com o resto da molécula. Isto leva a uma seção de choque diferencial elástica formada por dois termos,

$$\frac{d\sigma^{elástica}}{d\Omega} = \frac{d\sigma_{direta}^{elástica}}{d\Omega} + \frac{d\sigma_{redispersa}^{elástica}}{d\Omega}, \quad (2.7.16)$$

em que, um termo é pela interação direta com o átomo individual e o outro pela interação com o resto da molécula.

A seção de choque total elástica, fica, então,

$$\sigma^{elástica} = \sigma_{direta}^{elástica} + \sigma_{redispersa}^{elástica} \quad (2.7.17)$$

Nota-se que o primeiro termo das duas últimas equações pode ser obtido utilizando-se da Equação 2.7.9, porém, com $f_i(\theta)$ multiplicado pelo coeficiente de projeção

$$\frac{d\sigma_{direta}^{elástica}}{d\Omega} = \sum_{i,j} s_i s_j f_i(\theta) f_j^*(\theta) \frac{\text{sen}(qr_{ij})}{qr_{ij}}, \quad (2.7.18)$$

$$\sigma_{direta}^{elástica} = \sum_i s_i^2 \sigma_i^{elástica}. \quad (2.7.19)$$

Já o segundo termo da Equação 2.7.17 pode ser obtido através das Equações 2.7.15 e 17

$$\sigma_{redispersa}^{elástica} = \sum_i s_i \sigma_i^{elástica} - \sum_i s_i^2 \sigma_i^{elástica} = \sum_i s_i (1 - s_i) \sigma_i^{elástica}. \quad (2.7.20)$$

Como o tratamento da distribuição angular do termo de redispersão da seção de choque diferencial pode ser muito complexo, fazem-se necessárias algumas aproximações.

Os elétrons dispersos por múltiplas vezes perdem seu caráter direcional, obtendo uma distribuição angular isotrópica e

$$\left. \frac{d\sigma_{redispersa}^{elástica}}{d\Omega} \right|_{iso} = \frac{\sigma_{redispersa}^{elástica}}{4\pi}. \quad (2.7.21)$$

Para o caso de espalhamento altamente direcional, assume-se que tanto o termo de interação direta, quanto aquele de redispersão têm a mesma distribuição angular, resultando em

$$\left. \frac{d\sigma_{redispersa}^{elástica}}{d\Omega} \right|_{mesma} = \left[\frac{\sigma_{redispersa}^{elástica}}{\sigma_{direto}^{elástica}} \right] \frac{d\sigma_{direta}^{elástica}}{d\Omega}. \quad (2.7.22)$$

Como as duas aproximações anteriores são casos extremos, espera-se que o comportamento da seção de choque diferencial de redispersão seja uma combinação destes, ou seja,

$$\frac{d\sigma_{redispersa}^{elástica}}{d\Omega} = X_{iso} \left. \frac{d\sigma_{redispersa}^{elástica}}{d\Omega} \right|_{iso} + X_{mesma} \left. \frac{d\sigma_{redispersa}^{elástica}}{d\Omega} \right|_{mesma}, \quad (2.7.23)$$

o que leva a

$$\frac{d\sigma_{direta}^{elástica}}{d\Omega} \cong X_{iso} \frac{\sigma_{redispersa}^{elástica}}{4\pi} + \left[1 + X_{mesma} \frac{\sigma_{redispersa}^{elástica}}{\sigma_{direto}^{elástica}} \right] \frac{d\sigma_{direta}^{elástica}}{d\Omega}. \quad (2.7.24)$$

Considerando que os elétrons com múltiplas dispersões são espalhados a ângulos maiores que 90° , o fator X_{mesma} pode ser aproximado pela relação a seguir

$$X_{mesma} \approx \frac{\int_0^{45^\circ} \frac{d\sigma_{direta}^{elástica}}{d\Omega} \text{sen}\theta d\theta}{\int_0^{90^\circ} \frac{d\sigma_{direta}^{elástica}}{d\Omega} \text{sen}\theta d\theta} e, \quad (2.7.25)$$

$$X_{iso} = 1 - X_{mesma}.$$

Estes tratamentos mostram uma boa correlação com os dados experimentais para moléculas interagindo com elétrons de energia de incidência de 10 eV a 10000 eV [46][48].

Com efeito, o método IAM-SCAR não considera estados de excitação eletrônico e vibracional. Em vista disso, seções de choque diferenciais de excitações rotacionais para dipolos elétricos livres são calculadas via primeira aproximação de Born, como em Jain *et al.* [49].

$$\sigma^{rotacional} = \frac{8\pi}{3k^2} D^2 \frac{J'}{2J+1} \ln \left(\frac{k+k'}{|k-k'|} \right). \quad (2.7.26)$$

Essas seções de choque rotacionais são, então, incorporadas aos cálculos IAM-SCAR, simplesmente por meio da inclusão das seções de choque como canais de reação independentes.

Como, de fato, não é possível obter experimentalmente seções de choque puramente elásticas, os cálculos realizados para as seções de choque de excitações rotacionais são somados aos cálculos das seções de choque diferenciais elásticas calculadas pelo método IAM-SCAR, de maneira a se fazer uma melhor comparação entre os dados teóricos e experimentais.

Esses procedimentos são, ainda, de grande valia, pois, como foi visto na seção 2.2, é possível obter seções de choque diferenciais inelásticas a partir das seções de choque diferenciais elásticas. Ademais, na falta de dados experimentais de seções de choque diferenciais elásticas, é possível substituí-las pelas seções de choque diferenciais elásticas teóricas anteriores [50], .

2.8 Encontro Binário de Dipolo para Ionização por Impacto de Elétrons

As colisões de elétrons com átomos e moléculas podem ser classificadas em dois tipos: colisões de longo alcance, que englobam parâmetros de impacto de grandes magnitudes, e colisões de curto alcance, aquelas nos quais os parâmetros são de baixas magnitudes e baixas energias. Colisões de curto alcance são predominantemente dominadas por interações dos elétrons incidentes com os momento de dipolo dos átomos ou moléculas alvos [51].

Do ponto de vista das colisões dos elétrons livres com uma partícula com carga Ze , a seção de choque pode ser descrita pela seção de choque de Rutherford:

$$\frac{d\sigma(W, T)}{dW} = \frac{4\pi a_0^2 Z^2 R^2}{T} \frac{1}{W^2}, \quad (2.8.1)$$

na qual, W é a energia cinética dos elétrons ejetados, a_0 é o raio de Bohr, R a energia de Rydberg e $T=mv^2/2$ é a energia cinética reduzida, definida em termos da velocidade relativa v e da massa m do elétron.

Com o intuito de acrescentar as interações de troca, Mott generalizou a seção de choque de Rutherford, Equação 2.8.1, obtendo [52]:

$$\frac{d\sigma(W, T)}{dW} = \frac{4\pi a_0^2 R^2}{T} \left[\frac{1}{W^2} - \frac{1}{W(T - W)} + \frac{1}{(T - W)^2} \right]. \quad (2.8.2)$$

A seção de choque de Mott representa a distribuição em energia do elétron ejetado. O primeiro termo da Equação 2.8.2 é termo da colisão direta da interação, o terceiro termo é o termo de interação de troca e, por fim, o segundo representa a interferência entre os termos de interação direta e de troca. As duas equações anteriores, 2.8.1 e 2.8.2, seção de choque de Rutherford e Mott, respectivamente, divergem para valores de energia dos elétrons ejetados W quando este tende a 0, ou quando W se aproxima de T . Estas inconsistências podem ser superadas trocando W pela energia de transferência

$$E = W + B, \quad (2.8.3)$$

com B sendo a energia de ligação dos elétrons ejetados.

A seção de choque de Mott pode ser estendida para descrever a ionização de elétrons ligados, por meio da inserção da distribuição de velocidades dos elétrons do alvo, representando assim, o movimento dos orbitais. Esta inserção se dá por meio de um termo extra na seção de choque de Mott e do acréscimo de um termo de energia cinética média U :

$$\frac{d\sigma(E, T)}{dW} = \frac{4\pi a_0^2 R^2 N}{T + U + B} \left[\frac{1}{E^2} - \frac{1}{E(T - W)} + \frac{1}{(T - W)^2} + \frac{4U}{3} \left[\frac{1}{E^3} + \frac{1}{(T - W)^3} \right] \right], \quad (2.8.4)$$

obtendo assim, a seção de choque de encontro binário.

Reescrevendo a equação anterior em termos de variáveis de energia e unidades de energia de ligação B , por meio das relações:

$$t = \frac{T}{B}, \quad (2.8.5a)$$

$$w = \frac{W}{B}, \quad (2.8.5b)$$

$$u = \frac{U}{B}, \quad (2.8.5c)$$

$$S = 4\pi a_0^2 R^2 N (R/B)^2. \quad (2.8.5d)$$

A seção de choque de Mott modificada se torna

$$\frac{d\sigma(w, t)}{Bdw} = \frac{S}{Bt} \left[\frac{1}{(w+1)^2} - \frac{1}{(w+1)(t-w)} + \frac{1}{(t-w)^2} \right]. \quad (2.8.6)$$

Fazendo o mesmo para a seção de choque de encontro binário, obtém-se

$$\frac{d\sigma(w, t)}{Bdw} = \frac{S}{B(t+u+1)} \left[\frac{1}{(w+1)^2} - \frac{1}{(w+1)(t-w)} + \frac{1}{(t-w)^2} + \frac{4u}{3} \left[\frac{1}{(t-w)^3} + \frac{1}{(w+1)^3} \right] \right]. \quad (2.8.7)$$

Ambas as seções de choque, de Mott modificada e de encontro binário, podem ser reescritas em forma de série

$$\frac{d\sigma(W, T)}{dW} = \frac{S}{B} \sum_{n=1}^3 F_n(t) \left[\frac{1}{(w+1)^n} + \frac{1}{(t-w)^n} \right]. \quad (2.8.8)$$

O primeiro termo entre os colchetes da Equação 2.8.8 representa o elétron ejetado e o segundo termo representa o elétron primário após a colisão. O termo com $n=1$ representa a interferência entre o elétron primário e o secundário, o termo de $n=2$ é relacionado as colisões de curto alcance e o termo com $n=3$ dá conta do alargamento espectral devido a distribuição de velocidades do orbital a ser ionizado. Com as devidas escolhas de F_n é possível obter as seções de choque modificadas de Mott e de encontro binário [53].

A seção de choque total de ionização σ_i , pode ser obtida com

$$\sigma_i = \int_0^{(t-1)/2} \frac{d\sigma}{dw} dw = S \left[F_1 \ln t + F_2(1 - t^{-1}) + \frac{1}{2} F_3(1 - t^{-2}) \right]. \quad (2.8.9)$$

Com o intuito de corrigir o problema assintótico quando $t \gg 1$, considera-se inicialmente o caso no qual $t \gg w$, logo

$$\frac{d\sigma}{dw} = S \sum_{n=1}^3 F_n(t) f_n(w), \quad (2.8.9)$$

$$f_n(w) = \frac{1}{(w+1)^n}, \quad (2.8.10)$$

onde F_n e f_3 , são termos a serem determinados.

Analisando os comportamentos assintóticos das seções de choque total de ionização, como no trabalho de Kim e Rudd [53] e Kim, o termo $F_3(t)f_3(w)$ fica dependente da força de oscilador diferencial $\frac{df}{dw}$:

$$F_3(t)f_3(w) = \frac{\ln t}{Nt} \frac{1}{w+1} \frac{df}{dw}. \quad (2.8.11)$$

A referida dependência, para casos onde a força de oscilador diferencial deva ser obtida, subnível por subnível, pode se tornar dificultosa para sistemas de muitos átomos.

De forma a simplificar a obtenção da seção de choque total de ionização, eliminando a dependência relacionada à força de oscilador diferencial, Kim e Rudd [53], utilizam-se de uma função simplificada para F_3 e f_3 ,

$$f_3(w) = \frac{1}{(w+1)^3}, \quad (2.8.11)$$

$$F_3(w) = \frac{Q}{(w+1)^3}, \quad (2.8.12)$$

onde Q é dado por

$$Q = \frac{2}{N} \int_0^{\infty} \frac{1}{w+1} \frac{df(w)}{dw} dw . \quad (2.8.13)$$

Essa, portanto, se torna a teoria de Encontro de Dipolo de Bethe (*Binary-Encounter-Bethe-BEB*). A seção de choque diferencial isolada se torna

$$\frac{d\sigma}{dw} = S \sum_{n=1}^3 F_n(t) [f_n(w) - f_n(t-w)] , \quad (2.8.14)$$

com

$$f_n(w) = (w+1)^{-n}, \quad f_n(w) = (t-w)^{-n}, \quad (2.8.15)$$

$$F_1 = \frac{F_2}{t+1}, \quad F_2 = \frac{2-Q}{t+u+1} \quad e \quad F_3 = \frac{Q \ln t}{t+u+1} \quad (2.8.16)$$

Conhecendo Q , que por sua vez está associado a força de oscilador diferencial, é possível obter a seção de choque total de ionização. Para o caso, no qual a força de oscilador diferencial ou a força de oscilador de dipolo total não é conhecida, é possível fazer $Q \sim 1$, obtendo boa concordância quanto à seção de choque total de ionização.

Por fim a seção de choque total de ionização pode ser, portanto, obtida através de

$$Q_i(t_i) = \frac{S}{t_i + u_i + 1} \left[\frac{\ln t_i}{2} \left(1 - \frac{1}{t_i^2} \right) + 1 - \frac{1}{t_i} - \frac{\ln t_i}{t_i + 1} \right]. \quad (2.8.17)$$

A seção de choque total de ionização Q_{ion} é obtida somando-se os Q_i 's dos orbitais moleculares:

$$Q_{ion}(T) = \sum_{i=1}^{N_0} Q_i(t_i) , \quad (2.8.18)$$

onde, N_0 é o número de orbitais moleculares ocupados e $T \equiv E_0$.

2.9 Transporte de elétrons em gases moleculares

Experimentos que envolvem a investigação de transporte de elétrons em amostras gasosas são, normalmente, representados pela equação de Boltzmann [54]. Isso ocorre quando estas partículas estão sobre a influência apenas de um campo elétrico \mathbf{E} . Elas podem ser escritas da seguinte forma:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{c} \cdot \nabla f + \frac{q\mathbf{E}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{c}} = -J(f, f_0), \quad (2.9.1)$$

onde $f(\mathbf{r}, \mathbf{c}, t)$ é a função distribuição de espaço de fase de uma partícula, \mathbf{c} e \mathbf{r} são a velocidade e a posição da partícula, respectivamente, t representa o tempo e q e m são a carga e a massa desta partícula.

Nota-se que $J(f, f_0)$ é o operador linear colisão total. Este operador leva em conta as interações entre os elétrons e o gás molecular com distribuição inicial f_0 a uma temperatura de 293 K e densidade n e, portanto, depende das seções de choque envolvidas no processo, elásticas, inelásticas e processos não-conservativos (ionização, attachment, etc).

Realizando uma descrição hidrodinâmica do processo, de tal forma que este possa ser considerado longe das bordas, fontes e sumidouros, a função $f(\mathbf{r}, \mathbf{c}, t)$ pode ser expandida em termo de potências de gradientes das densidades de cargas $n(\mathbf{r}, t)$,

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{c}, t) = \sum_{k=0}^{\infty} f^{(k)}(\mathbf{c}, t) \cdot (-\nabla)^k n(\mathbf{r}, t), \quad \text{com } k = 0, 1, 2 \dots (2.9.2)$$

$f(\mathbf{c}, t)$ são os tensores dependentes do tempo de ranque k .

Sobre estas condições, a equação de continuidade pode ser representada por:

$$\frac{\partial n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{\Gamma}(\mathbf{r}, t) = S(\mathbf{r}, t), \quad (2.9.3)$$

com $\mathbf{\Gamma}(\mathbf{r}, t) = n\mathbf{c}$, o fluxo de elétrons e $S(\mathbf{r}, t)$, a taxa de produção para um processo não conservativo dos elétrons incidentes, aqueles relacionados a processos de ionização, attachment etc.

Em um regime hidrodinâmico, a última equação pode, também, ser expandida em termos de coeficientes tensoriais dependentes do tempo $w^{(k)}(t)$ e de potências de gradientes das densidades de cargas, conforme demonstrado:

$$\frac{\partial n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \sum_{k=0}^{\infty} w^{(k)}(t) \cdot (-\nabla)^k n(\mathbf{r}, t) \quad (2.9.4)$$

Esta é a equação de difusão generalizada dependente do tempo. Truncando-a em $k=2$ encontram-se os coeficientes de volume de transporte:

$$w^{(0)}(t) = S^{(0)}(t) \quad (\text{taxa de perda})(2.9.5)$$

$$\mathbf{W}(t) = w^{(1)}(t) = \mathbf{W}_F(t) - \mathbf{S}^{(1)}(t) \quad (\text{velocidade de deriva do volume})(2.9.6)$$

$$\mathbf{D}(t) = w^{(2)}(t) = \mathbf{D}_F(t) - \mathbf{S}^{(2)}(t) \quad (\text{tensor de difusão do volume})(2.9.7)$$

onde \mathbf{W}_F é a velocidade do fluxo de deriva e \mathbf{D}_F é o fluxo do tensor de difusão.

O termo de fluxo de elétrons pode, igualmente, ser expandido em série de potências de gradientes da densidade de elétron, e fica da forma

$$\mathbf{\Gamma}(\mathbf{r}, t) = \sum_{k=0}^{\infty} \mathbf{\Gamma}^{(k+1)}(t) \cdot (-\nabla)^k n(\mathbf{r}, t), \quad (2.9.8)$$

com $k=1$, tem-se

$$\mathbf{\Gamma}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{W}_F(t)n(\mathbf{r}, t) - \mathbf{D}_F(t) \cdot \nabla n(\mathbf{r}, t), \quad (2.9.9)$$

esta é a conhecida relação de gradiente de fluxo [55].

Já o termo de taxa de produção será,

$$S(\mathbf{r}, t) = \sum_{k=0}^{\infty} \mathbf{S}^{(k)}(t) \cdot (-\nabla)^k n(\mathbf{r}, t). \quad (2.9.10)$$

Fazendo uma substituição da Equação 2.9.2 em 2.9.1, tem-se

$$\frac{q\mathbf{E}}{m} \cdot \frac{\partial f^{(k)}}{\partial t} + J(f^{(k)}, f_0) = \mathbf{c} f^{(k-1)} \quad (2.9.11)$$

Esta última equação tem um caráter microscópico, através das Equações 2.9.2 e 2.9.3.

Resolvendo-se, portanto, tal equação para as funções de distribuição de velocidades $f^{(k)}(\mathbf{c}, t)$, possibilita-se o cálculo de quantidades macroscópicas através de

$$\mathbf{W}_F(t) = -\frac{1}{n} \int \mathbf{c} f^{(0)}(\mathbf{c}, t) d\mathbf{c}, \quad (2.9.12)$$

$$\mathbf{D}_F(t) = -\frac{1}{n} \int \mathbf{c} f^{(1)}(\mathbf{c}, t) d\mathbf{c}, \quad (2.9.13)$$

$$\mathbf{S}^{(k)} = \frac{1}{n} \int J_R(f^{(k)}, F_0) d\mathbf{c}, \quad (2.9.14)$$

Com a finalidade de se solucionar a Equação 2.9.11, é necessário que $f^{(k)}(\mathbf{c})$ seja decomposto no espaço de velocidades. Esta decomposição pode ser feita pela expansão em harmônicos esféricos,

$$f^{(k)}(\mathbf{c}, t) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l f_m^{k(l)}(\mathbf{c}, t) Y_m^{[l]}(\theta), \quad (2.9.15)$$

onde $Y_m^{[l]}(\theta)$ são os harmônicos esféricos e θ o ângulo de \mathbf{c} .

Combinando as Equações 2.9.1 e 2.9.15, leva-se à hierarquia das seguintes equações integro-diferenciais acopladas

$$\sum_{lm'} \left\langle lm \left| \frac{e\mathbf{E}}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{c}} + \mathbf{J} \right| l'm' \right\rangle f_{m'}^{k(l')} = \sum_{lm'} \langle lm | \mathbf{c} | l'm' \rangle f_{m'}^{k-1(l')}. \quad (2.9.16)$$

Com a obtenção das funções de distribuição de velocidades f_m^k , é possível obter as propriedades macroscópicas do sistema, como a taxa de perda, Equação 2.9.5, velocidade de deriva do volume, Equação 2.9.6, tensor de difusão do volume, gradiente de fluxo, Equação 2.9.9.

CAPÍTULO 3

ASPECTOS EXPERIMENTAIS

3.1 Introdução

Nos estudos das interações entre elétrons e átomos ou moléculas, pode-se aplicar um feixe de elétrons colidindo com uma amostra gasosa do alvo a ser estudado. Nesse processo, é imprescindível que o feixe de elétrons, com uma energia E_0 definida, seja colimado em direção do alvo gasoso de interesse.

De fato, não é possível obter um feixe de elétrons com energia única e, por essa razão, deve-se produzir um feixe com a mínima distribuição em energia ΔE em torno daquela escolhida inicialmente. No processo de interação de elétrons com a amostra gasosa, pode ocorrer a transferência de energia dos elétrons para o alvo levando este a uma mudança de seu estado interno inicial para estados excitados vibracionais, eletrônicos, estados ressonantes. Pode, ainda, ocorrer a captura eletrônica, a ionização, a dissociação do alvo, dentre outros.

Após o processo de colisão, os elétrons são espalhados na direção de um ângulo θ em relação a direção de incidência do feixe de elétrons, sendo, então, coletados dentro de um ângulo sólido $d\Omega(\theta, \phi)$, onde sua energia é analisada.

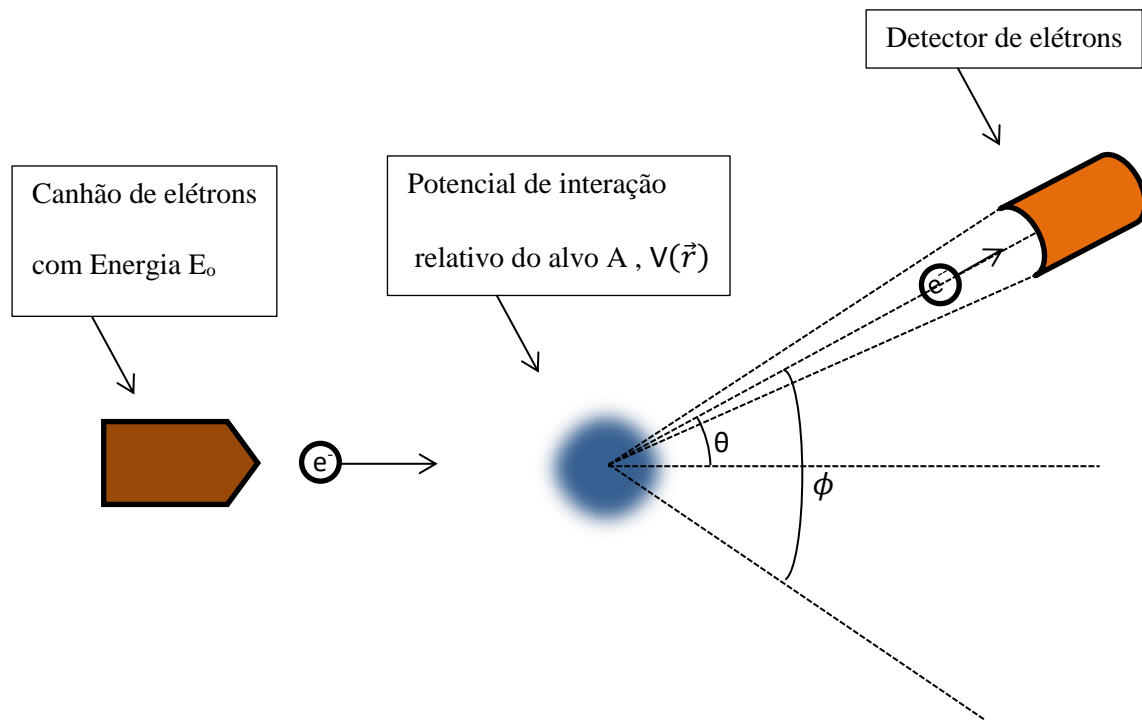


Figura 3.1: Processo de espalhamento de um elétron com energia E_0 por um potencial de interação $V(\vec{r})$, espalhado dentro de um ângulo sólido $d\Omega(\theta, \phi)$ e detectado.

No contexto das colisões entre elétrons e átomos/moléculas, a Espectroscopia por Perda de Energia de Elétrons é uma importante técnica, tendo a capacidade de elucidar os diversos processos envolvidos, como, por exemplo, os espalhamentos elásticos e os espalhamentos inelásticos que levam o alvo a estados excitados, como os vibracionais, estados de excitação eletrônica, ionização e dissociação do alvo.

Esta técnica consiste em detectar os elétrons espalhados na direção de um dado ângulo θ . Estes elétrons são, então, coletados por um analisador de energias, onde é feita a discriminação suas energias. Nesses termos, elétrons com energias iniciais E_0 , coletados com energia residual E_r pelo analisador de energias, dão informações sobre o ganho de energia E_p pela amostra em estudo. A energia perdida pelo feixe primário e adquirida pela amostra carrega a informação da energia de excitação do alvo e pode ser determinada como:

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

Para uma dada energia E_0 de incidência dos elétrons e ângulo de espalhamento θ , é realizada a varredura em uma faixa de perda de energia dos elétrons emergentes da colisão, coletando-se suas intensidades relativas. Tal coleta é feita continuamente por vários ciclos até que a estatística relacionada ao sinal gerado e o ruído seja satisfatória. A partir de cada espectro obtido, pode-se, então, obter as seções de choque diferenciais relacionadas a cada processo de interação.

No presente trabalho, foram determinadas seções de choque diferenciais e integrais inelásticas para o THFA [15], [50], [56], de estados vibracionais e estados eletrônicos de Rydberg, para energias de impacto de 20, 30, 40 e 50 eV, com variação angular de 10° a 90° e perda de energia de -0,7eV a 11eV. Para o THF [57], foram registrados espectros para energias de impacto de 15, 20, 30 e 50 eV, com variação angular de 15° a 90° e perda de energia analisada de -0,5 eV a 9,6 eV. Tais medidas foram realizadas no espectrômetro de perda de energia de elétrons (EPEE) na *Flinders University*, na cidade de Adelaide, Austrália. Este espectrômetro foi descrito em detalhes por Brunger e Teubner em 1990 [58]. Desde sua construção e desenvolvimento inicial, realizado pelo Prof. Dr. Michael Brunger, o aparelho sofreu várias alterações, sendo estas descritas em trabalhos posteriores por Green em 2003 [59], Thorn, 2008 [60], Do, 2010 [61]e, mais recentemente, por Neves em 2015 [62].

No intuito de se ter uma visão detalhada deste espectrômetro serão descritos neste capítulo, tanto seus elementos constituintes, quanto as técnicas nele utilizadas. Na figura 3.1 está esquematizado o EPEE da *Flinders University*.

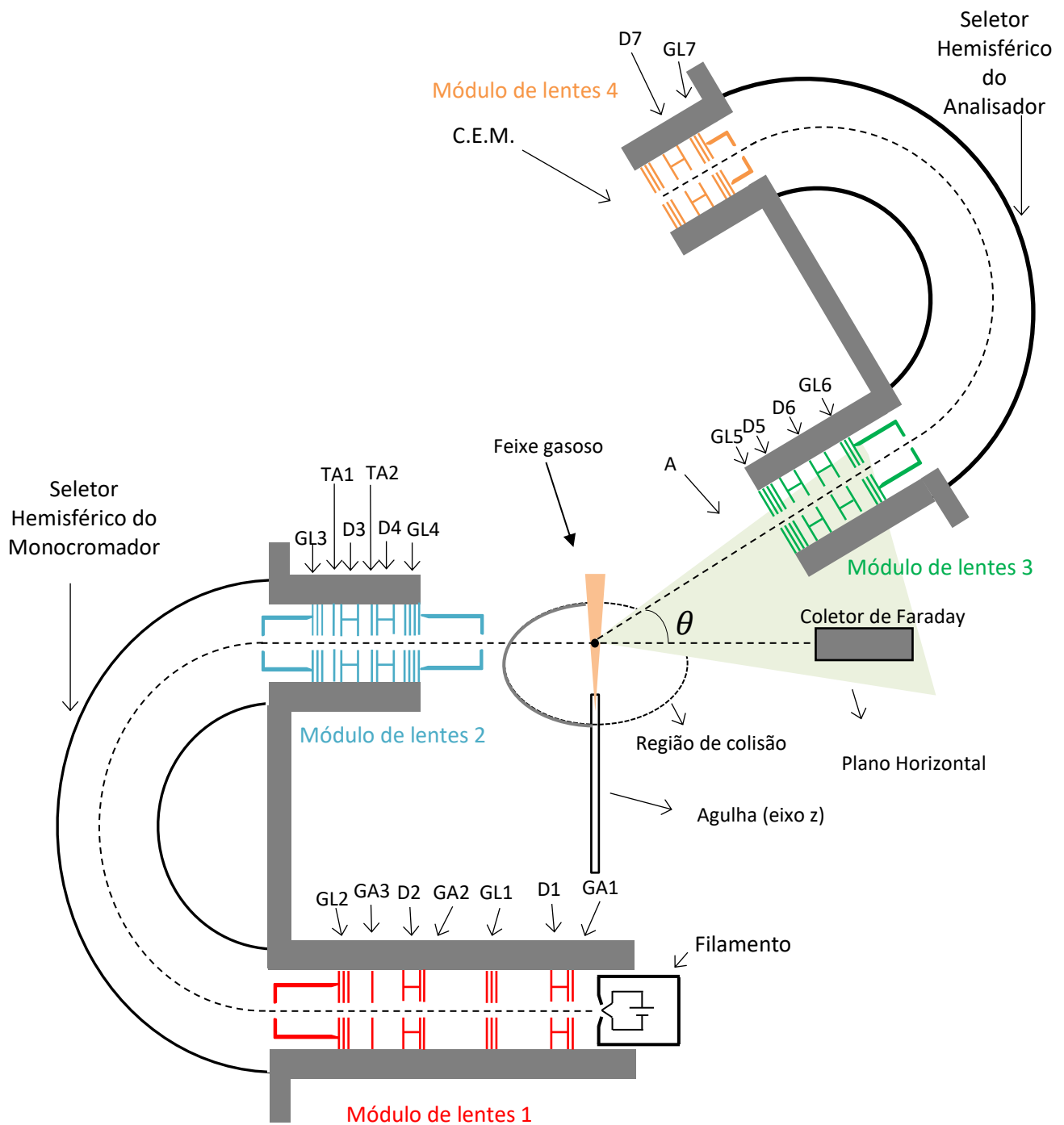


Figura 3.2: Diagrama esquemático do EPEE da *Flinders University*. O espectrômetro é composto por um sistema de produção de elétrons (filamento de tungstênio toriado), quatro sistemas de lentes eletrostáticas, dois sistemas seletores de energias dos elétrons formados por hemisférios 180°, um sistema detector dos elétrons e um capilar de 0,7 mm de diâmetro para a inserção de amostras.

3.2 Aparato

O projeto do EPEE mostrado nas Figuras 3.2 e 3.3 e seu funcionamento foi baseado no trabalho de Read *et al.* [63] e Brunt *et al.* [64].

Este aparelho, que permite a obtenção de espectros PEE e a subsequente obtenção de seções de choque diferenciais tanto elástica como inelástica, é composto por uma fonte de elétrons livres, um conjunto de lentes e defletores para a colimação e focalização do feixe na entrada de um monocromador do tipo Hemisférico de 180°, que tem a função de minimizar a dispersão de uma energia definida E_0 . Após o monocromador, aplica-se um segundo conjunto de lentes e defletores, para a colimação e focalização do feixe monocromatizado na região de colisão. Nesta região, encontra-se um feixe gasoso bem localizado, proporcionando pequeno volume de colisão.

Após o processo de colisão dos elétrons com o alvo molecular, aqueles são espalhados e coletados por um analisador de energias que tem o mesmo princípio de funcionamento do sistema monocromador. Entretanto, neste caso, o analisador varre a energia selecionada dos elétrons espalhados. Os elétrons transmitidos pelo analisador são, então, detectados por um multiplicador de elétrons de um único canal. O sinal produzido pelos elétrons é registrado produzindo um espectro de PEE. Um exemplo dos espectros produzidos é mostrado na figura 2.2.

Estudos de revisão da EPPE, que reportam o avanço desta técnica e do aparato experimental, foram realizados por Trajmar *et al.* em 1983 [65] e Brunger e Buckman em 2002 [66].

3.3 Sistema de produção de elétrons

O sistema para produção de elétrons livres utilizado nesse experimento foi um filamento aquecido por uma corrente elétrica que, por sua vez, emite elétrons por emissão termiônica. A emissão termiônica é o fenômeno de fuga de elétrons de um metal quando este é aquecido, em que a energia transferida na forma de calor para os elétrons faz com que estes ultrapassem a

barreira de potencial de ligação, chamada *função trabalho*, que os prende a superfície do metal [67]. Ao se desligarem do metal, eles são lançados livremente no espaço com uma energia residual, fruto da quantidade de energia extra à *função trabalho* do metal.

Uma característica importante a ser observada é a utilização de materiais emissores que tenham uma temperatura de emissão bem abaixo da temperatura de fusão do material para que não se tenha uma grande degradação deste por evaporação. Ademais, a escolha de um material com baixa *função trabalho* possibilita o uso de temperaturas mais baixas para extração dos elétrons. Desta forma obtém-se uma menor dispersão em energia e, conseqüentemente uma maior resolução sem perda de intensidade, quando o feixe for posto a passar pelo monocromador.

Nesse contexto, o material usado na EPEE da *Flinders University* é um filamento de tungstênio toriado, que tem a função trabalho de 2,36 eV, utiliza uma temperatura de trabalho de aproximadamente 1900 K e produz feixes de elétrons com resolução energética de 0,44 eV [68]. A escolha deste tipo de filamento se deu pelo fato de a função trabalho do material não ser tão grande quanto a do tungstênio – que é de 4,52eV –, funcionando com temperaturas da ordem de 2500 K. Além disso, tal filamento apresenta grande durabilidade, característica muito desejável, uma vez que o experimento deve manter suas condições iniciais de vácuo, temperatura e feixe de elétrons estável durante a aquisição dos espectros de PEE. Uma possível troca do filamento de trabalho altera as condições anteriores, havendo, ainda, maior emissão de elétrons livres.

O filamento de tungstênio toriado é fixado em uma base de vidro negro (Energy Beam Sciences #VS-AE-N) que, por sua vez, está instalada em sistema de extração do tipo Pierce [69]. As correntes de aquecimento do sistema emissor de elétrons, durante o experimento, foram mantidas entre os valores de 1,9 A e 2,3 A. Essa variação da corrente de operação do filamento foi feita com o intuito de se maximizar o fluxo de elétrons na região de colisão do experimento.

3.4 Sistema de Lentes Eletrostáticas 1

Tendo em vista que a fonte de elétrons utilizada produz um feixe de elétrons com resolução energética em torno de 0,44 eV, é importante que se utilize um dispositivo óptico eletrônico capaz de melhorar sua resolução energética (minimizar a dispersão de energia), mantendo-se, ainda assim, um bom fluxo (da ordem de 1,0 nA na região de colisão) para a realização da tomada de dados. Para isso é aplicado, após o sistema de extração Pierce, um estágio de monocromatização: o seletor Hemisférico 180° que será discutido no próximo item.

A eficiência da monocromatização pelo seletor é aumentada considerando três parâmetros importantes do feixe eletrônico: o ângulo pincel, o raio e a energia do feixe na fenda de entrada do seletor. Estes parâmetros são determinados por um conjunto de lentes eletrostáticas e deflexões, localizadas antes do sistema seletor, como mostra a Figura 3.2. Neste sentido, o primeiro elemento deste conjunto corresponde a uma fenda colimadora (GA1), assinalada na figura 3.2 que possui um diâmetro de 1mm. Os elétrons transmitidos através do elemento GA1 são focalizados por duas lentes desaceleradoras de três fendas (GL1 e GL2) dispostas no mesmo eixo da fenda de entrada do seletor hemisférico do monocromador. Um segundo conjunto de lentes, correspondentes às fendas GA2 e GA3, cada uma com 1mm de diâmetro, garantem a colimação do feixe na entrada do monocromador. Assim, os ângulos pincel e do feixe na entrada do seletor são ajustados para permanecerem pequenos através destas fendas. Já as deflexões D1 e D2 são acrescentadas ao projeto com a função de corrigir possíveis desvios na direção do feixe no plano XY. Estes desvios podem ser ocasionados pela presença de campos elétricos e magnéticos espúrios ou campos elétricos indesejáveis, causados por potências de contato e/ou pela não homogeneidade dos potenciais aplicados devido à acúmulos da amostra nas superfícies do espectrômetro. Todos os elementos colimadores possuem a função de reduzir a dispersão espacial do feixe de elétrons ou seja seu fator de preenchimento (*filling factor*) [69].

No espectrômetro da *Flinders University*, os elementos das lentes eletrostáticas são de tipo fenda individuais, perfuradas em folhas de molibdênio de espessura de 1,68 mm e isoladas umas das outras por anéis cerâmicos com 1 mm de espessura. Para se ter certeza de que o feixe de elétrons não interaja com os anéis de cerâmica, cada elemento de lente é soldado a um

cilindro de molibdênio de espessura apropriada. Esses cilindros são formados de 0,05 mm de folha de molibdênio. Na figura 3.3 tem-se uma vista da parte externa dos elementos discutidos.

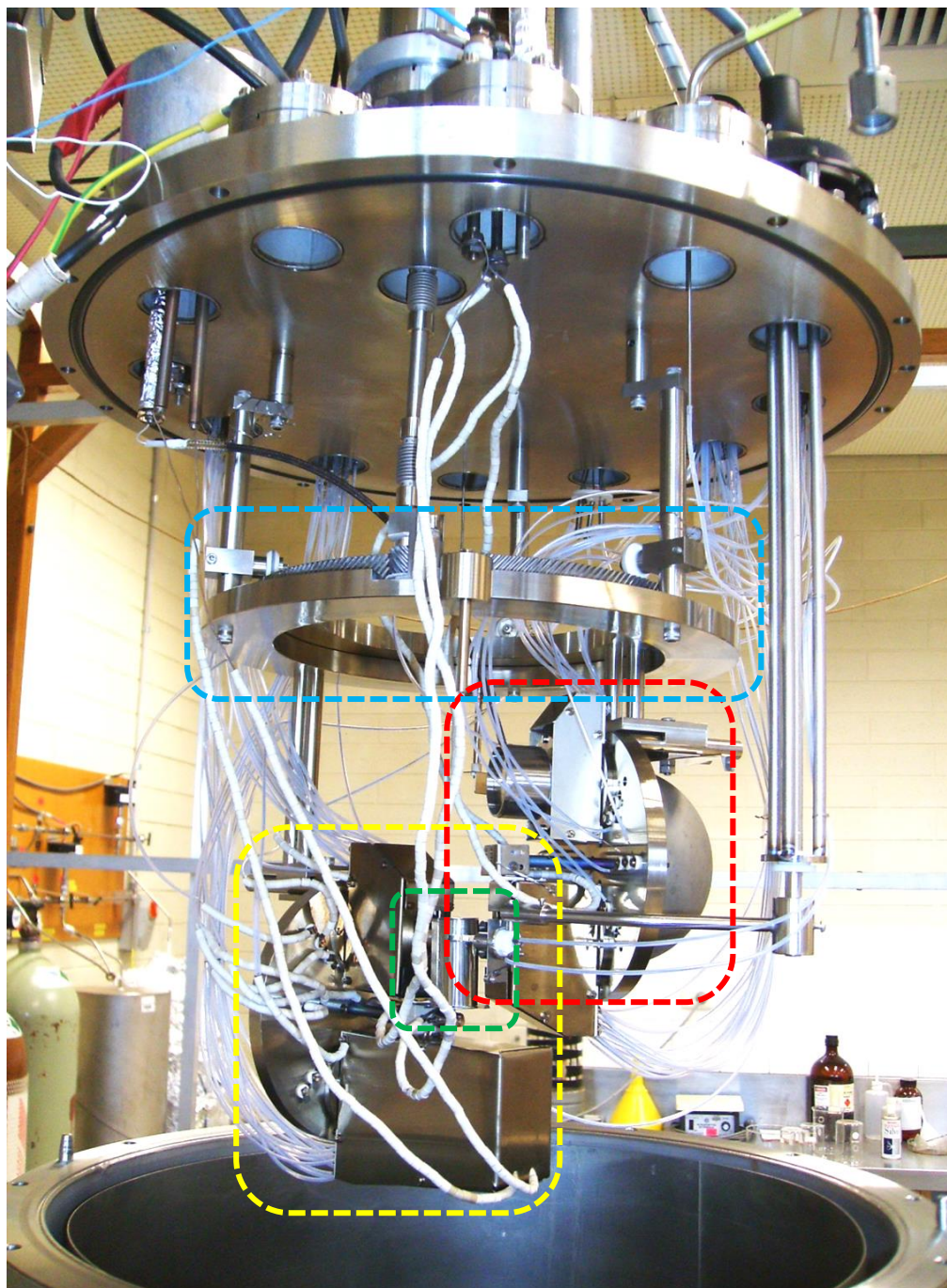


Figura 3.3: Espectrômetro de Perda de Energia dos Elétrons de Baixas Energias, onde estão assinalados: Canhão de Elétrons (amarelo), **Analizador**, **Região de Colisão** e **Plataforma Giratória**.

3.5 Sistema Monocromador do Feixe de Elétrons

Para a monocromatização da energia do feixes de elétrons pode-se aplicar a deflexão da trajetória do feixe através de campos elétricos ou magnéticos. Como o presente trabalho envolveu colisões de elétrons de baixas energias com alvos gasosos, o sistema mais apropriado é aquele que aplica campos eletrostáticos, defletindo sua trajetória e fazendo com que apenas uma faixa de energia passe pelo orifício de saída do seletor. A escolha de campos elétricos para o caso de elétrons de baixa energia se dá pelo fato de que estes podem ser facilmente isolados em regiões onde eles não são desejáveis. Já no caso dos campos magnéticos, esta característica não se observa, implicando em sua presença, mesmo que da ordem de alguns mmGauss, no desvio da trajetória das partículas carregadas.

Vários sistemas para a monocromatização de feixes carregados utilizando campos elétricos são descritos na literatura, cada qual com sua particularidade e aplicação. Dentre eles, pode-se destacar o Seletor de Placas Paralelas, o Seletor de Espelho Cilíndrico, o Seletor Cilíndrico Dispersivo 127° , o Seletor Hemisférico 180° , entre outros [69]. O tipo de sistema monocromador usado no presente experimento foi o Seletor Hemisférico 180° .

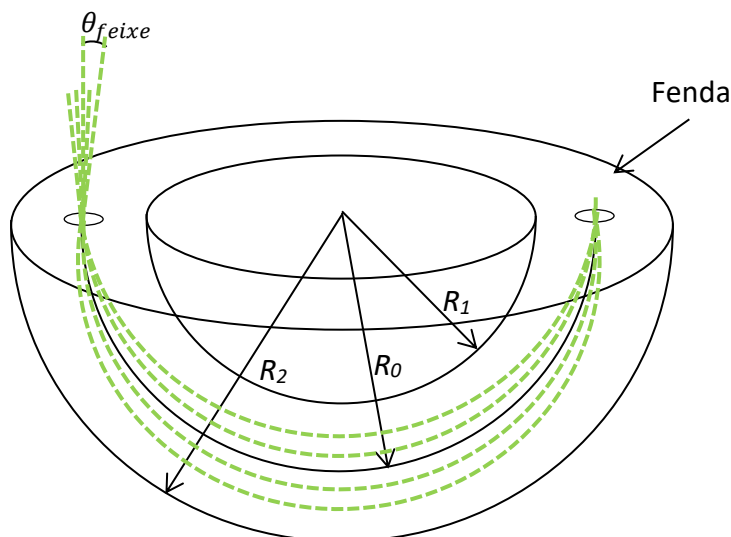


Figura 3.4: Esquema geométrico de um Seletor Hemisférico 180°

Neste sistema de seleção de energia de feixes de partículas carregadas são utilizadas duas placas eletrostáticas hemisféricas, paralelas, concêntricas e de raios diferentes, postas a diferentes potenciais pré-determinados. Ao se passar um feixe de partículas carregadas por entre as cascas esféricas, este é defletido e a trajetória percorrida determina a sua seleção em energia. Nesse contexto, as partículas carregadas com maior velocidade do que aquela com uma energia de passagem E_o pré-determinada colidem com a parede mais externa ao orifício de saída e aquelas com menor energia colidem com a parede interna. Somente as partículas com energias próximas de E_o são refocalizadas no orifício de saída do seletor, independentemente do ângulo de entrada no analisador.

Diferentemente da geometria utilizada nos seletores cilíndricos dispersivos, 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, associada à utilização de uma pequena fenda posicionada na saída do seletor, permite a seleção em energia do feixe transmitido.

O perfil de distribuição de energias do feixe após sua seleção em energia se assemelha a uma Gaussiana e a resolução energética ΔE deste seletor pode ser definida como a largura à meia altura (*FWHM-Full width at half maximum*) do perfil obtido da corrente passante versus energia deste.

O Seletor Hemisférico da *Flinders University* consiste de duas placas hemisféricas paralelas de molibdênio, com sua placa interna com raio $R_1 = 27,5$ mm e a placa externa de $R_2 = 52,5$ mm. Conseqüentemente, raio médio deste analisador é de $R_0 = 40,0$ mm (figura 3.4). Os potenciais aplicados a estas placas são dados por [63] :

$$V_1 = V_0 \left(\frac{2R_0}{R_1} - 1 \right), \quad (3.2)$$

$$V_2 = V_0 \left(\frac{2R_0}{R_2} - 1 \right), \quad (3.3)$$

onde V_0 é o potencial de entrada dos elétrons no analisador que define sua energia de passagem.

Durante a realização do presente trabalho, a energia de passagem escolhida foi de $E_0 = 2$ eV. Para esta energia de passagem, os potenciais aplicados aos hemisférios são $V_1 = 3,82$ V e $V_2 = 1,05$ V.

A resolução do seletor Hemisférico 180°, utilizados tanto no monocromador, como do analisador, é dada por [64]:

$$\Delta E = E_0 \left(\frac{1.62r_{feixe}}{2r_0} + 0.23\theta_{feixe}^2 \right). \quad (3.4)$$

Na equação anterior, r_{feixe} é o raio do feixe de elétrons na entrada do monocromador, r_0 é o raio médio entre o hemisfério exterior e interior do monocromador, $r_0 = 40$ mm, e θ_{feixe} é o meio ângulo pincel na entrada do monocromador.

Nota-se que a Equação 3.4 tem importância fundamental para a realização do experimento, por mostrar a dependência dos parâmetros supracitados com a resolução em energia obtida tanto no monocromador, como no analisador.

Tais parâmetros são de vital importância e, por essa razão, demandam cuidado extra, uma vez que eles são definidos pela sintonia (*tunning*) dos elementos GA, GL's, D1's e D2's, bem como da energia de passagem E_0 que, neste trabalho, foi de 2 eV.

Considerando as características do aparato experimental aplicadas à Equação 3.4, a resolução em energia teórica esperada é de 11 meV. De fato, esta resolução teórica não pode ser alcançada, posto que certas características relevantes neste cálculos são desprezadas. Como exemplo, um dos fatores que interferem no poder de resolução do seletor de energias, é o efeito de repulsão de cargas do feixe de elétrons [70]. Este fenômeno de cargas espaciais faz com que o feixe de elétrons tenha um alargamento devido às repulsões mútuas entre os elétrons. Ademais, ele interfere não só na ótica do seletor hemisférico, mas também tem influência significativamente na aberração cromática e esférica das lentes eletrostáticas. Ressalte-se que estes efeitos se tornam tanto mais significativos quanto menor for a energia do feixe de elétrons.

Idealmente, o Seletor Hemisférico 180° deve produzir um campo elétrico entre suas placas hemisféricas que varia com $1/r^2$, gerado pelos potenciais dados pelas equações (3.2 e 3.3). Via de regra, esta é uma boa aproximação. No entanto, para experimentos que requerem seletores de energia com alto poder de resolução em energia, os efeitos de bordas no campo elétrico nas saídas do seletor afetam a homogeneidade do campo durante a trajetória do feixe, afetando, assim, o poder de resolução do feixe [71]. Estes efeitos são mais consideráveis quanto maior for a distância entre as placas do seletor, que para o presente aparato é de 25,0 mm.

Com o intuito de se corrigir as deformações de borda no campo elétrico entre as placas, são utilizados quatro eletrodos em forma de anéis circulares entre as placas, no plano que define os hemisférios dos seletores. Os potenciais aplicados a estes eletrodos são escolhidos segundo o trabalho de Brunt *et al.* [64], sendo relacionados por:

$$V_{Anel\ 1} = 1,28V_0, \quad (3.5)$$

$$V_{Anel\ 2} = 1,14V_0, \quad (3.6)$$

$$V_{Anel\ 3} = 0,87V_0, \quad (3.7)$$

$$V_{Anel\ 4} = 0,76V_0, \quad (3.8)$$

no qual, denota-se por 1 o potencial aplicado ao anel mais interno no seletor e 4 para aquele mais externo, e assim sucessivamente.

A resolução do presente canhão de elétrons está diretamente relacionada a E_0 , porém, é imprescindível considerar o fato de que uma melhor seleção em energia dos elétrons acarreta uma menor intensidade do feixe de elétrons, portanto, esse balanço deve ser levado em consideração no decorrer do experimento.

Os hemisférios dos seletores foram comercialmente usinados de molibdênio com espessura de 1 mm, com desvios de esfericidade dentro de uma margem inferior a 0,1 mm em distâncias da ordem de 1 cm. Os anéis corretores de campos que são montados entre as cascas hemisféricas externas e internas dos seletores foram construídos em aço inoxidável 310 e as seções dos aros mais próximos desses foram revestidas com molibdênio.

3.6 Sistema de Lentes Eletrostáticas 2

O feixe de elétrons, agora monocromático, submerge do seletor esférico e é submetido a um segundo conjunto de lentes e deflexões que tem a função de colimar, focalizar e elevar a energia do feixe até aquela escolhida para a tomada de dados. Este segundo módulo de lentes eletrostáticas é constituído pelas lentes GL3 e GL4, defletores D3 e D4 e fendas TA1 e TA2.

O conjunto de lentes GL3 é formado por três elementos, sendo o primeiro submetido a voltagem requerida para a energia de passagem do feixe de elétrons no seletor, o terceiro

elemento conectado ao primeiro elemento do conjunto GL4 e o segundo elemento independente para maximização das características do feixe.

Já as deflexões D3 e D4 têm a função de manter a direção do feixe de elétrons em seu eixo de propagação, defletindo-o nas direções X e Y, ajudando, assim, a manter a intensidade do feixe através do conjunto de lentes. Por sua vez, as fendas TA1 e TA2 tem a função de colimar o feixe e manter seu diâmetro em 1 mm.

O conjunto de lentes GL4 é formado por quatro elementos e os potenciais aplicados a estas lentes, definem o modo de operação do aparato. No primeiro modo – Baixa Energia de Impacto – os elementos 1 e 2 são mantidas a potenciais independentes e os elementos 3 e 4 são conectados. Para o segundo modo de operação – Energia de Impacto Intermediária –, os elementos 1 e 2 são conectados e os elementos 3 e 4 são mantidos independentes. Ressalte-se que o projeto dessas lentes foi pensado a fim de se manter o primeiro foco principal do conjunto de lentes na posição da lente TA2, para os dois modos de operação. Nesse sentido, as fendas TA1 e TA2 têm a função de colimar o feixe e manter seu diâmetro, enquanto as deflexões D3 e D4 são úteis para manter o feixe no eixo correto e, com isso, aumentar o fluxo eletrônico.

No presente trabalho, o modo de operação utilizado foi de Energia de Impacto Intermediária. Neste caso, além dos elementos 1 e 2 do conjunto de lentes GL4 serem conectados, o último elemento do conjunto GL3 também o é. Com efeito, o último elemento GL4C é aquele que define a energia de impacto do feixe de elétrons, que é também conectado ao *shield* da região de colisão. Neste modo de operação, a lente GL4B' funciona como uma lente “zoom” do feixe na região de colisão. Já o defletor D4, tem função destacada, pois sua operação, conjuntamente com a lente GL4B', age na sobreposição do feixe de elétrons com o feixe gasoso, que é definido como volume de colisão. A fim de se manter tal característica constante durante todo o processo de acúmulo de dados para a obtenção de um espectro de perda de energia de elétrons a uma dada energia e ângulo de espalhamento, a regulagem destes dois elementos deve ser mantida inalterada.

Nota-se que os potenciais aplicados em todos os elementos dentro da câmara (lentes, deflexões e aberturas) são controlados externamente pelos circuitos de controle que têm a função de aplicar os potenciais necessários aos elementos do canhão e do analisador de elétrons. O sistema de alimentação dos elementos eletrostáticos do espectrômetro é conectado ao interior da câmara de vácuo através de vários plugues AMPHENOL, posicionados no topo do flange da câmara de vácuo.

Os detalhes de operação destes potenciais aplicados às lentes eletrostáticas, bem como seus valores típicos de voltagem, estão detalhados na tese de doutorado de Brunger [72], e serão discutidos posteriormente.

3.7 Região de Colisão

A região de colisão, mostrada nas Figuras 3.2 e 3.3, é isolada de campos elétricos por uma casca de aço inoxidável na forma de um “meio-cilindro”, aberta apenas em uma pequena faixa próximo ao analisador de elétrons e que permite a saída destes durante a variação angular do seletor para sua detecção. Essa proteção 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 que define a energia de impacto do feixe de elétrons. Este procedimento garante que a colisão entre o feixe de elétrons e o feixe molecular aconteça a uma energia de impacto bem definida.

A região de colisão, propriamente dita, é definida pela intersecção do feixe de elétrons com o feixe molecular. No presente trabalho, esta definição foi feita, utilizando-se a técnica de feixes cruzados, segundo a qual o feixe de elétrons colide perpendicularmente ao feixe molecular e os elétrons espalhados em um determinado ângulo θ , e com uma dada energia E_r , são projetados para a entrada de um analisador de energias de elétrons com abertura de um ângulo sólido $\Delta\Omega$.

Esta técnica é aplicada com o intuito de se obter o menor volume de colisão possível, o que é desejável, pois, para que a correlação dos espectros com os possíveis processos de interação seja feita, deve-se garantir que o elétron incidente colida com apenas uma molécula e espalhe sem interagir com mais nenhuma outra molécula. Este procedimento ainda evita também o alargamento das linhas espectrais devido ao efeito Doppler. Este efeito está relacionado ao fato de as moléculas poderem ter componentes de velocidade nas direções do plano, definido pelo feixe de elétrons e pela direção de entrada do analisador. As componentes das velocidades na direção de entrada do analisador podem, portanto, ser somadas à velocidade de propagação do elétron espalhado [73].

O feixe molecular efusivo é, então, levado até a região de colisão por uma agulha de molibdênio de 0,7 mm de diâmetro interno. Tal agulha é posta ao mesmo potencial do elemento GL4C, prevenindo assim, qualquer distorção na energia de colisão.

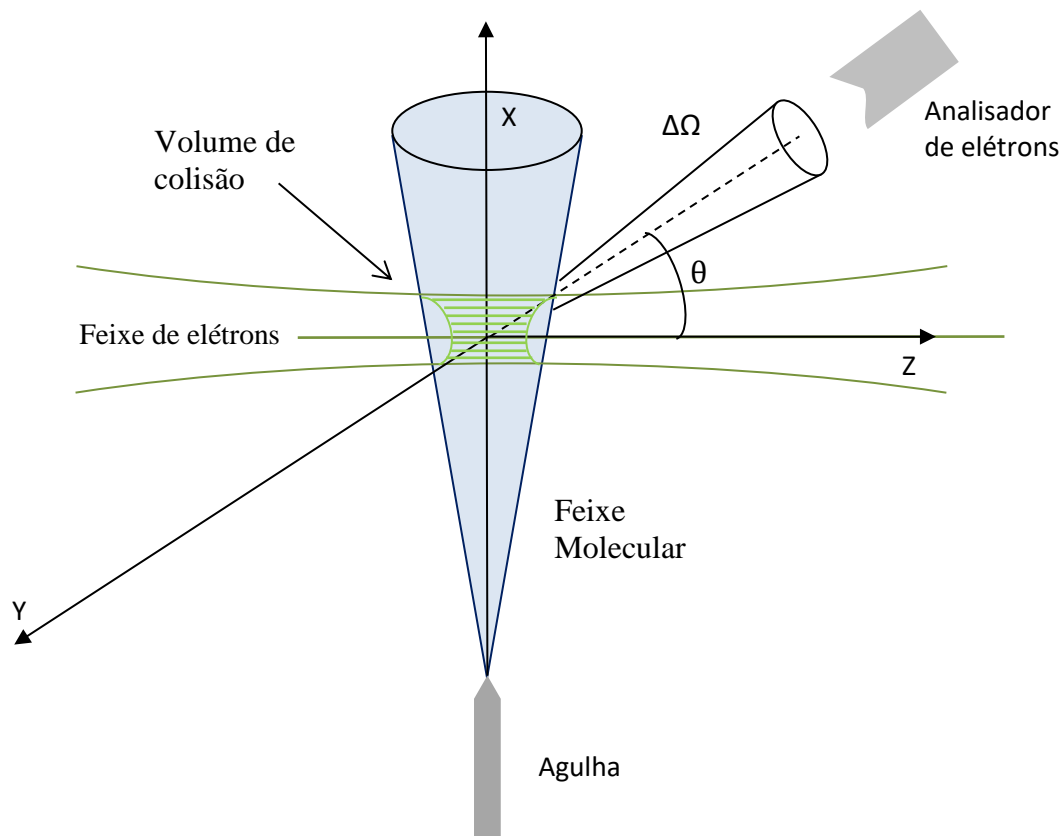


Figura 3.5: Configuração da geometria de feixes cruzados.

A corrente de elétrons através da região de colisão pode ser monitorada durante este experimento com a utilização de um copo de Faraday. Este copo de Faraday pode ser posicionado para o monitoramento da corrente de elétrons apenas quando o analisador de energias de elétrons esteja em posições angulares maiores ou iguais a 70° . Isto se dá, pois, para ângulos menores que 70° , o analisador encosta no copo de Faraday, impossibilitando, assim, a captura dos elétrons.

O coletor de Faraday consiste de dois cilindros concêntricos que foram construídos com aço inoxidável 310. O cilindro interior possui 15mm de comprimento e diâmetro de 1,5mm e o cilindro exterior possui comprimento de 20mm e diâmetro de 2mm.

O copo de Faraday é uma importante ferramenta no trabalho de maximizar a intensidade dos feixes de elétrons que passam pela região de colisão, e sua importância é ainda maior quando não se consegue observar nenhum sinal inelástico na eletrônica de coleta rápida.

A maximização da intensidade de elétrons na região de colisão se dá através do ajuste dos potenciais aplicados a cada elemento do canhão de elétrons, das lentes e das deflexões. A eletrônica de controle do espectrômetro foi desenvolvida, também, para o caso de não se obter nenhuma corrente aparente no copo de Faraday. Neste caso, pode-se utilizar os elementos do próprio canhão de elétrons, fazendo a leitura da intensidade de elétrons que eventualmente colidam com os elementos, GA1, GA2, GA3, TA1 e TA2, com a ajuda de um amperímetro de precisão em cada elemento até que seja possível observar alguma intensidade no próprio copo de Faraday. Ressalte-se, ainda, que a corrente de elétrons medida no decorrer deste trabalho foi da ordem de 1 nA a 3 nA.

3.8 Sistema Analisador de Elétrons

Elétrons espalhados elástica e inelasticamente com THFA são detectados pelo analisador, que pode ser movimentado no plano perpendicular ao feixe molecular de THFA e, coplanarmente, ao feixe de elétrons. Os elétrons que chegam ao analisador, após o processo de espalhamento, passam através das aberturas A1 e A2, de 1 mm de diâmetro, antes das lentes GL5 e GL6, sendo focalizados na entrada do analisador hemisférico.

A posição da abertura A2 é fixada na posição do foco de GL5. Por sua vez, GL5 é formada por quatro elementos e tem uma função similar a do elemento GL4 do canhão de elétrons. Nesse sentido, enquanto a terceira lente constituinte do conjunto GL4 tem a função de focalização do feixe de elétrons na região de colisão, a segunda lente de GL5 tem função parecida.

O feixe é, então, colimado pelas fendas AA1 e AA2 e, em seguida, passa por uma região formada por dois conjuntos de deflexões, D5 e D6. Estas deflexões tem a função de maximizar o fluxo de elétrons até o segundo conjunto de lentes GL6 que, por sua vez, tem a função de focalizar o feixe na entrada do seletor hemisférico.

O seletor hemisférico utilizado no analisador de elétrons possui as mesmas características de operação e tem forma idêntica ao do seletor de energias do canhão de elétrons citado anteriormente. No entanto, no analisador, ele apenas deixa passar aqueles elétrons de perda de energia selecionada.

Após a passagem dos elétrons selecionados pelo seletor hemisférico, eles são transportados pelas lentes GL7, com a ajuda da deflexão D7, para um detector de elétrons do tipo CEM (“*Channeltron*”- *channel electron multiplier*), modelo Photonis nX810BL. Como a energia de passagem dos elétrons através do seletor é também de 2eV, o conjunto de lentes GL7 foi projetado com uma alta taxa de aceleração para otimizar a eficiência do CEM. Assim, a voltagem aplicada à entrada do CEM foi de 100 V, enquanto o potencial de aceleração dos elétrons através deste foi de 2800 V.

A obtenção de um espectro de perda de energia é feita aplicando-se uma rampa de potenciais ao referencial terra de todos os elementos do analisador, de forma que este permita a passagem de elétrons de perda energia zero para o alvo (espalhamentos elásticos), até valores de perda de energia desejada que, no presente trabalho, mantiveram-se abaixo do potencial de ionização. Esta rampa é controlada sincronicamente a um analisador multicanal (MCS) que recebe o sinal advindo do sistema de detecção de elétrons, o acumula em um de seus canais e o passa para o próximo. Ao dar um passo, o MCS aumenta um passo também na rampa do analisador, sendo que esta rampa tem um limite de operação de passo de 20 mV. Portanto, os passos dos espectros são de 20 meV. Este processo é, então, realizado até o último valor em voltagem escolhido e se repete até que os critérios de estatística de sinal-ruído dos dados coletados sejam atingidos.

Para o presente trabalho o tempo requerido para o acúmulo de dados para a obtenção de um espectro a uma dada energia de impacto e ângulo de espalhamento variaram de 1 dia, para baixos ângulos de espalhamento, a 9 dias, para ângulos de 90° e próximos ao mínimos de Ramsauer-Townsend.

É importante esclarecer que o elemento de focalização do canhão de elétrons trabalha com energia de incidência constante durante a tomada de dados de um espectro de perda de energia de elétrons. O analisador de elétrons deve deixar passar através deste apenas os elétrons com perda de energia fixa para um dado instante de tempo, de forma a serem contados e salvos pelo sistema de aquisição. Após este processo, é dado um passo e a perda de energia é acrescida de 20 meV.

Nesse contexto, pode-se notar que o analisador trabalha com elétrons de diferentes energias durante um processo de obtenção de espectros e este fato corrobora para uma possível variação de eficiência de transmissão do analisador. Porém, com o intuito de contornar este problema, é aplicada uma rampa adicional ao segundo elemento do conjunto de lentes GL5. Esta medida tem a função de manter a focalização durante o processo de rampeamento do potencial de referência do analisador, mantendo, assim, a eficiência em transmissão do analisador razoavelmente constante durante o processo de análise da perda de energia dos elétrons espalhados pelo alvo. Assim, a rampa é conectada ao referencial terra do elemento e é capaz de rampear de 0 a -30 V.

Esse método foi proposto por M. Allan [74] e aplicado a este espectrômetro por D. Jones *et al.* [75]. A importância dessa rampa é que, ao se comparar a intensidade de qualquer característica inelástica ao pico elástico, ou a intensidade de qualquer outra característica inelástica, é necessário garantir que a eficiência de transmissão não varie durante o processo de rampeamento do analisador, de forma que a comparação seja possível. Pode-se demonstrar que aquela metodologia remove qualquer efeito de transmissão energeticamente dependente, dentro de uma estimativa de erro neste de 20% [76]. Registre-se que esta técnica se mostrou mais frutífera do que a anteriormente aplicada no espectrômetro da *Flinders University*, baseada no trabalho de Pichou *et al.* [77].

A interface entre o detector de elétrons CEM e o MCS é feita através de um sistema de detecção de pulsos rápidos. O sinal produzido pelo CEM chega, primeiramente, a um circuito seletor RC seguido de um pré-amplificador ORTEC 113.

Após a pré-amplificação, o sinal é transmitido a um amplificador ORTEC 460 e passa por um discriminador ORTEC 551, que tem a função de eliminar ruídos menores que 0,5V e maiores que 10 V. Na sequência, o sinal é finalmente detectado por um analisador multicanal Tracor Nothern TN-7200. Simultaneamente, o sinal pode ser monitorado através de um contador nuclear CANBERRA 1775, um osciloscópio e um contador de pulsos ORTEC 541. 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 são, então, transferidos do MCS para um computador onde a análise de dados é executada.

O sistema analisador de elétrons é montado em um flange rotatório, como pode ser observado na Figura 3.3 Este flange é apoiado em bolas de safira contidas em um sulco no flange de suporte dos seletores. O perímetro externo do flange rotatório tem 216 dentes que estão em contato com outra engrenagem de 12 dentes que é anexada a um *feedthrough* rotatório.

Esse mecanismo possibilita rotacionar o analisador em relação à região de colisão externamente a câmara de vácuo e, uma volta completa na manopla externa, corresponde a rotação de 20° do analisador, com precisão de $\sim 1^\circ$. Destaque-se que a variação angular do analisador é restrita, por limites físicos do espectrômetro, entre -35° a 95° , com o maior valor sendo restrito pelas dimensões do canhão de elétrons e analisador.

O alinhamento pode ser feito pela fácil remoção das placas externas do Seletor e do Analisador, olhando-se diretamente pelas lentes. Já a calibração do ângulo zero real (absoluto) de espalhamento dos elétrons pode ser encontrada, tomando os valores de intensidade de elétrons espalhados elasticamente pelo alvo, para valores de ângulos que variam de -30° , -20° , -10° , 10° , 20° , 30° . Utiliza-se, então, uma função gaussiana para encontrar o pico do sinal e sua posição angular. Este procedimento deve ser tomado, pois o sinal primário do feixe de elétrons passando diretamente pelo analisador a ângulos próximos de 0° , pode danificar o sistema de detecção dos elétrons e/ou atingir seu ponto de saturação, da ordem de 30k contagem/s, uma vez que aquele o sinal primário pode alcançar valores muito maiores que aquele.

Após a energia dos elétrons ser analisada (selecionada), tais elétrons são focalizados pela lente GL7, com a ajuda de uma deflexão D7, que tem o intuito de maximizar a intensidade dos elétrons no detector de íons e fótons do tipo channeltron. Neste ponto, os elétrons são atraídos por um potencial de 100 V em relação ao terra do analisador, aplicados na parte frontal do channeltron, e são acelerados através deste por um potencial de 2800 V aplicados na parte traseira do mesmo.

Os valores reais para estes potenciais foram determinados pelo ganho requerido para produzir pulsos de altura adequada para a detecção. Para ajudar na diferenciação de um ruído advindo da eletrônica ou de um sinal produzido por elétrons se chocando com o channeltron utilizou-se um osciloscópio de armazenamento digital, modelo Tektronic 2232 100MHz, acoplado ao sistema de detecção.

A resolução em energia do espectrômetro é determinada pela largura a meia altura (full width at half maximum-FWHM) do pico elástico em um dado espectro de perda de energia que, no presente experimento, foi da ordem de aproximadamente 65 meV a 85 meV.

Cada espectro de perda de energia foi acumulado de 8 horas à 7 dias consecutivos, dependendo das variáveis envolvidas, como pressão interna da câmara de vácuo, intensidade do feixe de elétrons, ângulo de espalhamento, energia de colisão, características das seções de choque do alvo, temperatura ambiente do laboratório, estabilidade da eletrônica de controle etc. Com todos estes parâmetros envolvidos, grande cuidado foi tomado para que variações das condições ambiente natural não influenciassem na obtenção dos espectros. Para isso, tomou-se o cuidado de salvar o espectro acumulado e reajustar os potenciais aplicados a cada lente do canhão de elétrons duas vezes por dia em dias de semana e uma vez por dia nos finais de semana.

A amostra de THFA utilizada no experimento realizado foi adquirida através da empresa Sigma-Aldrich, tem 99% de pureza e foi armazenada em um vasilhame de vidro de 1 litro emergido em um banho de silicone à temperatura de 55 °C. A linha de gás e a câmara de vácuo também foram aquecidas a 60 °C.

O aquecimento do vasilhame contendo THFA foi necessário, pois este apresenta uma baixíssima pressão de vapor de 0,80 mm Hg a temperatura ambiente [78], valor este muito baixo para se produzir feixe molecular com pressão adequada para o bom decorrer do experimento.

A pressão de vapor na linha de gás foi monitorada com um MSK Baratron 690^a11TRC associado a um controlador de sinal MSK 270. O fluxo de gás na câmara foi controlado por três válvulas solenoides SMC VX2230K e uma válvula para controle fino do fluxo na região de colisão Granville-Phillips 203.

Anteriormente ao início do experimento, o vasilhame contendo THFA foi submetido a repetidos processos de congelamento, bombeamento e descongelamento, até que a amostra de THFA pudesse ser considerada livre de impurezas e gases adsorvidos. Em cada ciclo deste processo, a amostra foi congelada por imersão em nitrogênio líquido. Após o congelamento, foi realizado o bombeamento de impurezas do recipiente com uma bomba mecânica extra (Edwards EDM – 12) inserida na linha. Em seguida, a amostra foi aquecida com um canhão de calor e o ciclo de purificação da amostra recomeçado. Este ciclo se repete por pelo menos três vezes para garantir um alto grau de pureza da amostra inserida na região de espalhamento.

Nota-se, ainda, que o sistema foi aquecido com fitas duplas de aquecimento THERMOCOAX. Tais fitas foram escolhidas por apresentarem campos magnéticos desprezíveis.

O feixe molecular é levado a região de colisão por efusão através de uma linha de gás, passando finalmente por uma agulha de aço inoxidável de 0.7 mm de diâmetro interno. As linhas de gás utilizadas neste experimento foram projetadas para a aplicação da técnica de fluxo relativo, que está descrito no trabalho de Nickel *et al.* [79] e não foi aplicado no trabalho presente, já que, aqui, utilizou-se apenas a seção mostrada na figura 3.6.

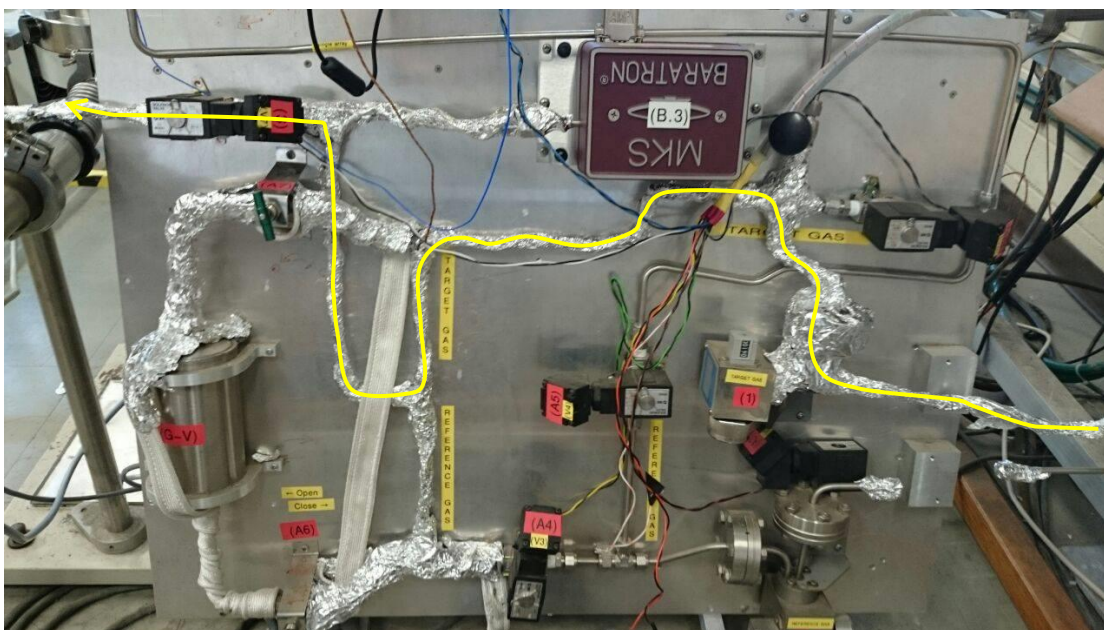


Figura 3.6: Linha de gás do espectrômetro utilizado neste trabalho. Linha em amarela indica o caminho que o gás percorre pelo sistema.

3.9 Atenuação e blindagem de campos elétricos e magnéticos espúrios no EPEE

Com o intuito de diminuir ao máximo a influência dos campos magnéticos terrestre e advindos de outros aparelhos eletrônicos no laboratório em que o experimento foi realizado, foi utilizado um conjunto de três bobinas de Helmholtz quadrangulares e perpendiculares entre si, visando diminuir o campo magnético terrestre na região do monocromador. As hastes das bobinas são dispostas ortogonalmente umas das outras e possuem as seguintes dimensões:

- Vertical: 1,93 m
- Leste/Oeste: 2,22 m
- Norte/Sul: 1,80 m

O espaçamento de Helmholtz para bobinas quadradas é de 0,54 vezes o tamanho do lado. Este critério foi utilizado para as três bobinas, para a máxima uniformidade do volume do campo. Além das bobinas uma camada de material isolante de campo magnético CO-NETIC AA reveste toda a câmara com a mesma finalidade de isolamento de campos.

Nota-se que todos os elementos do seletor e do analisador de elétrons são enclausurados por aço inoxidável para que se previnam campos elétricos espúrios. Neste quesito foi tomada a precaução de se cercar a região de colisão com uma combinação de folhas e grades de molibdênio, no intuito de blindá-la de quaisquer campos magnéticos espúrios, tendo-se, assim, a certeza de que o feixe de elétrons e o sinal não vejam nenhum material dielétrico.

Neste espectrômetro foram evitados materiais ferromagnéticos, pois campos magnéticos residuais poderiam causar desvios na trajetória do feixe eletrônico tanto em vôo livre, quanto sujeito à ação das lentes seletoras, o que comprometeria a eficiência do aparelho. Desta forma, com os devidos procedimentos de isolamento magnético tomados, o campo magnético residual no interior da câmara foi medido inferior a 1mGauss.

3.10 Sistemas de vácuo e monitoramento

O espectrômetro é montado em uma câmara cilíndrica de alto vácuo de 72 litros, construída com material não magnético (Fig. 3.4). A câmara de vácuo é mantida aquecida por fitas de aquecimento, alimentadas por Variacs de 240 V e 10 A. Internamente, as lentes podem ser aquecidas por lâmpadas de projetor de 24 V e alimentadas também por Variacs de 240 V e 10 A.

O sistema de vácuo utilizado no espectrômetro é formado por uma bomba turbomolecular Pfeiffer – Balzers TPU510 e uma bomba mecânica Edwards E2M-18, para pré-vácuo propiciando pressões residuais da ordem de 10^{-7} torr, medidas através de um medidor de pressão iônico do tipo Pirani CVG101 *Worker Bee Instrutech*, em que podem ser monitoradas

por um módulo de controle IGM402 Hornet de entrada dupla. A condição de pré-vácuo pode ser monitorada, ainda, por outro medidor *Worker Bee Instrutech* monitorado pelo mesmo módulo Hornet. Os valores de pressão monitorados neste estágio, encontram-se entre 3 e 100 mTorr.

Um sistema automático de proteção contra aumento de pressões está associado ao monitor do medidor iônico, de forma que a bomba turbomolecular, 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 fique fora da faixa de 2×10^{-4} a 5×10^{-9} torr.

Todo o sistema de feixes cruzados é alimentado por uma fonte de tensão principal estável, com uma fonte de tensão UPS Powerware 9¹²⁰ (“*uninterruptible power supply*”) conectada adicionalmente para que se possa garantir que o sistema não sofra nenhuma interrupção caso a fonte de tensão principal venha a falhar.

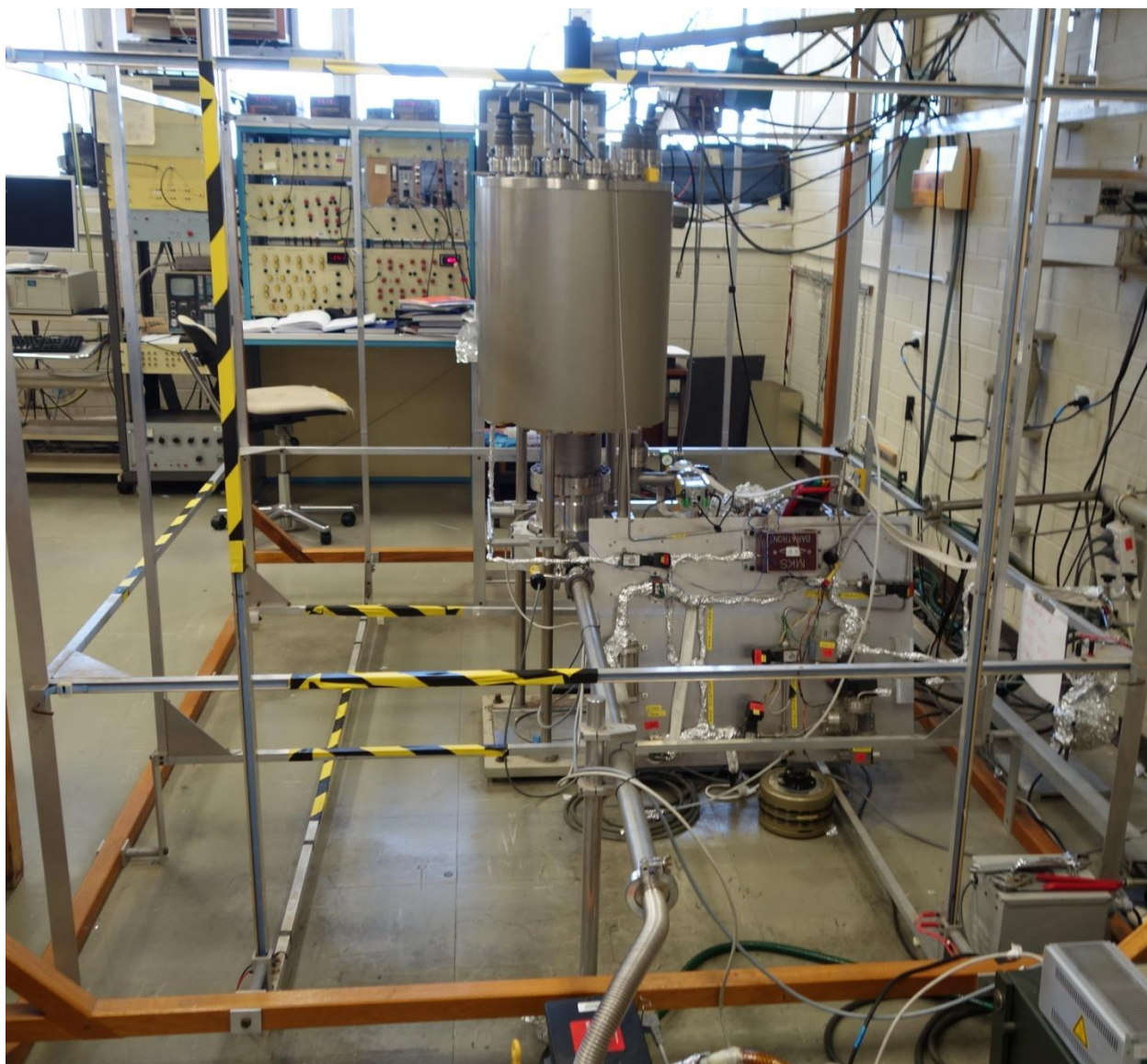


Figura 3.7 Vista externa do sistema completo. Linhas de gás, câmara de vácuo, eletrônica de controle e aquisição.

3.11 Determinação Experimental das Seções de Choque Diferenciais

O procedimento para determinação das seções de choque diferenciais está descrito detalhadamente por Trajmar *et al.* [79]. Neste procedimento, a intensidade, $N(E_0, \theta)_n$, de um processo de espalhamento n , no espectro de perda de energia, para uma energia incidente E_0 em

um ângulo de espalhamento θ , pode ser relacionada à seção de choque diferencial para este dado processo pela equação

$$N(E_0, \theta)_n = \int_{V,E} \sigma_n(E_0, \theta(r)) \eta(E_R, r) N(r) F(E_0, r) \Delta\Omega(r) dEdV_0. \quad (3.9)$$

Na equação anterior $\sigma_n(E_0, \theta(r))$ é a SCD para o processo n e $\eta(E_R, r)$ é a função eficiência de transmissão do analisador para diferentes energias dos elétrons espalhados que são transmitidos através deste. A energia residual dos elétrons é dada por $E_R = E_0 - \Delta E$, com ΔE a perda de energia. $N(r)$ é a densidade do feixe, $F(E_0, r)$ é o fluxo do feixe de elétrons incidente e $\Delta\Omega(r)$ é o ângulo sólido que o analisador pode cobrir em relação a região de colisão. Se a geometria de espalhamento é tal que a resolução angular é pequena em relação a esta, que, para o presente aparato, é observada uma resolução de aproximadamente 1° , e a resolução em energia é pequena em relação às mudanças significativas das seção de choque diferencial, tendo sido para o alvo de THFA de aproximadamente 80 meV e para o alvo de THF de aproximadamente 65 meV, a integral anterior pode ser simplificada tomando $\sigma_n(E_0, \theta(r)) = \text{SCD}(E_0, \theta(r))$ aproximadamente constante sobre os integrandos,

$$N(E_0, \theta)_n = \text{SCD}(E_0, \theta(r)) \int_{V,E} \eta(E_R, r) N(r) F(E_0, r) \Delta\Omega(r) dEdV_0. \quad (3.10)$$

A expressão anterior pode ser simplificada, ainda, dividindo-a pela respectiva expressão relacionada à intensidade de um processo elástico $\dot{N}(E_0, \theta)_0$. Estas intensidades para os processos inelásticos n e o processo elástico são essencialmente a área determinada pela deconvolução espectral do processo, que será indicada por $A_n(E_0, \theta)$ e $A_0(E_0, \theta)$, respectivamente. Os termos $N(r)$, $F(E_0, r)$ e $\Delta\Omega(r)$ são independentes da energia dos elétrons espalhados e, portanto, são idênticos para os processos elásticos e inelásticos.

O termo $\eta(E_R, r)$ é um parâmetro dependente especificamente de cada aparato experimental e, para alguns casos, dependente do alvo gasoso a ser investigado, uma vez que

este pode mudar as configurações eletrostáticas do espectrômetro. Para uma devida descrição desta função é necessário, portanto, caracterizá-la, de modo que o espectro obtido para uma dada energia E_0 e ângulo de espalhamento θ reflita o real comportamento do espalhamento. Com isso, obtêm-se as relações:

$$\frac{A_n(E_0, \theta)}{A_0(E_0, \theta)} = \eta \frac{SCD_n(E_0, \theta)}{SCD_0(E_0, \theta)} , \quad (3.11)$$

$$SCD_n(E_0, \theta) = \eta R_n(E_0, \theta) SCD_0(E_0, \theta) , \quad (3.12)$$

$$R_n(E_0, \theta) = \frac{A_n(E_0, \theta)}{A_0(E_0, \theta)} . \quad (3.13)$$

Da Equação 3.12 é possível, portanto, obter a seção de choque diferencial $SCD_n(E_0, \theta)$ para um processo inelástico n , através da razão entre as áreas de intensidade dos processos inelásticos e elásticos $R_n(E_0, \theta)$. As áreas são determinadas experimentalmente, com a ajuda da deconvolução espectral dos espectros obtidos, caracterizando a função eficiência de transmissão do espectrômetro e relacionando-os com a seção de choque elástica para a energia de impacto e ângulo de espalhamento específico $SCD_0(E_0, \theta)$.

Através da metodologia de M. Allan [74], a eficiência de transmissão do presente espectrômetro pode ser mantida constante para as faixas de perda de energia analisadas, com η sendo um função constante, de valor aproximadamente 1, com erro estimado em 20%.

Para se obter as áreas das Gaussianas relacionadas a cada processo elástico e inelástico são tomados os valores dos pontos inicial e final do rampeamento de perda de energia que foram previamente definidos e armazenados. A largura de cada um dos 512 canais é determinada por:

$$largura\ dos\ canais = \frac{(E_{m\acute{a}x} - E_{m\grave{i}n})}{512} . \quad (3.14)$$

No presente experimento a largura mínima que pode ser atingida dos canais foi da ordem de 20 meV. 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 o processo de deconvolução espectral dos dados experimentais é utilizado um programa em linguagem Fortran, que visa ajustar cada banda no espectro medido a um perfil Gaussiano, que utiliza-se do método de ajuste dos mínimos quadrados, baseado no método de Marquardt, conforme discutido por Bevington *et al.* [80]. Ademais, o programa é capaz de ajustar vários perfis Gaussianos ou Lorentzianos que, somados, devem representar o perfil dos dados experimentais.

Neste trabalho apenas perfis Gaussianos na forma dada pela equação a seguir foram utilizados:

$$f(x) = \frac{B}{\delta\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\delta^2}}, \quad (3.15)$$

com

$$\delta = \frac{\Delta E^w}{2,355}. \quad (3.16)$$

Na Equação 3.15, δ é o desvio padrão, x_0 corresponde a perda de energia que define a posição do centro da gaussiana e o fator $B/\delta\sqrt{2\pi}$ é a amplitude.

Durante a deconvolução espectral, os valores da posição das gaussianas x_0 são previamente determinados com a ajuda de dados experimentais ou teóricos previamente definidos, como em Limão-Vieira *et al.* [18] para THFA, e mantidos fixos durante todo o processo de análise de dados para todos os ângulos de espalhamento de uma amostra. Os únicos valores ajustáveis do programa de análise para os programas são a posição central x_0 da gaussiana que representa o espalhamento elástico, que irá, a partir deste, definir a posição das outras gaussianas para os processos inelásticos, e a largura ΔE^w de cada gaussiana, definida majoritariamente pela resolução em energia do experimento.

O programa tem a função, então, de ajustar a amplitude das Gaussianas $B/\delta\sqrt{2\pi}$, que é a única variável, para que, no fim, a soma de todas as gaussianas represente o perfil dos dados experimentais obtidos.

Um exemplo de deconvolução espectral feito por este método é mostrado a seguir:

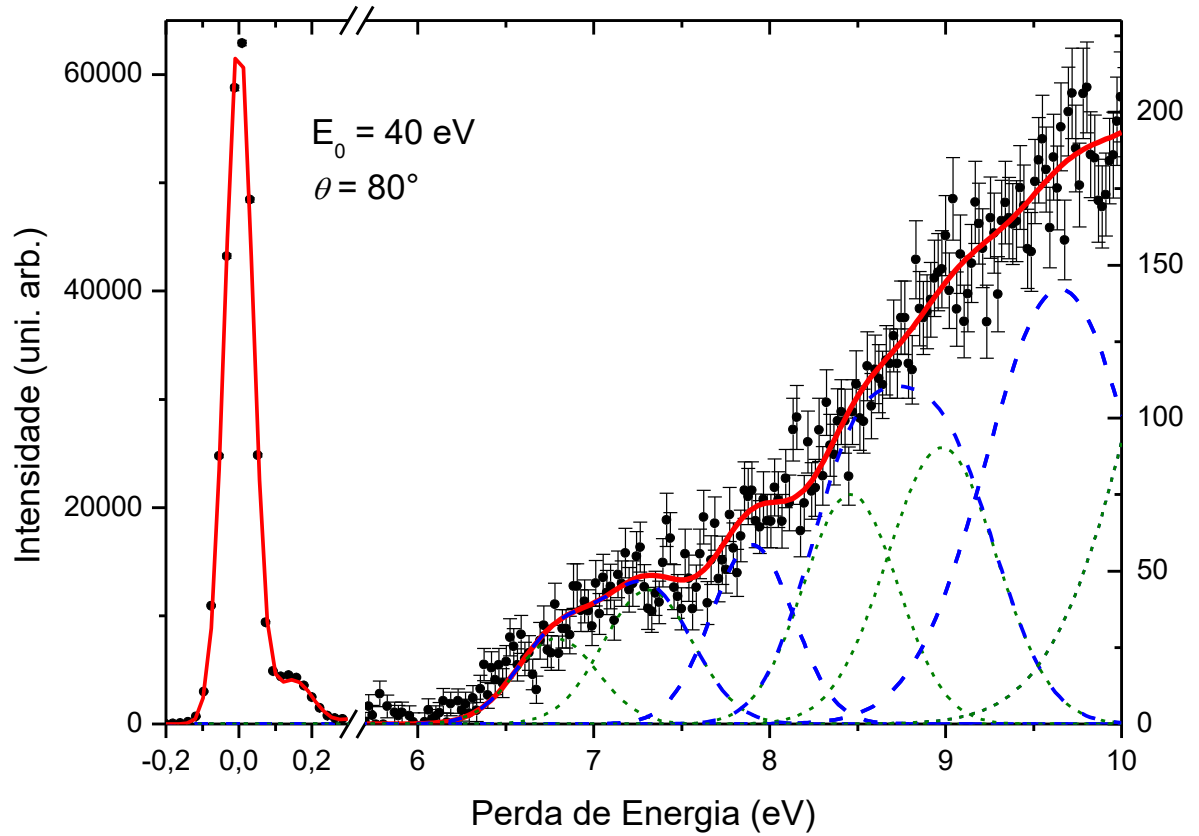


Figura 3.8: Espectro de Perda de Energia de Elétrons para THFA à energia de impacto de $E_0=40 \text{ eV}$ e ângulo de espalhamento de 80° . As linhas verdes representam as gaussianas individuais, as curvas em azul representam a das gaussianas que representam correspondem a uma soma de estados excitados de Rydberg e as curvas em vermelho representam a soma de todas as gaussianas que melhor representam os dados experimentais.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

4.1 Espectroscopia e estados eletrônicos excitados da molécula de α -Tetrahidrofurfuril Álcool

4.1.1 α -Tetrahidrofurfuril Álcool – THFA

O álcool α – Tetrahidrofurfuril (THFA) (α - C₅H₁₀O₂) é uma função orgânica similar ao Ciclopentano e ao Tetrahidrofurano (THF), como pode ser visto na figura 4.1.

Em seu estado fundamental, a molécula de THFA tem uma simetria C₁. A espécie disponível para esta simetria é do tipo A e a configuração eletrônica para o orbital de valência mais externo do estado fundamental \tilde{X}^1A é (23a)²(24a)²(25a)²(26a)²(27a)²(28a)² [18].

A importância de seu estudo se dá por este componente ser um excelente análogo para a desoxirribose presente no DNA [81]. THFA é, também, considerado um solvente verde e um intermediário químico para a indústria química e farmacêutica, como agricultura, produtos de limpeza e de pintura.

À temperatura e pressão ambientes, THFA é líquido, possui ponto de fusão de -80 °C e ponto de ebulição de 178 °C.

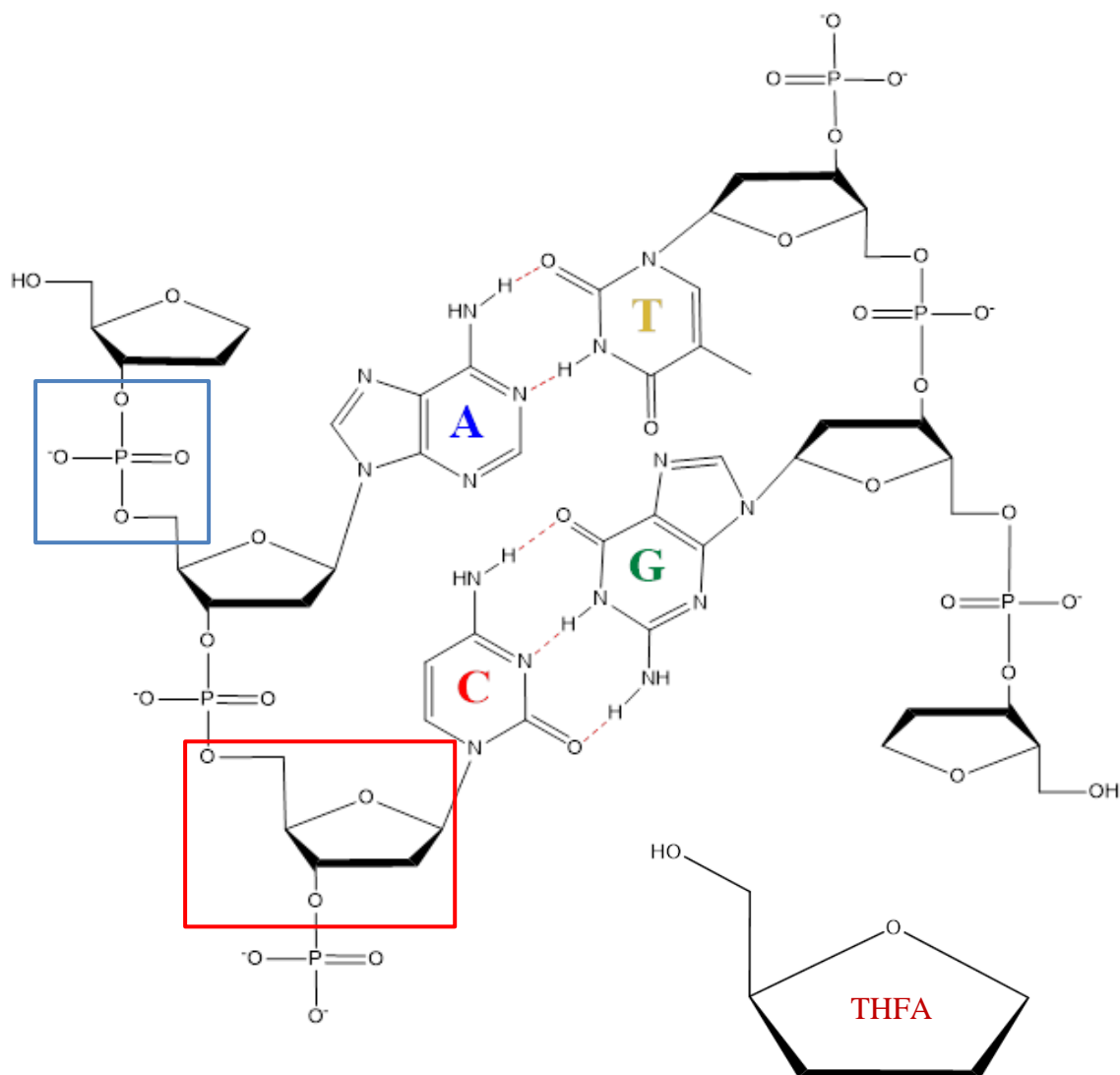


Figura 4.1: Molécula DNA (esquerda acima) onde são evidenciados a: **A** – adenina; **T** – timina; **C** – citosina; **G** – guanina, a desoxirribose assinalado em **vermelho**, o grupo fosfato em **azul**, e **THFA** – α -Tetrahydrofurfuril Álcool.

A molécula de THFA tem um forte momento de dipolo permanente de magnitude de aproximadamente 2D e uma polarizabilidade de dipolo considerável de aproximadamente ~ 70.18 u.a. [12], [82], [18].

4.1.2 Espectros de Perda de Energia de Elétron de α -Tetrahidrofurfuril Álcool – THFA

Para a determinação de seções de choque diferenciais absolutas de excitação para o impacto de elétrons das séries de Rydberg dos estados eletrônicos do THFA, foram obtidos, experimentalmente, espectros de perda de energia de elétrons, como pode ser visto a seguir.

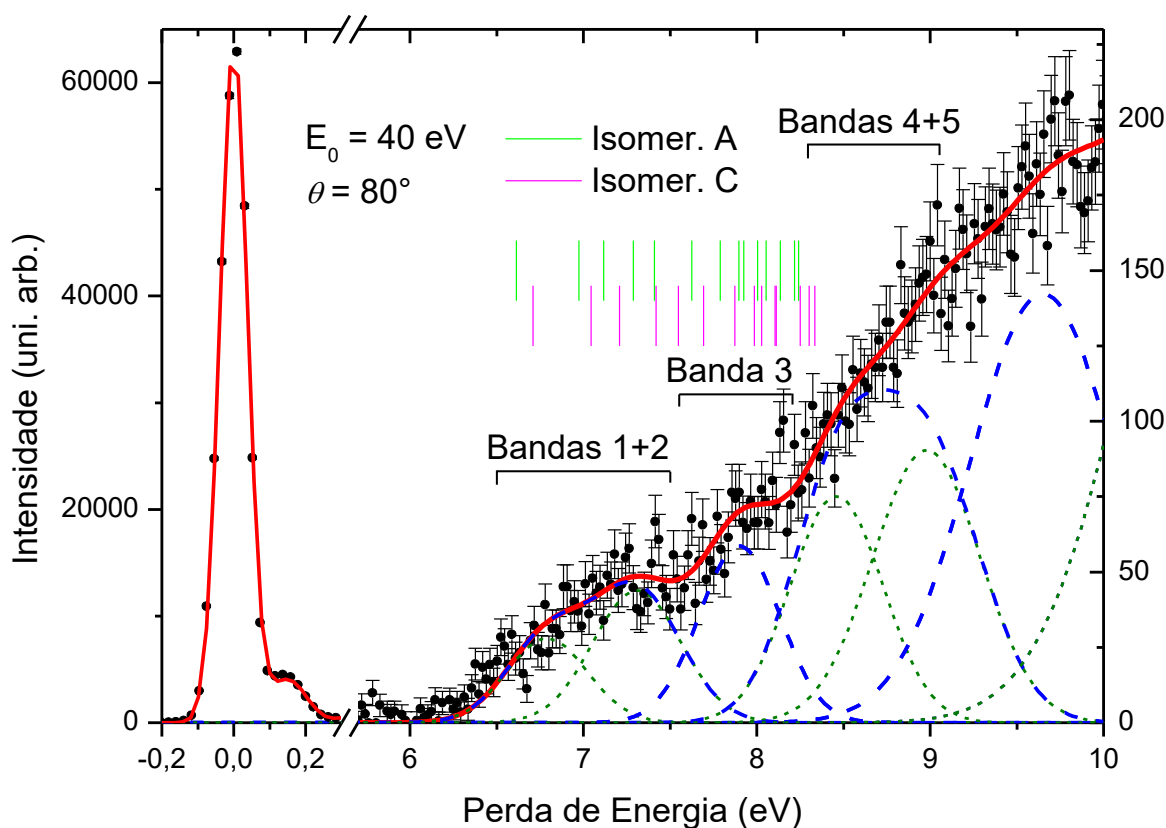


Figura 4.2: Espectro de perda de energia de elétrons característico para THFA.

A posição e a largura a meia altura de cada gaussiana utilizada para a deconvolução espectral foram estabelecidas através da consideração dos dados experimentais de fotoabsorção de Limão-Vieira *et al.* [18] e das características de resolução em energia do feixe de elétrons incidentes, que foi observado ser da ordem de 80 meV. Os valores característicos das transições de estados de Rydberg são apresentados na tabela 4.1, a seguir:

Tabela 4.1: Designações das posições das gaussianas que representam as excitações dos estados de Rydberg do THFA.

Banda	Intervalo de Perda de Energia (eV)	Posição Central da Deconvolução
1	6,2-7,0	6,8
2	7,0-7,6	4,3
3	7,6-8,2	7,9
4	8,2-8,7	8,5
5	8,7-9,3	9,0

Cálculos iniciais, usando o programa MOLPRO, foram realizados por Limão-Vieira *et al.* [18] para determinar a geometria e energias de excitação de moléculas neutras. A geometria foi otimizada no nível MP2, usando os conjuntos de bases cc-pVTZ e aug-cc-pVD.

Tais cálculos preveem a presença de quatro confôrmeros de THFA em uma amostra a temperatura de 25 °C, sendo estes A, B C e D. Para a primeira base de orbitais foi encontrado com abundância relativa de 0,37, 0,13, 0,37 e 0,11, respectivamente. Já para a segunda, de 0,32, 0,16, 0,36 e 0,14, respectivamente.

A geometria dos dois confôrmeros mais abundantes presentes na amostra pode ser vista na Figura 4.3.

Uma descrição completa dos estados eletrônicos desta moléculas pode ser encontrada no trabalho de Limão-Vieira *et al.* [18]. Os valores das energias de excitação dos estados eletrônicos calculados para os dois confôrmeros mais populosos esperados para a amostra estudada podem ser vistos na Tabela 4.2 a seguir:

Tabela 4.2: Energias de Excitação Verticais Calculadas por Limão-Vieira *et al.* [18]

Estado	Energia de Excitação (eV)	
	Confôrmero A	Confôrmero C
1 ¹ A		
2 ¹ A	6,613	6,709
3 ¹ A	6,974	7,044
4 ¹ A	7,117	7,208
5 ¹ A	7,287	7,419
6 ¹ A	7,409	7,549
7 ¹ A	7,626	7,694
8 ¹ A	7,789	7,873
9 ¹ A	7,898	7,987
10 ¹ A	7,925	8,029
11 ¹ A	8,005	8,106
12 ¹ A	8,054	8,112
13 ¹ A	8,136	8,250
14 ¹ A	8,217	8,303
15 ¹ A	8,240	8,335

4.1.3 Seções de Choque Diferenciais (SCD) para processos de excitação eletrônica de THFA

A partir dos espectros de perda de energia apresentados na seção anterior (Figura 4.2), é possível obter as seções de choque dos processos de excitação, por meio da metodologia de deconvolução espectral apresentada no Capítulo 3, que segue o trabalho de Campbell *et al.* [84].

Em posse das áreas representativas de cada banda espectral, de processos elásticos e inelásticos, é utilizada a expressão a seguir:

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

$$R_n = \frac{A_n(E_0, \theta)}{A_0(E_0, \theta)}, \quad (4.2)$$

onde $SCD_n(E_0, \theta)$ representa a seção de choque inelástica, $SCD_0(E_0, \theta)$ a seção de choque elástica, $A_n(E_0, \theta)$ e $A_0(E_0, \theta)$ as áreas dos processos inelásticos e elásticos, respectivamente, e R_n a razão entre as áreas inelásticas e elásticas, por definição.

Pelo fato do THFA ser uma molécula de difícil estudo em fase gasosa, por apresentar baixa pressão de vapor, dados experimentais de espalhamento de elétrons ainda são escassos ou inexistentes para alguns tipos de processos, como é o caso dos dados referentes às seções de choque diferenciais elásticas. Assim, com o intuito de contornar tal problema, foram realizados cálculos utilizando os métodos IAM-SCAR+Transições Rotacionais para seções de choque diferenciais elásticas. Os valores dos dados teóricos calculados são apresentados na Figura 4.4.

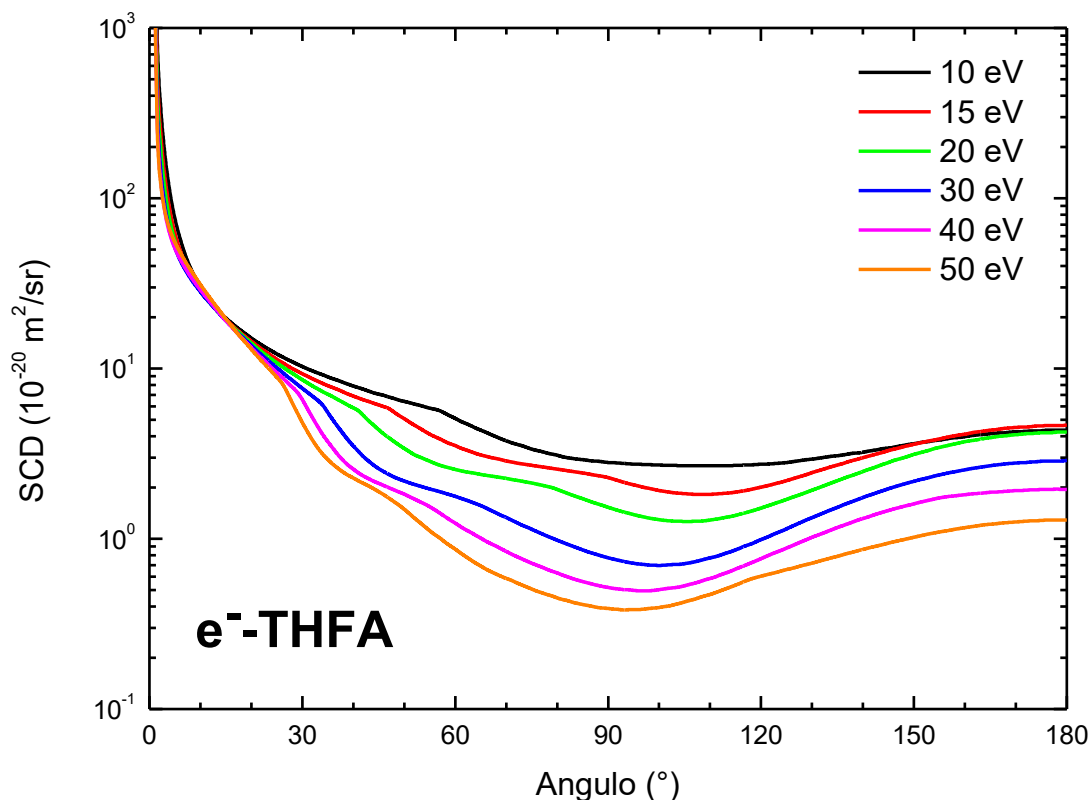


Figura 4.4: Curvas de seções de choque diferenciais elásticas ($\times 10^{-20} \text{ m}^2$) calculadas através do método IAM-SCAR + Transições Rotacionais para energias de 10–50 eV.

Cálculos similares, utilizando o método IAM-SCAR para as seções de choque elásticas, estão presentes na literatura para uma variada gama de moléculas e energias de incidência dos elétrons. Nos trabalhos de Kato *et al.*[40], [85] e Murai *et al.* [86], para as moléculas de SiF_4 , GeF_4 e OSC e CS_2 , respectivamente, foi constatado que, para energias inferiores a 20 eV, seus dados teóricos estão em ótima concordância com dados experimentais obtidos por diferentes grupos. Já no trabalho realizado por Palihawadana *et al.* [45] pode ser observado que tais cálculos têm ótima concordância com os dados experimentais para energias inferiores a 50 eV, para a molécula de 1,4-fluoxano.

Deve-se destacar, porém, os trabalhos de Fuss *et al.* [48], [87], que investigou a molécula quimicamente similar THF. Em seus estudos foi constatado que o método IAM-SCAR teve excelente concordância para energias menores que 20 eV.

Pelos motivos listados anteriormente, pode-se concluir que os cálculos IAM-SCAR + Transições Rotacionais para seções de choque diferenciais são uma excelente ferramenta para obtenção de dados de seções de choque diferenciais inelásticas de THFA, podendo representar, satisfatoriamente, os processos elásticos para as energias de impacto estudadas, 20, 30, 40 e 50 eV, com margem de erro estimada em 10%.

Os valores experimentais das razões entre as áreas de intensidade dos processos inelásticos e elásticos $R_n(E_0, \theta)$, as seções de choque diferenciais $SCD_n(E_0, \theta)$, obtidas por meio da Equação 4.1 conjuntamente com os dados teóricos de IAM-SCAR + Transições Rotacionais, apresentados na Figura 4.4, e suas incertezas são mostrados nas Tabelas 4.3 - 45.

Tabela 4.3: Valores das razões R_n ($\times 10^{-3}$), seções de choque diferenciais SCD_n ($\times 10^{-23}$ m²/rad) e suas incertezas (%) para as energias de impacto de excitação dos estados de Rydberg de THFA para as bandas 1+2 (intervalo de perda de energia de 6,2-7,6 eV).

θ (°)	Energia de Impacto E_0											
	20 eV			30 eV			40 eV			50 eV		
	R_n	SCD_n	Incetezas	R_n	SCD_n	Incetezas	R_n	SCD_n	Incetezas	R_n	SCD_n	Incetezas
10	3.93	265.21	27.5									
15	3.50	117.08	25.1	3.31	96.32	23.3	3.25	106.85	24.0	3,26	103,02	24,4
20	3.26	45.90	27.8	3.80	51.76	23.6	4.84	64.07	24.9	5,86	75,85	24,1
30	5.22	44.74	25.2	4.87	37.21	28.6	6.21	40.86	27.2	5,04	24,13	35,2
40	5.86	34.45	24.9	5.58	19.52	27.0	6.38	16.33	27.0	5,37	12,20	38,0
50	6.14	20.81	23.2	6.13	13.36	25.2	6.63	12.13	27.7	4,29	6,41	47,4
60	6.74	17.22	31.8	6.65	11.81	25.2	6.55	8.09	31.8	6,58	5,73	40,8
70	7.90	17.85	28.4	8.94	11.92	30.3	7.21	6.08	29.4	6,69	3,92	32,4
80	8.95	17.45	29.0	9.93	9.73	28.9	7.72	4.86	26.5	5,66	2,54	42,0
90	9.25	14.15	27.2	10.82	8.36	25.9	8.02	4.15	31.6	6,72	2,61	37,6

Tabela 4.4: Valores das razões R_n ($\times 10^{-3}$) entre as áreas dos processos inelásticos e elásticos, seções de choque diferenciais SCD_n ($\times 10^{-23}$ m²/rad) e suas incertezas (%) para as energias de impacto de excitação dos estados de Rydberg de THFA para as banda 3 (intervalo de perda de energia de 7,6 – 8,2 eV).

θ (°)	Energia de Impacto E_0											
	20 eV			30 eV			40 eV			50 eV		
	R_n	SCD_n	Incetezas	R_n	SCD_n	Incetezas	R_n	SCD_n	Incetezas	R_n	SCD_n	Incetezas
10	2,13	143,55	29,8									
15	1,94	65,11	25,7	2,41	70,21	24,4	2,45	80,72	23,7	2,73	86,29	23,8
20	2,05	28,86	29,5	3,20	43,51	24,3	2,46	45,71	24,3	4,24	54,80	24,2
30	3,57	30,59	27,7	3,31	25,29	29,8	2,47	31,99	26,4	4,51	21,57	33,4
40	3,83	22,55	24,5	4,90	17,14	24,4	2,48	11,71	28,1	4,10	9,32	35,9
50	4,33	14,66	23,6	4,62	10,07	24,9	2,49	9,17	27,6	4,23	6,31	36,0
60	4,89	12,48	30,4	4,93	8,75	26,9	2,50	6,02	33,2	4,68	4,08	37,2
70	4,83	10,92	30,0	7,07	9,43	26,0	2,51	4,21	33,5	4,40	2,57	30,5
80	5,68	11,06	29,2	7,95	7,80	29,4	2,52	3,72	25,9	5,34	2,39	34,4
90	6,17	9,44	29,5	8,01	6,20	25,3	2,53	3,22	30,6	4,86	1,89	35,8

Tabela 4.5: Valores das razões R_n ($\times 10^{-3}$) entre as áreas dos processos inelásticos e elásticos, seções de choque diferenciais SCD_n ($\times 10^{-23}$ m²/rad) e suas incertezas (%) para as energias de impacto de excitação dos estados de Rydberg de THFA para as banda 4+5 (intervalo de perda de energia de 8,2 – 9,3 eV).

θ (°)	Energia de Impacto E_0											
	20 eV			30 Ev			40 eV			50 eV		
	R_n	SCD_n	Incertezas	R_n	SCD_n	Incertezas	R_n	SCD_n	Incertezas	R_n	SCD_n	Incertezas
10	5.52	373.21	26.4									
15	5.44	182.10	24.2	6.44	187.60	23.3	6.59	216.98	23.0	7,49	236,96	23,2
20	5.64	79.23	32.9	8.15	110.93	23.8	9.62	127.46	23.3	12,55	162,40	23,1
30	10.43	89.36	32.4	10.89	83.22	25.8	13.44	88.47	24.2	13,80	66,07	26,2
40	11.16	65.62	23.7	13.89	48.60	23.3	13.93	35.64	24.5	13,31	30,22	27,0
50	13.03	44.16	22.6	14.89	32.47	23.3	14.34	26.24	24.3	11,38	16,99	29,5
60	13.43	34.31	25.7	17.01	30.19	23.1	16.88	20.84	25.1	14,42	12,56	28,2
70	15.33	34.64	25.5	18.60	24.79	26.2	17.69	14.91	24.5	16,49	9,65	25,2
80	17.14	33.40	24.4	29.13	28.55	32.1	20.52	12.93	23.5	17,16	7,69	26,9
90	20.04	30.64	24.0	24.74	19.13	23.9	22.23	11.51	24.7	17,49	6,80	26,6

Os valores apresentados nas Tabelas 4.3 – 4.5 são apresentados na Figura 4.5.

Em tal figura foi adicionada a respectiva curva para os dados teóricos IAM-SCAR + Transições Rotacionais calculados, multiplicados por um fator de reescala de 0,01, para as seções de choque elásticas à energia de impacto de 30 eV.

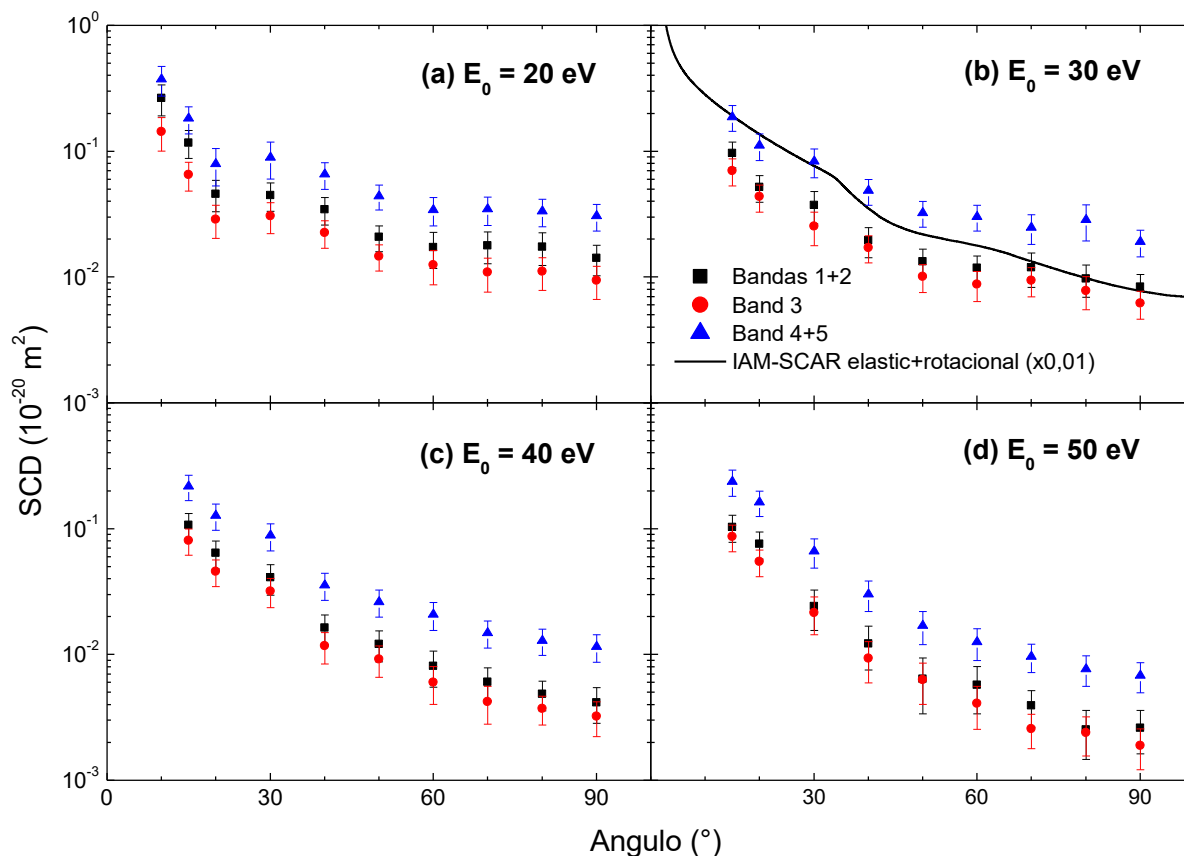


Figura 4.5: Seções de choque diferenciais inelásticas para estados de excitação eletrônica de THFA para energias de impacto de (a) 20 eV, (b) 30 eV, (c) 40 eV, e (d) 50 eV.

Na figura anterior pode-se perceber que a distribuição angular das excitações de bandas de Rydberg é aproximadamente idêntica, dentro do intervalo de erros, para as diferentes energias de impacto. Esta característica foi observada anteriormente por Brunger *et al.* [88] para molécula NO. Foi acrescentada, ainda, na Figura 4.5, a curva dos dados teóricos para as SCD's realizados através do método IAM-SCAR + Rotacional. Uma comparação da distribuição angular das SCD's elásticas com suas SCD's inelásticas evidencia que, para médios e altos

ângulos, as magnitudes das SCD's inelásticas são mais proeminentes que aquelas para espalhamentos elásticos, acentuados para valores de espalhamento angular maiores que 40° . Este comportamento corrobora para a especulação da presença de processos de troca entre elétrons incidentes e constituintes do alvo, já que é sabido que tais processos são observados em espalhamentos a médios e altos ângulos de espalhamento. Evidência similar foi observada em outros trabalhos, de Do *et al.*[89], de Da Costa *et al.*[90] e Jones *et al.* [91]. Evidencia-se, assim, o fato das interações de troca serem mais importantes na descrição dos processos inelásticos do que os elásticos.

As características angulares dos valores de seções de choque diferenciais também evidenciam o fato das magnitudes das SCD's serem consideravelmente maiores a baixos ângulos de espalhamento. Tal característica é observada para aquelas moléculas que apresentam forte polarizabilidade de dipolo e momento de dipolo permanente, presentes em THFA.

A partir da análise da Figura 4.2 e 4.5, nota-se que a magnitude das SCD's para as bandas 4+5 são significativamente maiores que aquelas apresentadas para as bandas 1+2, sendo a banda 3 menor que 1+2.

Já na Figura 4.6 são mostradas as SCD's para THFA e sua molécula similar THF presentes no trabalho de Do *et al.* [11], para as bandas de Rydberg 1+2 e 3 para transições eletrônicas e energias de impacto de 20, 30 e 50 eV. Pode ser percebido que, para ângulos de espalhamento menores que 30° , as respectivas SCD's são, de certa forma, comparáveis em magnitude, considerando seus erros associados.

A Figura 4.5 demonstra que as magnitudes das SCD's são significativamente maiores à medida que o ângulo de espalhamento se aproxima de 0° . A similaridade e o comportamento a ângulos próximos de 0° tem forte relação com o fato de ambas as moléculas terem momento de dipolo permanente μ consideráveis, tendo o THFA $\mu \approx 2D$ e o THF $\mu \approx 1.63D$. Tais evidências remontam ao fato de que a dinâmica de espalhamento dos elétrons por moléculas para baixos ângulos de espalhamento pode ser dominada pelas interações relacionadas ao momento de dipolo permanente presentes na molécula, fazendo com que as suas seções de choque diferenciais tenham tal comportamento.

A diferença nos valores de SCD's para ângulos de espalhamento iguais ou maiores que 30° deve-se ao fato de a molécula de THFA ter uma polarizabilidade de dipolo α consideravelmente maior ($\alpha \approx 70,18 u. a$ [82]) que THF ($\alpha \approx 47,08 u. a$ [92]). Fisicamente, este aspecto se dá, pois, com a aproximação de uma partícula carregada, a nuvem eletrônica da

molécula é perturbada e a polarizabilidade α é a medida desta distorção.

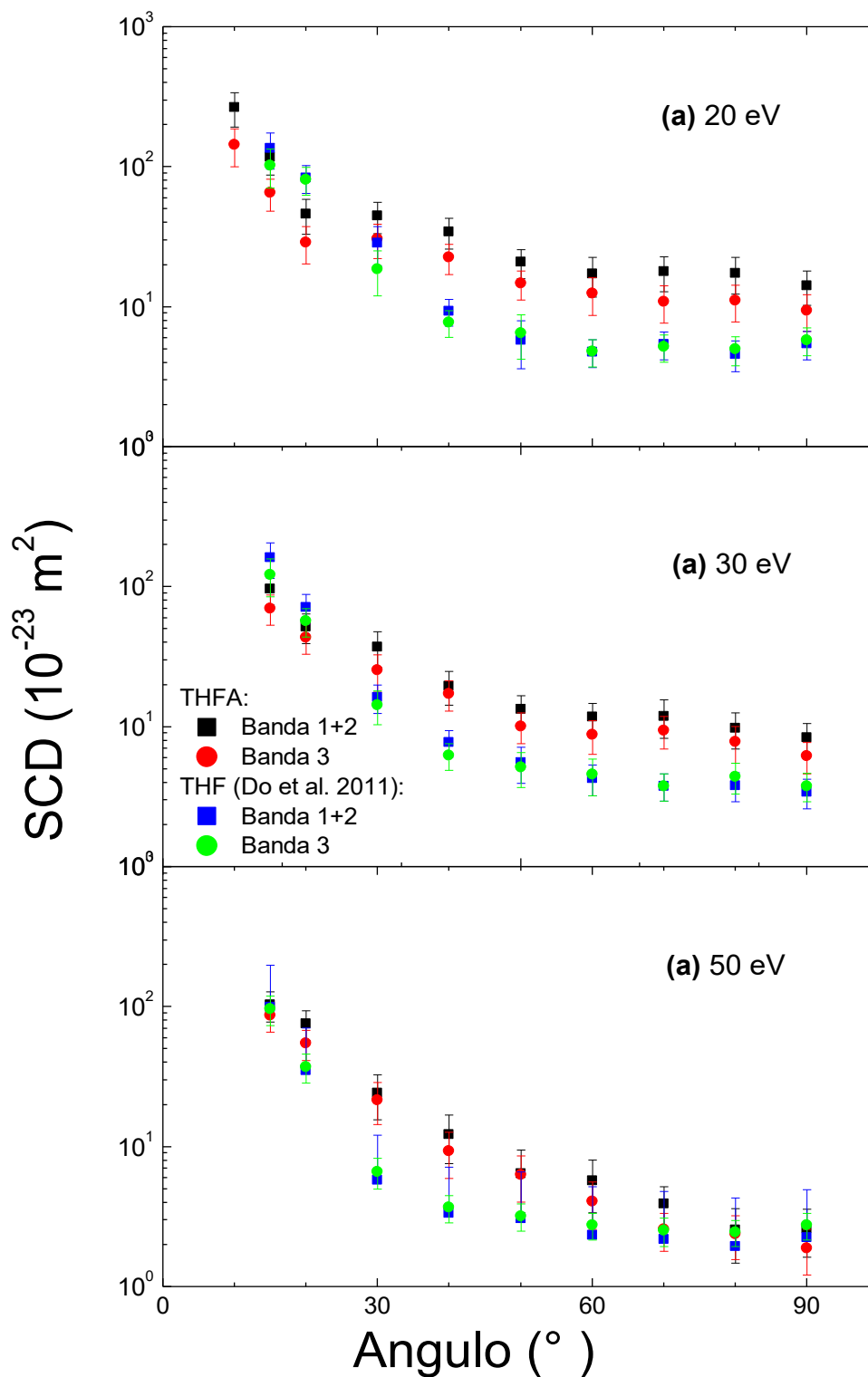


Figura 4.6: Comparação entre as presentes SCDs de excitação eletrônica dos estados de Rydberg para THFA, bandas 1+2 e 3, e os respectivos dados para THF apresentados por Do *et al.*[11] às energias de impacto de (a) 20 eV, (b) 30 eV e (c) 50 eV.

4.1.4 Seções de Choque Integrais (SCI) para excitação de estados eletrônicos de Rydberg para a molécula de THFA

Nesta seção serão apresentadas medidas de Seções de Choque Integrais (SCI's) para a excitação por impacto de elétrons dos estados excitados de Rydberg de THFA para energia de impacto de 20 eV, 30 eV, 40 eV e 50 eV.

Dados de SCI podem ser obtidos utilizando-se a metodologia presente no trabalho de Masin *et al.* [76] e descritos anteriormente nos Capítulos 2 e 3. Em vista das limitações físicas do espectrômetro, a variação angular do analisador de elétrons é limitada superiormente à 90°. Já para os valores menores que 15° a limitação é definida pela indistinguibilidade do feixe primário dos elétrons e os espalhados pelo alvo. Para contornar essas limitações, realiza-se a extrapolação e a interpolação dos dados experimentais para valores de SCD's a ângulos menores que 15° e maiores que 90°, utilizando o formalismo de força de oscilador generalizado para transições de estados opticamente permitidas [36], como descrito no Capítulo 2, Seção 2.3.

A figura 4.7 mostra a extrapolação das SCD's, para ângulos inferiores a 15° e maiores que 90°, e a interpolação, realizada entre a faixa de erros estimada, pela qual é realizada a integração a fim de se obter as SCI's por meio da equação:

$$SCI_n(E_0) = 2\pi \int_0^\pi SCD_n(E_0, \theta) \sin\theta d\theta. \quad (4.3)$$

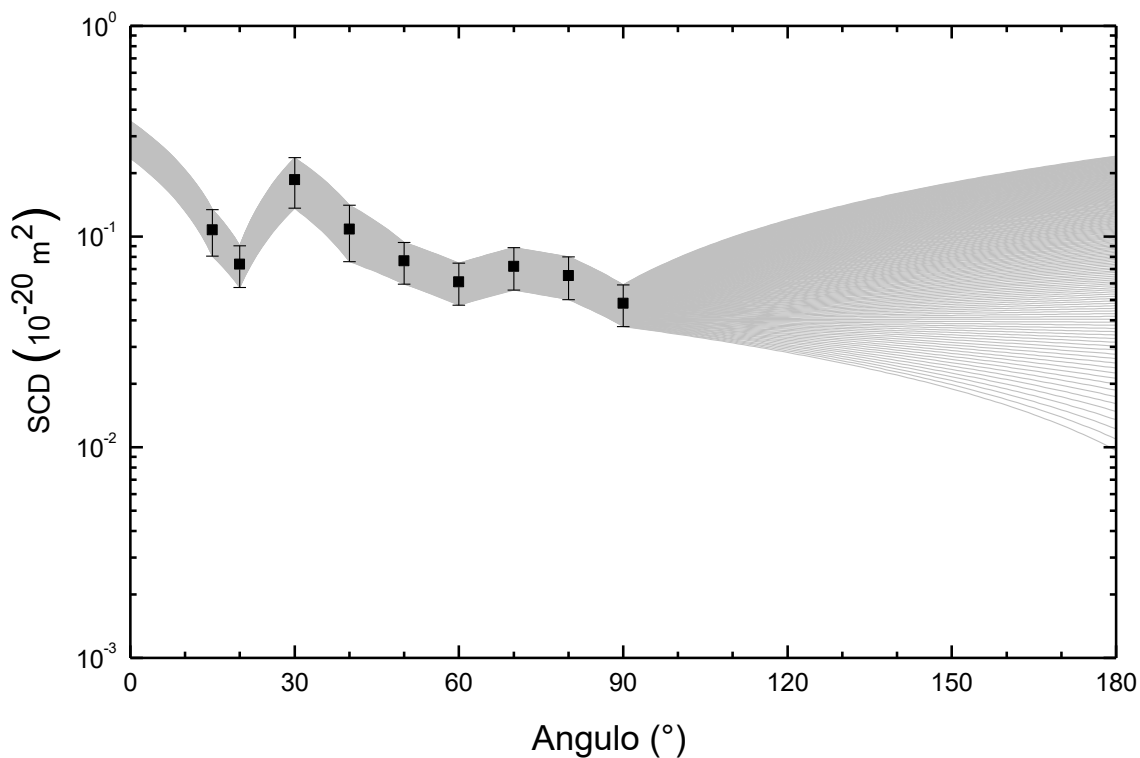


Figura 4.7: Resultados Experimentais, Interpolação e Extrapolação dos dados de SCD para a obtenção da SCI.

Feitos os procedimentos para a obtenção das SCI's, as seções de choque integrais para as bandas 1+2, 3 e 4+5 para as excitações de estados de Rydberg para a molécula de THFA é mostrada na Tabela 4.6 e Figura 4.8, a seguir:

Tabela 4.6: Seção de choque integral ($\times 10^{-20} \text{ m}^2$) e incerteza absoluta ($\times 10^{-20} \text{ m}^2$) para excitação dos estados de Rydberg por impacto de elétrons em estruturas de THFA.

Bandas	20 eV		30 eV		40 eV		50 eV	
	ICS	Incerteza	ICS	Incerteza	ICS	Incerteza	ICS	Incerteza
1+2	34,33	14,65	22,03	8,96	17,06	6,11	13,65	4,98
3	22,11	9,77	16,64	6,68	12,87	4,63	10,84	3,74
4+5	67,03	29,23	49,94	19,88	39,42	13,98	32,99	10,76
Soma	123,47	34,12	88,61	22,81	69,35	15,94	57,48	12,43

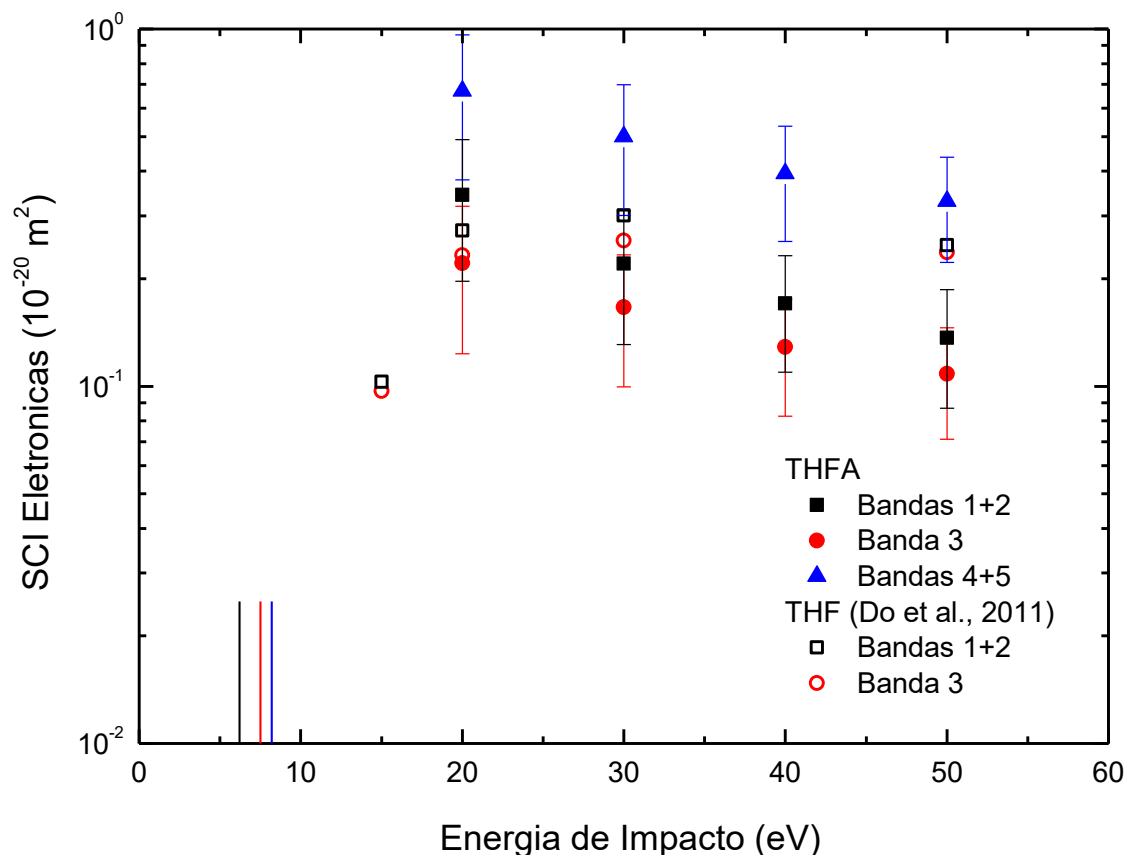


Figura 4.8: Seções de choque integral para as excitações de estados eletrônicos de Rydberg para THFA e THF.

Na Figura 4.8, pode-se observar que as SCIs, para as excitações das bandas de estados de Rydberg, decrescem em magnitude a partir da energia de impacto de 20 eV até 50 eV. O comportamento decrescente das SCIs é, aproximadamente, o mesmo para todas as bandas, sendo as bandas 4+5 maiores que as bandas 1+2, que, por sua vez, são maiores que a banda 3, corroborando o comportamento anteriormente visto para as SCDs.

Com o acréscimo dos dados das bandas 1+2 e 3 de THF estudadas por Do *et al.* [92] para energias de impacto idênticas às investigadas no presente trabalho, ficam evidentes as similaridades em magnitude e dependência energética das SCIs dentro das incertezas apresentadas. Este fato reforça a expectativa de que as características de polarizabilidade de dipolo e momento de dipolo permanente, que são comparáveis em magnitude para as duas moléculas, descrevem papel principal nas colisões entre elétrons e moléculas.

Em conjunto com os dados experimentais obtidos acima, foram feitos cálculos para a obtenção das seções de choque total de ionização para interações elétron-THFA, utilizando as aproximações de Encontro de Dipolo Binário (*Binary-encouter-Dipole- BEB*) [53], descrito no Capítulo 2, Seção 2.8 . Nesse modelo, utiliza-se a energia de ligação do estado ligado B_i , a média da energia do elétron U_i e o número de ocupação do elétrons N_i , de cada orbital molecular i , para se calcular a seção de choque de ionização parcial Q_i :

$$Q_i(t_i) = \frac{4\pi a_0^2 N_i \left(\frac{R}{B_i}\right)^2}{t_i + u_i + 1} \left[\frac{\ln t_i}{2} \left(1 - \frac{1}{t_i^2}\right) + 1 - \frac{1}{t_i} - \frac{\ln t_i}{t_i + 1} \right] \quad (4.4)$$

onde $t_i = T/B_i$ com T sendo a energia cinética reduzida, $u_i = U_i/B_i$, a_0 é o raio de Bohr e R a energia de Rydberg (13,6 eV).

A seção de choque total de ionização Q_{ion} é obtida somando-se os Q_i 's dos orbitais moleculares:

$$Q_{ion}(T) = \sum_{i=1}^{N_0} Q_i(t_i) \quad (4.5)$$

onde, N_0 é o número de orbitais moleculares ocupados e $T \equiv E_0$. Os valores de B_i , U_i e N_i foram determinados através de cálculos químico-quânticos, utilizando o código GAUSSIAN09 no nível B3LYP/aug-cc-pVDZ.

Os resultados destes cálculos e aqueles utilizando o método IAM-SCAR são apresentados a seguir:

Tabela 4.7: Cálculos IAM–SCAR para Seções de Choque Total – SCT, Seções de Choque Integrais Elásticas – SCI Elástica, SCI Rotacional, SCI Inelásticas e SCI de Ionização. Unidades de ($\times 10^{-16}$ cm²).

E_0 (eV)	SCT	SCI Elástica	SCI Rotacional	SCI Inelástica	SCI Ionização
1	328.47	97.73	230.74	0	0
1.5	252.31	91.29	161.02	0	0
2	209.46	84.85	124.61	0	0
3	159.90	73.09	86.81	0	0
4	134.70	67.77	66.93	0	0
5	119.02	64.13	54.89	0	0
7	99.41	59.09	40.32	0	0
10	83.45	54.05	29.30	0.10	0
15	70.96	47.04	20.22	2.17	1.53
20	64.76	39.48	15.57	4.00	5.71
30	57.66	29.96	10.73	3.84	13.13
40	52.70	25.29	8.23	3.39	15.79
50	48.83	22.32	6.72	3.19	16.60
70	43.10	18.54	4.93	2.94	16.69
100	37.30	15.32	3.56	2.74	15.68
150	31.00	12.32	2.44	2.52	13.72
200	26.89	10.50	1.88	2.41	12.10
300	21.54	8.29	1.29	2.13	9.83
400	18.11	6.94	0.98	1.96	8.23
500	15.70	5.99	0.78	1.79	7.14
700	12.52	4.76	0.59	1.54	5.63
1000	9.66	3.67	0.42	1.26	4.31

Os dados são dispostos conjuntamente na Figura 4.9, onde podem ser comparados.

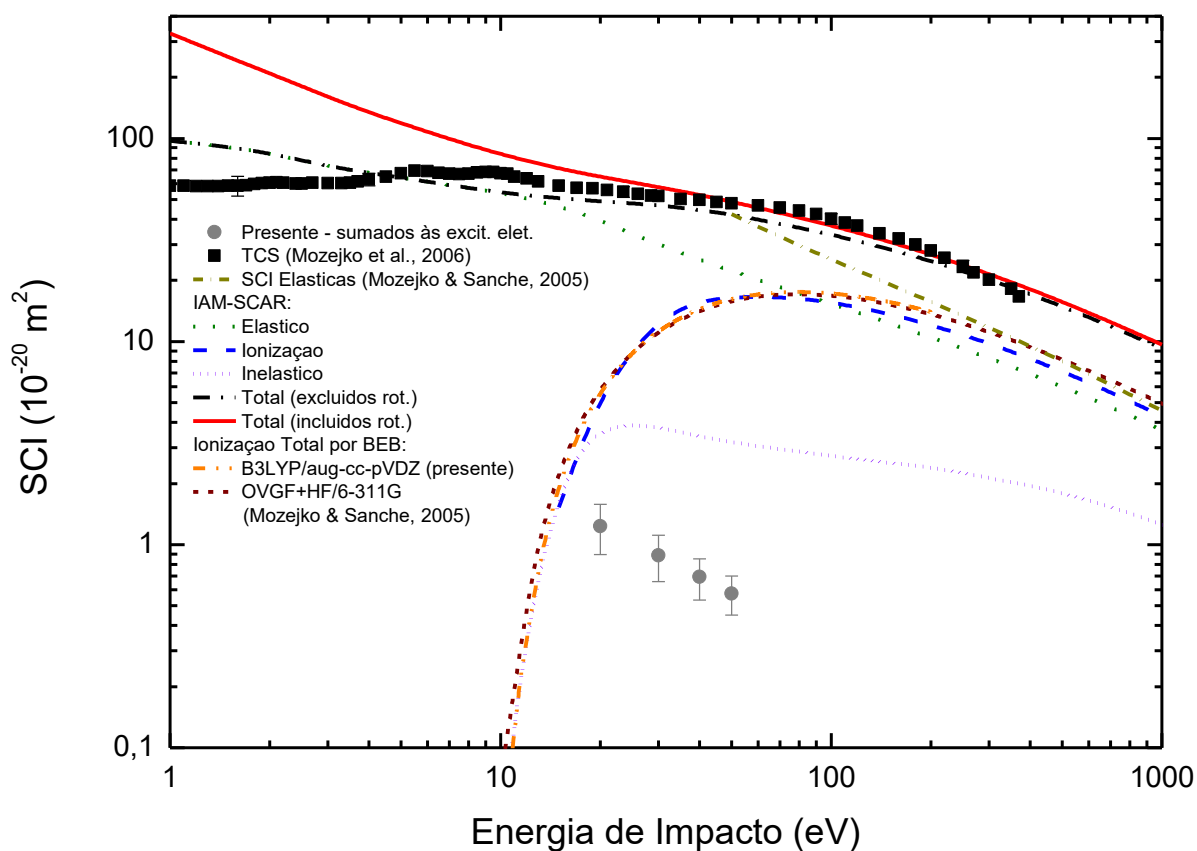


Figura 4.9: Valores experimentais de SCI obtidos neste trabalho comparados aos resultados dos cálculos IAM-SCAR e SCI de ionização total por meio da aproximação BEB, incluindo valores de BEE [4] e SCT de Mozejko *et al.* [12].

Os dados de SCT de Mozejko *et al.* [12], apresentados na Figura 4.9, para energias de 20 – 370 eV, têm boa concordância com os cálculos feitos através do método IAM-SCAR. Já para energias menores que 20 eV, nos cálculos realizados tanto por Mozejko *et al.*, quanto através de IAM-SCAR, a dependência energética e os perfis de comportamento divergem significativamente. As razões para estas divergências advêm do fato que o método IAM-SCAR encontra certa inexatidão para baixas energias, problema este advindo do fato do método ser incapaz de lidar com as interações dos elétrons incidentes com a estrutura molecular como um todo e, também, por este não ser capaz de lidar com efeitos de ressonâncias, que se acentuam para energias de impacto menores que 20 eV [45], [93].

Considerando os dados de SCI de Ionização por BEB, os dados de SCI de Mozejko e Sanche [4], calculados por BEB, e os dados de SCT de Ionização, calculados pelo método IAM-SCAR, percebe-se que esses têm boa concordância com todos os valores de energia considerados. Tal concordância para os dados obtidos através do método IAM-SCAR com seus homônimos sugere que a metodologia em separar as contribuições para a SCI [94] é válida.

Observando a Figura 4.9, pode-se perceber que, para as energias de incidência consideradas experimentalmente, as contribuições dos estados eletrônicos para as SCT são bem pequenas. Nesse sentido, para 20 eV, a porcentagem das SCIs, relativamente ao SCTs, é de, apenas, 1,7 %. Esta tendência é seguida pelas somas das SCIs inelásticas medidas a cada energia, em que seu homônimo, calculado através do método IAM-SCAR, é até 5 vezes maior para a energia de 50 eV. Estes dados podem estar relacionados ao fato dos dados teóricos contarem não apenas as somas das SCIs de transições eletrônicas, mas, também, aquelas relacionadas aos processos de dissociação.

No trabalho de Fuss *et al.*[48] constatou-se que, para a molécula de THF, os processos de dissociação contribuem significativamente para as SCTs, sendo importantes para energias de impacto de poucos até dezenas de milhares elétron-Volts. Espera-se, portanto, para a molécula de THFA, uma contribuição ainda maior destes processos nos dados teóricos calculados.

4.1.5 Seções de Choque Diferenciais (SCD) para processos de excitação de modos vibracionais do THFA

Seções de choque diferenciais e integrais de interação entre elétrons e moléculas a energias de impacto baixas e intermediárias têm sido investigadas teórica e experimentalmente para uma vasta variedade de moléculas. No entanto, para a grande maioria dos estudos, apenas os processos elásticos têm sido considerados. Nota-se, porém, que, para um completo entendimento das interações entre elétrons e moléculas é imprescindível a investigação das seções de choque inelásticas que envolvem transições eletrônicas e vibracionais, dissociação ressonante e ionização.

Com o intuito de contribuir para o melhor entendimento dos processos de interação

elétron-molécula foi realizado no presente trabalho um estudo das transições vibracionais da molécula de THFA.

Foram calculadas frequências de otimização da estrutura dos confôrmeros mais abundantes A e C, esperados por compor 75% da amostra de THFA, através do programa GAUSSIAN 09 no nível B3LYP/aug-cc-pVDZ. Os resultados são apresentados na Tabela 4.8 que mostra os modos vibracionais e combinações destes para THFA com intensidades de infravermelho significativas. Estes cálculos auxiliam nas atribuições experimentais das bandas vibracionais encontradas nos espectros de perda de energia.

Um espectro característico para análise das bandas vibracionais é mostrado na Figura 4.10.

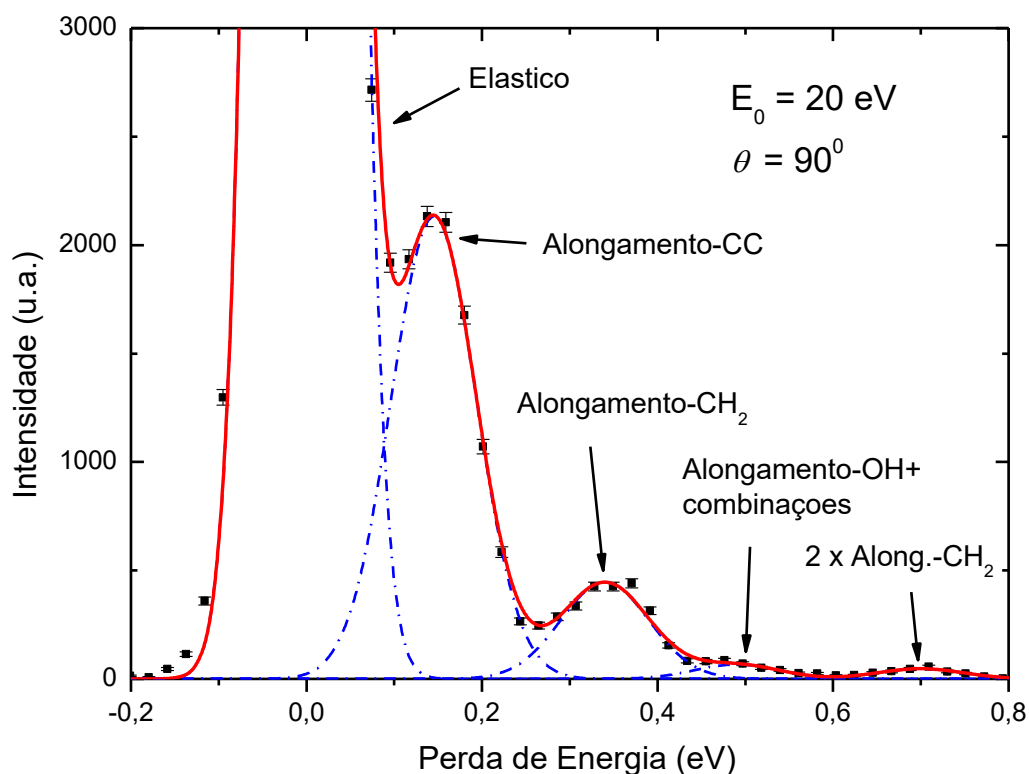


Figura 4.10: Espectro de perda de energia de elétrons para os estados vibracionais de THFA.

Tabela 4.8: Cálculo das energias vibracionais (eV) para os confômeros mais abundantes na amostra de THFA.

Perda de Energia (eV)	Atribuição Experimental	Confômero A		Confômero C		Modo de vibração Dominante
		Modo de Vibração	Energia	Modo de Vibração	Energia	
0	Elástico					Pico Elástico
		v ₆	0,051	v ₆	0,05	Rotação de OH
		2xv ₆	0,102	2xv ₆	0,1	2 x Rotação de OH
		v ₁₅	0,118	v ₁₅	0,119	
		v ₁₇	0,125	v ₁₇	0,125	
		v ₁₈	0,129	v ₁₈	0,129	Alongamento-CC
		v ₁₉	0,133	v ₁₉	0,133	
0,9-0,27	Alongamento-CC	v ₃₀	0,168			
		v ₃₁	0,17	v ₃₁	0,17	Flexão de OH
		2xv ₁₈	0,258	2xv ₁₈	0,258	
		v ₁₈ +v ₁₉	0,262	v ₁₈ +v ₁₉	0,262	2 x Alongamento-CC
		2xv ₁₉	0,266	2xv ₁₉	0,266	
		v ₃₆	0,358	v ₃₆	0,358	
		v ₃₇	0,362	v ₃₇	0,359	
0,27 - 0,43	Alongamento-CH ₂	v ₃₈	0,363	v ₃₈	0,362	Alongamento-CH ₂
		v ₄₁	0,37			
		v ₄₄	0,375	v ₄₄	0,376	
		v ₄₅	0,455	v ₄₅	0,455	
		v ₁₈ +v ₃₇	0,491	v ₁₈ +v ₃₇	0,488	
0,43 - 0,60	Alongamento-OH +Combinações	v ₁₈ +v ₃₈	0,492	v ₁₈ +v ₃₈	0,491	Alongamento-OH Combinações
		v ₁₉ +v ₃₇	0,495	v ₁₉ +v ₃₇	0,492	
		v ₁₉ +v ₃₈	0,496	v ₁₉ +v ₃₈	0,495	
		2xv ₃₇	0,724	2xv ₃₇	0,718	
0,6 - 0,80	2 x Alongamento-CH ₂	v ₃₇ +v ₃₈	0,725	v ₃₇ +v ₃₈	0,721	2 x Alongamento-CH ₂
		2xv ₃₈	0,726	2xv ₃₈	0,724	

Do ponto de vista das transições vibracionais, a resolução em energia do espectrômetro, estimada em 85 meV, não é suficiente para resolver todos os vários modos vibracionais de forma independente. Por essa razão, serão apresentadas bandas compostas de transições vibracionais.

Os espectros de perda de energia de elétrons analisados para a obtenção das informações

das transições vibracionais foram os mesmos espectros analisados para as transições de estados eletrônicos de Rydberg apresentados anteriormente. Com energias de impacto de 20, 30, 40 e 50 eV, ângulos de espalhamento analisados na faixa de $15^\circ - 90^\circ$ e perda de energia de -0,5 a 10,5 eV, no entanto, as transições analisadas foram aquelas dentro da faixa de perda de energia de -0,5 a 1 eV.

Nesse sentido, cada configuração de energia incidente E_0 e ângulo de espalhamento θ foram, repetidamente, medidos experimentalmente de 2 – 4 vezes com o intuito de se garantir reprodutibilidade das $R_n(E_0, \theta)$ dentro das incertezas experimentais. A determinação das razões $R_n(E_0, \theta)$ entre o valor das seções de choque vibracional $SCD_i(E_0, \theta)$ e a seção de choque elástica $SCD_0(E_0, \theta)$ é realizada de maneira idêntica à metodologia discutida no Capítulo 3 do presente trabalho.

Os valores obtidos para as razões $R_n(E_0, \theta)$, seções de choque diferenciais de bandas vibracionais $SCD_n(E_0, \theta)$ e suas incertezas relacionadas são apresentadas nas Tabelas 4.9 – 12. Já os valores de seções de choque elásticas $SCD_0(E_0, \theta)$ utilizados são mostrados na Figura 4.11

Tabela 4.9: Valores experimentais das razões R_n ($\times 10^{-3}$) entre as áreas dos processos vibracionais inelásticos e elásticos, seções de choque diferenciais SCD_n ($\times 10^{-23}$ m²/rad) e suas incertezas (%) para as energias de impacto de excitação vibracionais dos Alongamentos-CC em THFA (intervalo de perda de energia de 0,09 – 0,27 eV).

θ (°)	Energia de Impacto E_0											
	20 eV			30 Ev			40 eV			50 eV		
	R_n	SCD_n	Incertezas	R_n	SCD_n	Incertezas	R_n	SCD_n	Incertezas	R_n	SCD_n	Incertezas
10	6.22	420.48	29.4									
15	7.69	257.40	23.1	3.14	91.52	31.0	3.27	107.55	25.0	2.45	77.36	27.8
20	6.78	95.31	23.6	5.53	75.27	23.4	5.58	73.95	22.5	7.03	90.94	22.5
30	41.53	355.90	22.5	53.21	406.77	31.1	28.33	186.43	27.0	24.35	116.61	22.4
40	49.92	293.59	22.5	52.42	183.48	31.0	42.38	108.45	29.8	37.53	85.23	29.2
50	50.06	169.59	30.3	44.43	96.90	23.1	41.87	76.58	22.4	40.01	59.73	24.7
60	65.90	168.31	22.5	53.84	95.56	22.4	49.35	60.94	22.6	57.34	49.95	22.5
70	77.72	175.65	24.2	75.92	101.20	22.8	85.61	72.17	22.7	71.53	41.85	22.7
80	91.35	178.04	23.5	101.03	99.01	23.3	103.48	65.19	23.0	79.74	35.72	22.6
90	106.24	162.44	22.4	105.33	81.42	25.4	93.13	48.24	22.4	86.68	33.72	23.4

Tabela 4.10: Valores experimentais das razões R_n ($\times 10^{-3}$) entre as áreas dos processos vibracionais inelásticos e elásticos, seções de choque diferenciais SCD_n ($\times 10^{-23}$ m²/rad) e suas incertezas (%) para as energias de impacto de excitação vibracionais dos Alongamentos-CH₂ em THFA (intervalo de perda de energia de 0,27 – 0,43 eV).

θ (°)	Energia de Impacto E_0											
	20 eV			30 Ev			40 eV			50 eV		
	R_n	SCD_n	Incertezas	R_n	SCD_n	Incertezas	R_n	SCD_n	Incertezas	R_n	SCD_n	Incertezas
10	1.05	70.70	23.8									
15	1.12	37.54	25.1	0.39	11.35	30.5	0.60	19.70	28.0	0.58	18.47	27.4
20	1.29	18.17	23.9	1.17	15.88	30.3	1.48	19.55	24.3	1.51	19.54	24.4
30	8.26	70.81	23.9	6.94	53.03	39.5	4.40	28.96	25.0	4.06	19.45	25.1
40	8.02	47.14	22.7	6.90	24.16	23.3	7.58	19.41	41.6	6.08	13.80	23.7
50	11.04	37.39	22.5	6.36	13.87	22.8	6.25	11.42	23.5	7.19	10.74	24.9
60	14.77	37.71	22.5	6.62	11.76	23.1	7.87	9.71	23.1	10.18	8.87	24.8
70	15.41	34.82	22.7	8.75	11.67	22.5	9.87	8.32	22.8	13.47	7.88	22.9
80	19.20	37.42	23.6	10.47	10.26	23.5	13.92	8.77	22.6	17.02	7.62	23.1
90	22.04	33.70	23.3	13.15	10.16	25.8	15.24	7.90	23.4	18.82	7.32	22.6

Tabela 4.11: Valores experimentais das razões R_n ($\times 10^{-3}$) entre as áreas dos processos vibracionais inelásticos e elásticos, seções de choque diferenciais SCD_n ($\times 10^{-23}$ m²/rad) e suas incertezas (%) para as energias de impacto de excitação vibracionais dos Alongamentos-OH + Combinações de modos de vibração em THFA (intervalo de perda de energia de 0,43 – 0,60 eV).

θ (°)	Energia de Impacto E_0											
	20 eV			30 Ev			40 eV			50 eV		
	R_n	SCD_n	Incertezas	R_n	SCD_n	Incertezas	R_n	SCD_n	Incertezas	R_n	SCD_n	Incertezas
10	0.23	15.49	40.1									
15	0.43	14.39	34.9	0.23	6.64	34.9	0.14	4.65	64.4	0.15	4.67	66.4
20	0.34	4.85	35.3	0.26	3.58	44.3	0.20	2.58	75.5	0.28	3.61	69.2
30	1.77	15.13	24.9	1.37	10.46	30.1	0.51	3.33	65.7	0.74	3.54	55.0
40	1.39	8.17	25.9	1.05	3.68	30.5	1.10	2.83	37.6	1.07	2.44	51.7
50	1.87	6.32	23.1	0.75	1.65	33.8	0.73	1.33	49.6	1.05	1.56	55.4
60	2.06	5.27	32.4	0.82	1.46	38.8	0.97	1.20	54.9	1.93	1.68	37.7
70	2.55	5.77	29.1	1.28	1.71	32.5	1.35	1.14	38.3	1.93	1.13	30.3
80	3.06	5.96	25.6	1.81	1.78	33.7	1.87	1.18	33.2	2.41	1.08	33.9
90	3.80	5.81	27.4	1.91	1.48	31.2	2.65	1.37	36.8	2.88	1.12	30.7

Tabela 4.12: Valores experimentais das razões R_n ($\times 10^{-3}$) entre as áreas dos processos vibracionais inelásticos e elásticos, seções de choque diferenciais SCD_n ($\times 10^{-23}$ m²/rad) e suas incertezas (%) para as energias de impacto de excitação vibracionais de 2x Alongamentos-CH₂ em THFA (intervalo de perda de energia de 0,60 – 0,80 eV).

θ (°)	Energia de Impacto E_0											
	20 eV			30 Ev			40 eV			50 eV		
	R_n	SCD_n	Incertezas	R_n	SCD_n	Incertezas	R_n	SCD_n	Incertezas	R_n	SCD_n	Incertezas
10	0.10	6.71	62.0									
15	0.14	4.53	88.6	0.10	2.87	66.8	0.06	2.04	138.3	0.06	2.02	146.1
20	0.21	3.01	47.8	0.13	1.74	75.1	0.11	1.52	122.6	0.14	1.86	114.1
30	1.06	9.09	27.1	0.44	3.34	59.9	0.27	1.79	115.3	0.16	0.75	253.2
40	0.99	5.85	28.1	0.32	1.10	67.2	0.34	0.87	89.3	0.36	0.82	136.4
50	1.27	4.29	24.3	0.49	1.07	47.3	0.30	0.55	110.7	0.35	0.53	147.0
60	1.67	4.27	33.2	0.54	0.95	52.7	0.28	0.34	160.2	0.82	0.71	86.4
70	1.90	4.29	31.4	0.80	1.07	43.1	0.59	0.50	75.1	0.56	0.33	75.9
80	2.11	4.11	29.2	1.04	1.02	41.2	0.63	0.40	59.8	0.85	0.38	75.8
90	2.17	3.32	30.2	1.06	0.82	40.7	0.77	0.40	74.6	1.01	0.39	63.6

Com o devido tratamento de dados apresentado no Capítulo 3, descrito por Bevington *et al.* [80], Jones *et al.* [75], Neves *et al.* [62] e Duque *et al.* [15], seus respectivos erros associados, e com os dados apresentados nas Tabelas 4.9 – 12, pode-se notar que os erros associados às SCDs vibracionais variam de 22 – 147%, sendo este valor superior relacionado à banda vibracional assinalada por 2x Alongamento – CH₂. A ocorrência dos altos erros associados a esta banda se dá pelo fato de as transições associadas a ela terem uma pequena probabilidade, o que faz com que a maior contribuição dos erros associados relacione-se à deconvolução numérica aplicada.

Os dados apresentados nas Tabelas 4.9 – 4.12 estão plotados na Figura 4.11. Nesta figura é observado que, para cada banda e energia de impacto, a distribuição angular não mostra a mesma característica da apresentada pelas SCDs relativas às excitações dos estados de Rydberg, no qual as magnitudes das SCDs aumentam gradativamente e consideravelmente quando se vai para ângulos de espalhamento cada vez menores. De fato, os gráficos da Figura 4.11 apresentam uma pequena saliência para ângulos próximos a 30°, entretanto, tal “flutuação” está dentro das estimativas de erros, e, levando-se em conta essa a faixa de erros, pode-se afirmar que a distribuição angular para cada banda considerada é quase isotrópica.

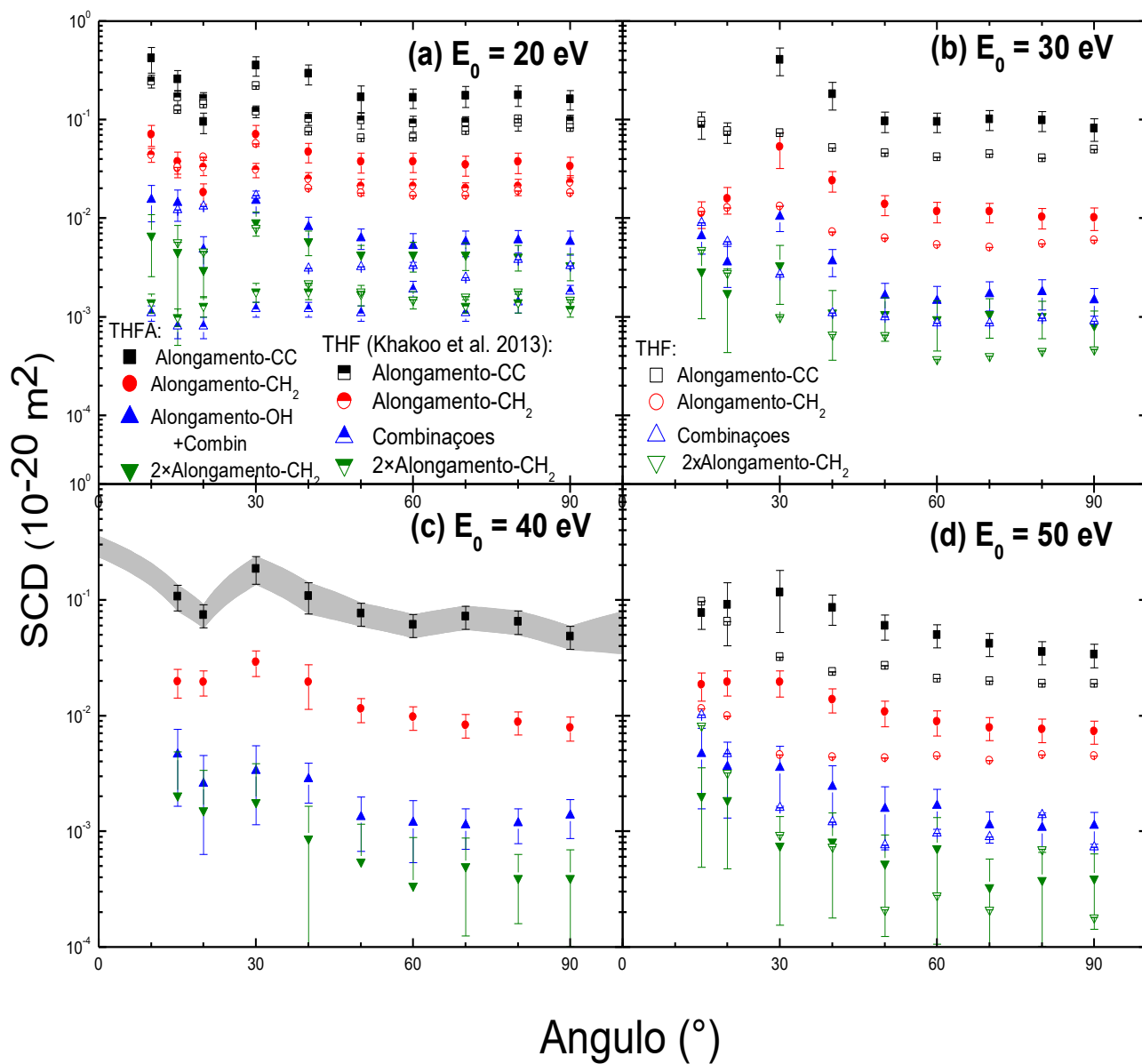


Figura 4.11: SCD's ($\times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{rad}$) para excitações vibracionais de THFA a energias de impacto de (a) 20 eV, (b) 30 eV, (c) 40 eV e (d) 50 eV, e seus análogos referentes a molécula de THF. À energia de impacto de 20 eV foram acrescidos os dados de Khakoo *et al.* [13] plotados em (a): sendo aqueles para Alongamento-CC encontrados à faixa de perda de energia de 0,084 – 0,261 eV, Alongamento-CH₂ 0,262-0,444 eV, Combinações 0,445-0,616 eV e 2 x Alongamento-CH₂. Na Figura (c) são mostradas a extrapolação e interpolação dos dados para a obtenção das ICS.

Como discutido anteriormente, as propriedades físicas de momento de dipolo permanente e polarizabilidade de momento tem influência marcante nas distribuições angulares das SCDs para moléculas. Todavia, tal propriedade não aparenta causar os mesmos efeitos nas transições vibracionais.

Características similares às apresentadas aqui foram observadas nos trabalhos de Khakoo *et al.* [13], para a molécula de THF a energias de impacto de 3 – 20 eV. Na Figura 4.11a estão contidos os dados daquele trabalho para a energia de impacto de 20 eV, com a finalidade de comparação. Analogamente, o mesmo comportamento pode ser observado no trabalho de Hargreaves *et al.* [95] para a molécula de Furano. Examinando a Figura 4.11a, percebe-se, ainda, que as magnitudes das SCD's vibracionais para THFA são sistematicamente maiores que aquelas de Khakoo *et al.* [13] para THF. Esta característica fica mais evidente nas Figuras 4.12 e 4.13, que apresentam as seções de choque diferenciais para transições vibracionais de THFA e de THF de Khakoo *et al.* [13] e suas respectivas somas das bandas vibracionais consideradas. Enquanto o momento de dipolo permanente para THFA (~2D) é comparável ao respectivo momento de dipolo presente em THF (~1.63D), a polarizabilidade de dipolo para as duas espécies mostram-se considerável diferença em magnitude, sendo a de THFA de ~70,18 u.a. e THF de ~47,08 u.a. Esta diferença entre a polarizabilidade de dipolo poderia explicar o fato de as SCD's de THFA serem sistematicamente maiores que aquelas de THF, uma vez que a antecipada propriedade está ligada a como a nuvem eletrônica reage à aproximação do elétron incidente, e este fenômeno seria capaz de se correlacionar às excitações vibracionais.

Outro motivo para a observada diferença das SCD's seria a quantidade de modos vibracionais constituintes das bandas vibracionais dentro dos intervalos de perda de energia considerados, com THFA contendo 45 modos vibracionais e THF apenas 33. Por este motivo THFA apresenta uma grande atividade ótica na região do infravermelho, principalmente na região de Alongamento-CC.

A $SCD_n(E_0, \theta)$, para um processo de espalhamento n , é relacionado à $SCI_n(E_0)$ através da Equação 4.3.

Para que se possa fazer uso da Equação 4.4, é imprescindível que os dados de $SCD_n(E_0, \theta)$ tenham abrangência de 0° a 180° . No entanto, como exposto no Capítulo 3, o aparato experimental apresenta limitações físicas e operacionais que impedem a tomada de dados para ângulos menores que 15° e maiores que 90° .

Por essa razão, a medida tomada para estender o alcance angular dos dados obtidos

é a realização de uma aproximação, utilizando o formalismo de força de oscilador ótico generalizado para estados opticamente permitidos, descrito no Capítulo 2 e no trabalho de Masin *et al* [76]. Este formalismo é pertinente, pois, no estudo das transições vibracionais, encontram-se vários modos infravermelhos ativos.

Nota-se que as curvas de extrapolação e interpolação, utilizando o método supracitado, estão mostradas na Figura 4.10. Já na Tabela 4.12, são encontradas as SCIs para as bandas vibracionais não resolvidas de THFA, assim como suas respectivas somas.

Os presentes dados de SCIs estão plotadas na Figura 4.11, onde podem ser comparados com os dados do trabalho de Khakoo *et al.* [13] para energias de impacto de 2 – 20 eV. Já a Figura 4.12 é destinada a apresentação das somas das SCIs de cada energia de impacto de elétrons, 20 – 50 eV, com THFA, e as respectivas somas das SCIs de Khakoo *et al.* [13] para THF na faixa de energia retro mencionada.

Tabela 4.13: Seções de Choque Integrais ($\times 10^{-22} \text{ m}^2$) e incertezas relacionadas (%) das bandas para excitações vibracionais por impacto de elétrons em THFA.

Bandas	20 eV		30 eV		40 eV		50 eV	
	SCI	Incerteza	SCI	Incerteza	SCI	Incerteza	SCI	Incerteza
Alongamento-CC	291,45	46,2	164,60	45,7	101,75	43,2	71,87	42,9
Alongamento-CH ₂	59,12	46,6	20,76	46,3	16,31	44,9	14,51	44,2
Alongamento-OH + Combinações	10,37	49,1	3,39	47,5	2,56	59,8	2,38	56,3
2 x Alongamento-CH ₂	6,31	50,2	1,68	61,9	0,88	92,0	0,84	98,8
Soma	367,25	37,5	190,43	39,8	121,5	36,7	89,6	35,2

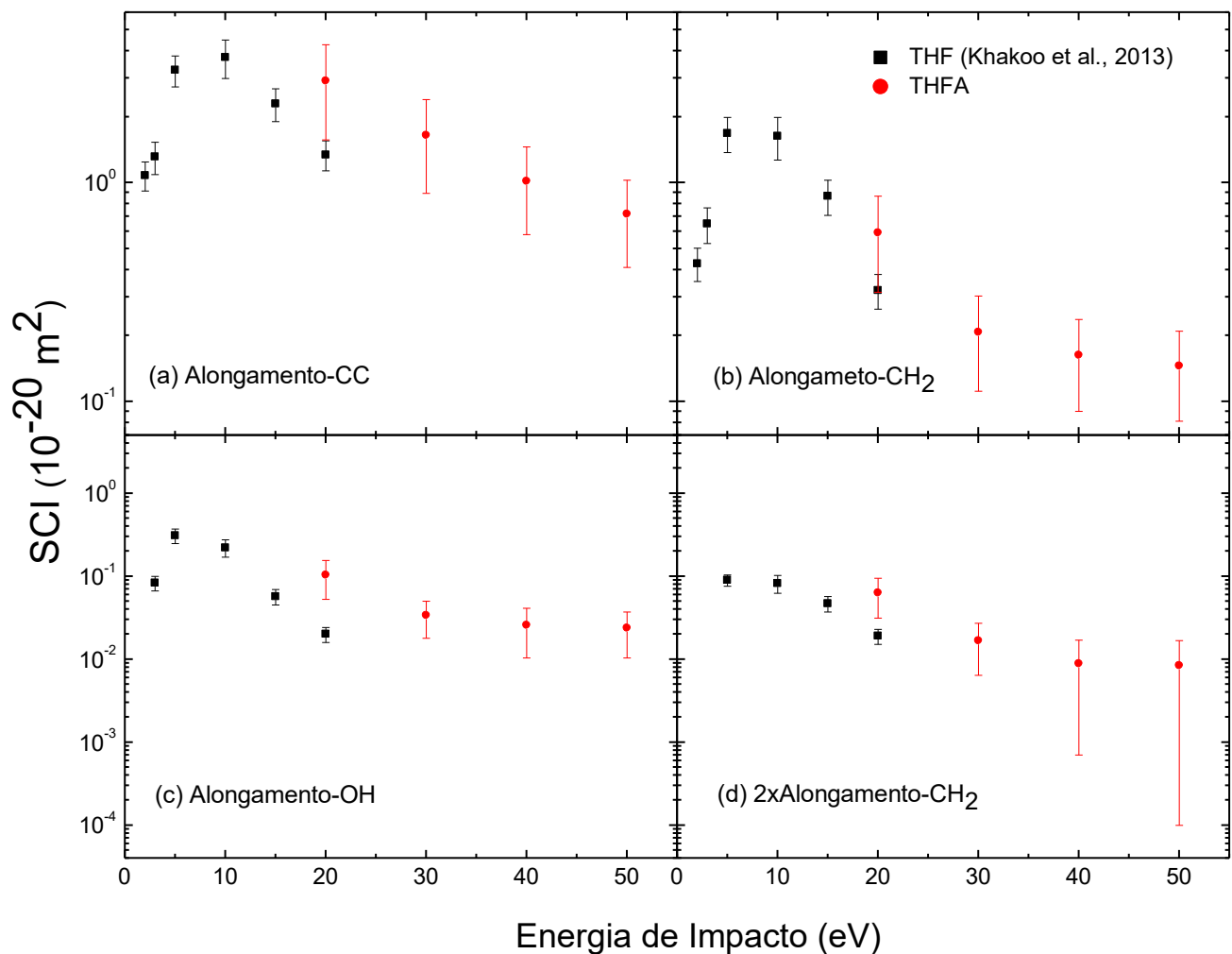


Figura 4.12: Seções de Choque Integrais ($\times 10^{-20} \text{ m}^2$) das bandas de excitações vibracionais por impacto de elétrons em THFA, a energias de impacto de 20 – 50 eV, e THF de Khakoo *et al.* [13] para energias de impacto de 3 – 20 eV: (a) Alongamento-CC (perda de energia 0,09 – 0,27 eV) para THFA e para THF (perda de energia de 0,084 – 0,261 eV); (b) Alongamento-CH₂ (0,27 – 0,43 eV) para THFA e THF (0,262 – 0,444 eV); (c) Alongamento-OH + Combinações para THFA (0,43 – 0,60 eV) e Combinações de modos vibracionais para THF (0,445 – 0,616 eV); e (d) 2 x Alongamento-CH₂ (0,60 – 0,80 eV) para THFA e THF (0,617 – 0,796 eV).

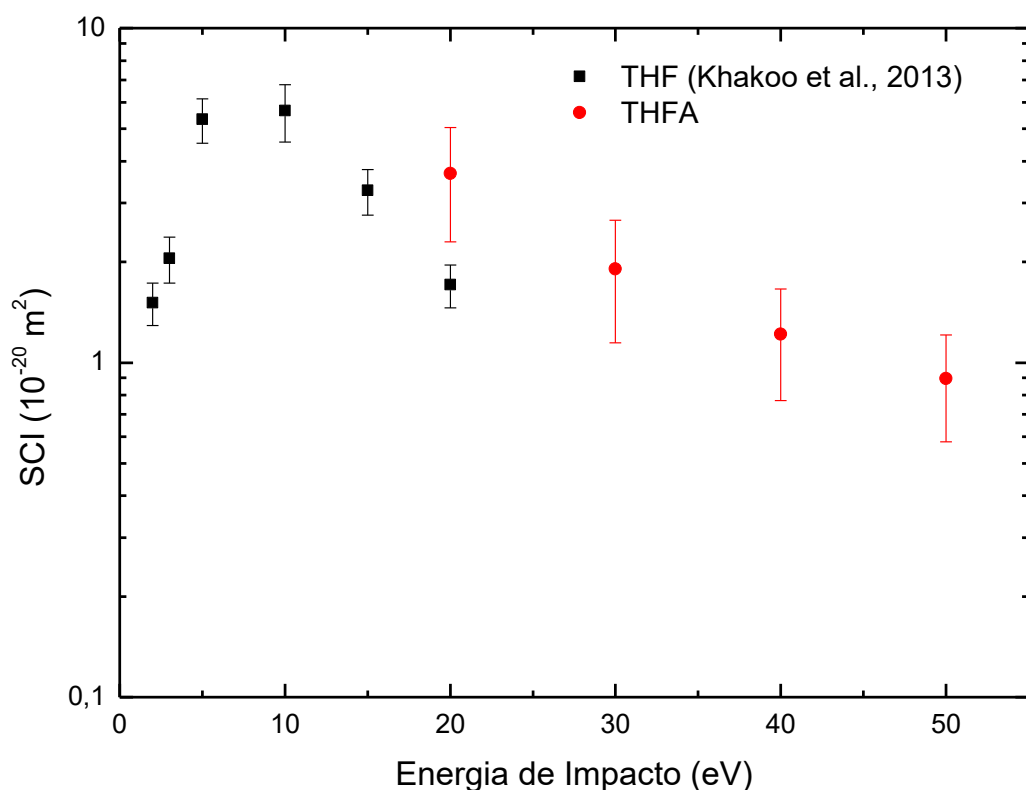


Figura 4.13: Soma das Seções de Choque Integrais ($\times 10^{-20} \text{ m}^2$) das bandas de excitações vibracionais por impacto de elétrons em THFA, presente trabalho, e THF por Khakoo *et al.* [13].

É observável, na Figura 4.12 que, tanto a tendência de magnitude das seções de choque integrais de THFA, quanto o valor absoluto encontrado para a energia de 20 eV, são substancialmente maiores que as mesmas características associadas a molécula de THF.

Para a molécula de THFA não foi constatada a presença de nenhuma estrutura ressonante energeticamente dependentemente, como pode ser visto na Figura 4.13 no que se refere a THF do trabalho de Khakoo *et al.* [13] para a faixa de energia estudada. Tais estruturas são previstas de serem observáveis apenas para energias de impacto de 6,5 – 9 eV por Mozejko *et al.* [12]. Por outro lado, THF apresenta estruturas ressonantes próximos a 10 eV, fazendo com que a magnitude das SCI's próximas a tais estruturas sejam algumas vezes maiores do que aquelas em sua vizinhança. Esta característica

apresenta uma importância crucial para as seções de choque total do THF, tendo uma grande contribuição em sua magnitude.

Devido as similaridades físico-químicas entre as duas moléculas, e ao trabalho de Mozejko *et al.* [12], é de se esperar que características de ressonâncias apareçam na molécula de THFA para energias menores do que as que foram investigadas aqui. A tendência de aparecimento de tais ressonâncias e de diferenças em magnitude das SCIs apresentadas também podem ser observadas na Figura 4.13, que é dedicada à apresentação das somas das SCIs para cada energia investigada.

Para uma melhor compreensão das ideias apresentadas, pode ser feita uma comparação das SCIs somadas para THFA e THF e seus respectivos valores de polarizabilidade de dipolo.

Nesse sentido, dividindo o valor das SCIs a 20 eV somadas, por aquelas de Khakoo *et al.* [13] também para energia de impacto a 20 eV, obtem-se um valor de $2,16 \pm 0,86$. Já a polarizabilidade de dipolo de THFA é 1,49 vezes maior do a polarizabilidade de dipolo de THF.

A razão entre as polarizabilidades de dipolo se encontra dentro da incerteza das SCIs somadas, o que pode ser uma evidência de que aquela característica físico-química tem importância destacada nos processos de excitação vibracional em moléculas.

4.2 Espectroscopia e estados vibracionais excitados da molécula de Tetrahydrofurano – THF

4.2.1 Tetrahydrofurano – THF

Tetrahydrofurano (*Tetrahydrofuran - THF*) (C_4H_8O) é um composto orgânico, heterocíclico, de cinco membros, amplamente utilizado como solvente industrial. Tal molécula tem sido utilizada largamente como um modelo químico e molecular para estudos da desoxirribose presentes na molécula de DNA [29], devido à sua similaridade estrutural, como pode ser observado na Figura 4.14.

Sua estrutura, ao contrário de ser planar, suporta vários modos de vibração

relacionados ao movimento de seu anel para fora do plano anelar, chamados pseudo-rotacionais [96]. Em vista disto, a molécula apresenta várias conformações diferentes que estão intimamente ligadas à propriedade de as moléculas de DNA e RNA terem a capacidade de formar grandes cadeias estruturais.

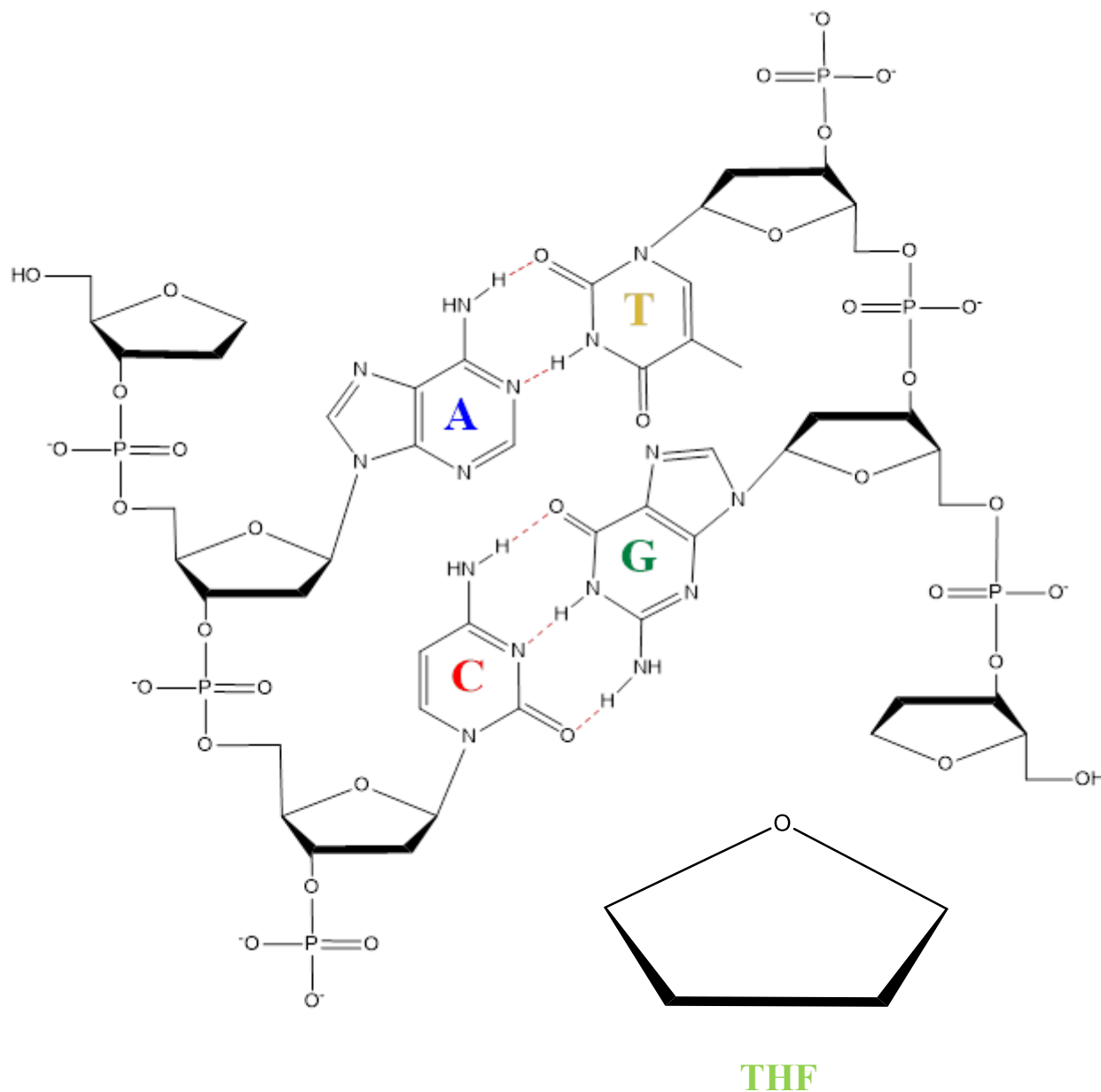


Figura 4.14: Molécula de DNA e seus componentes: **A** – adenina; **T** – timina; **C** – citosina; **G** – guanina e **THF** – tetraidrofurano.

No que se refere aos confôrmeros, relacionados ao estado fundamental da molécula de THF, Bouchiha *et al.* [97] indicou que aquela com geometria C_2 corresponde

à configuração do estado fundamental. No entanto, Bouchiha *et al.* [97] e Trevisan *et al.* [98] notaram que suas distâncias e ângulos de ligação estrutural, para as três diferentes configurações de confôrmeros C_2 , C_s e C_{2v} , são muito similares e, portanto, indistinguíveis em uma amostra.

Estudos de espectroscopia de radiação de ultravioleta de vácuo e cálculos ab-initio realizados por Giuliani *et al.* [29], constataram que dos três confôrmeros mais comuns em THF, C_2 , C_s e C_{2v} , a uma temperatura de 298 K, os confôrmeros C_2 e C_s aparecem, simultaneamente, com populações relativas de 55,5% e 44,5%, respectivamente. Já os confôrmeros de geometria C_{2v} encontrados aparecem com frequências imaginárias. Desse modo, levando-se em conta que a amostra utilizada encontrava-se na temperatura ambiente, é esperado que a amostra de THF analisada contasse com a presença dos dois confôrmeros, C_2 e C_s , em maior abundância.

No presente trabalho é apresentada uma reanálise de dados de espectroscopia por perda de energia de elétrons obtidos por Do *et al.* [92], tendo sido realizada a colisão de elétrons por meio das SCDs e SCIs para energias de impacto de 15, 20, 30 e 50 eV, analisadas a uma faixa angular de $15^\circ - 90^\circ$ e perda de energia de 6 – 11 eV, detectando-se a presença de três bandas compostas de estados excitados de Rydberg.

A análise foi feita através dos métodos descritos no Capítulo 3. Todavia, neste caso, o trabalho foi realizado na faixa de perda de energia de - 0,5 – 0,9 eV.

4.2.2 Espectros de Perda de Energia de Elétrons de THF

Para a determinação de seções de choque diferenciais absolutas de excitação para o impacto de elétrons dos estados vibracionais de THF, foram obtidos, experimentalmente, espectros de perda de energia de elétrons. Um exemplo típico destes espectros é mostrado na Figura 4.15.

Vale destacar que a resolução em energia do presente aparato experimental, durante o processo de obtenção de dados para THF, foi de 50 – 60 meV, medidos a largura a meia altura do pico elástico, como pode ser visto a seguir:

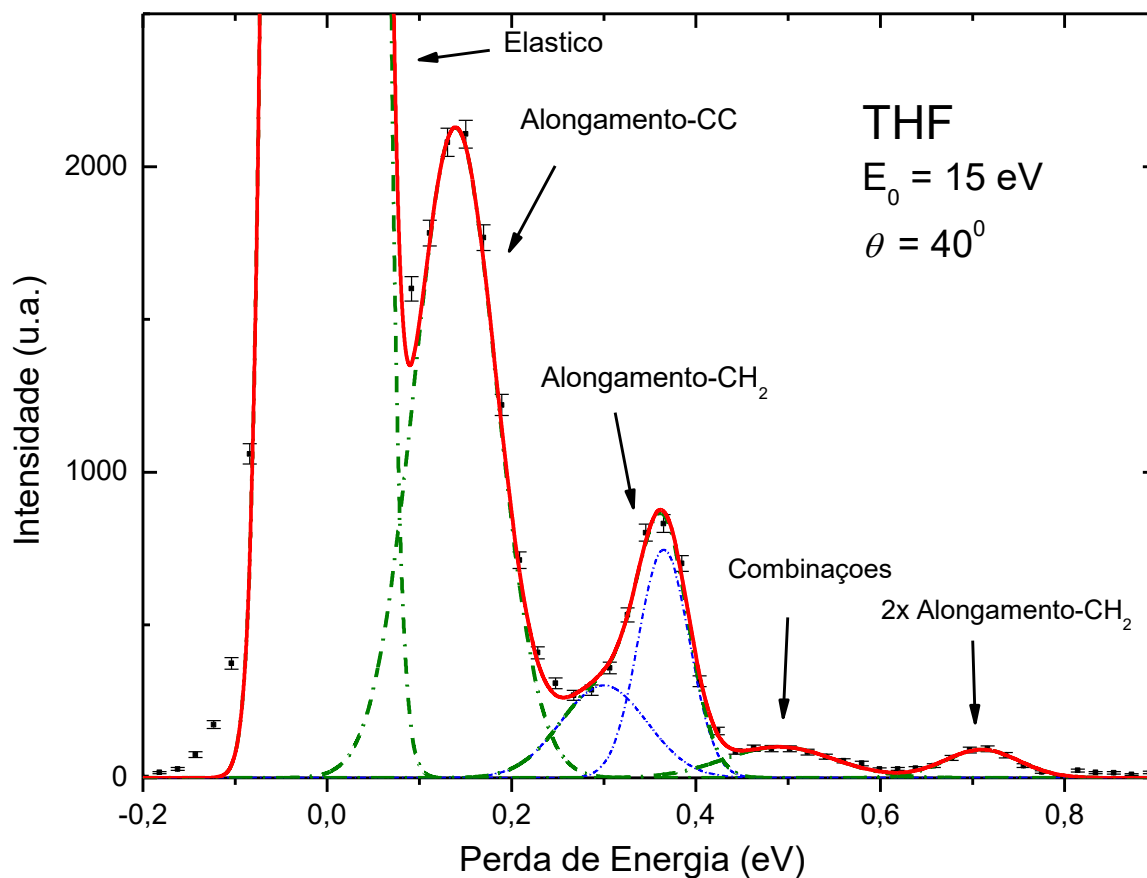


Figura 4.15: Espectro de perda de energia de elétrons para os estados vibracionais de THF.

Para uma discussão mais detalhada, é apresentada, na Tabela 4.14, uma compilação dos modos vibracionais, de suas perdas de energias calculadas e simetrias realizadas por Khakoo *et al.* [13] e a respectiva atribuição experimental do presente trabalho, para o confômero de simetria C_2 .

Tabela 4.14: Cálculo das energias vibracionais (eV) para o confômero C₂, mais abundante na amostra de THF.

Perda de Energia (eV)	Atribuição Experimental	Simetria	Modo de Vibração	Energia
0,0	Elástico	A		0,000
		B	v ₃₃	0,017
		A	v ₁₇	0,037
		B	v ₃₂	0,073
		A	v ₁₆	0,083
		A	v ₁₅	0,104
		B	v ₃₁	0,107
		A	v ₁₄	0,109
		B	v ₃₀	0,113
		A	v ₁₃	0,115
		B	v ₂₉	0,119
		A	v ₁₂	0,129
		B	v ₂₈	0,131
		A	v ₁₁	0,142
		B	v ₂₇	0,144
0,84 – 0,25	Alongamento-CC	A	v ₁₀	0,147
		A	v ₉	0,154
		B	v ₂₆	0,155
		B	v ₂₅	0,161
		A	v ₈	0,163
		B	v ₂₄	0,166
		A	v ₇	0,170
		B	v ₂₃	0,179
		A	v ₆	0,183
		B	v ₂₂	0,185
		A	v ₅	0,187
		A	2x v ₁₂	0,228
		B	v ₂₁	0,354
		A	v ₄	0,357
0,25 – 0,42	2x Alongamento-CC + Alongamento-CH ₂	A	v ₃	0,362
		B	v ₂₀	0,362
		B	v ₁₉	0,364
		A	v ₂	0,366
		A	v ₁	0,369
		B	v ₁₈	0,370
		A	v ₂ + v ₁₃	0,480
0,42 – 0,61	Combinações	A+B	v ₂ + v ₂₈	0,497
		A+B	v ₂ + v ₂₆	0,517
		A	v ₂ + v ₈	0,529
		A	v ₂ + v ₆	0,547
0,61 – 0,80	2x Alongamento-	B	2x v ₂₁	0,708

4.2.3 Seções de Choque Diferenciais (SCD) para excitação de estados vibracionais por impacto de elétrons com a molécula de THF

A partir do processo de deconvolução dos espectros de perda de energia de elétrons, descritos anteriormente, são mostrados, na Tabela 4.15, os valores dos centros das gaussianas e suas larguras a meia altura (*Full Width Half Maximum - FWHM*), correspondente a cada atribuição experimental de banda vibracional.

Cada uma das quatro bandas compostas de transições de estados vibracionais, assinaladas na Figura 4.15, é dominada por transições específicas, como pode ser visto em Khakoo *et al.* [13]. Essas quatro bandas têm destacadas probabilidades para modos vibracionais do Alongamento-CC, Alongamento-CH₂, Combinações de Alongamentos de CC e CH₂ e sobretons de modos de Alongamento-CC, respectivamente.

Tabela 4.15: Valores experimentais utilizados para a deconvolução espectral: Posições em energia dos centros das gaussianas; FWHM de cada gaussiana utilizada e Atribuição experimental das bandas compostas por excitações vibracionais.

Perda de Energia (eV)	FWHM (eV)	Atribuição Experimental
0,0	0,06	Elástico
0,14	0,11	Alongamento-CC
0,30	0,11	2x Alongamento-CC +
0,37	0,07	Alongamento CH ₂
0,50	0,14	Combinações
0,70	0,10	2x Alongamento-CH ₂

Para o processo de obtenção das SCDs vibracionais, também descrito anteriormente neste trabalho, foram utilizados os dados experimentais das SCDs elásticas para THF obtidos por Colyer *et al.* [14]. Estes dados são apresentados na Figura 4.16.

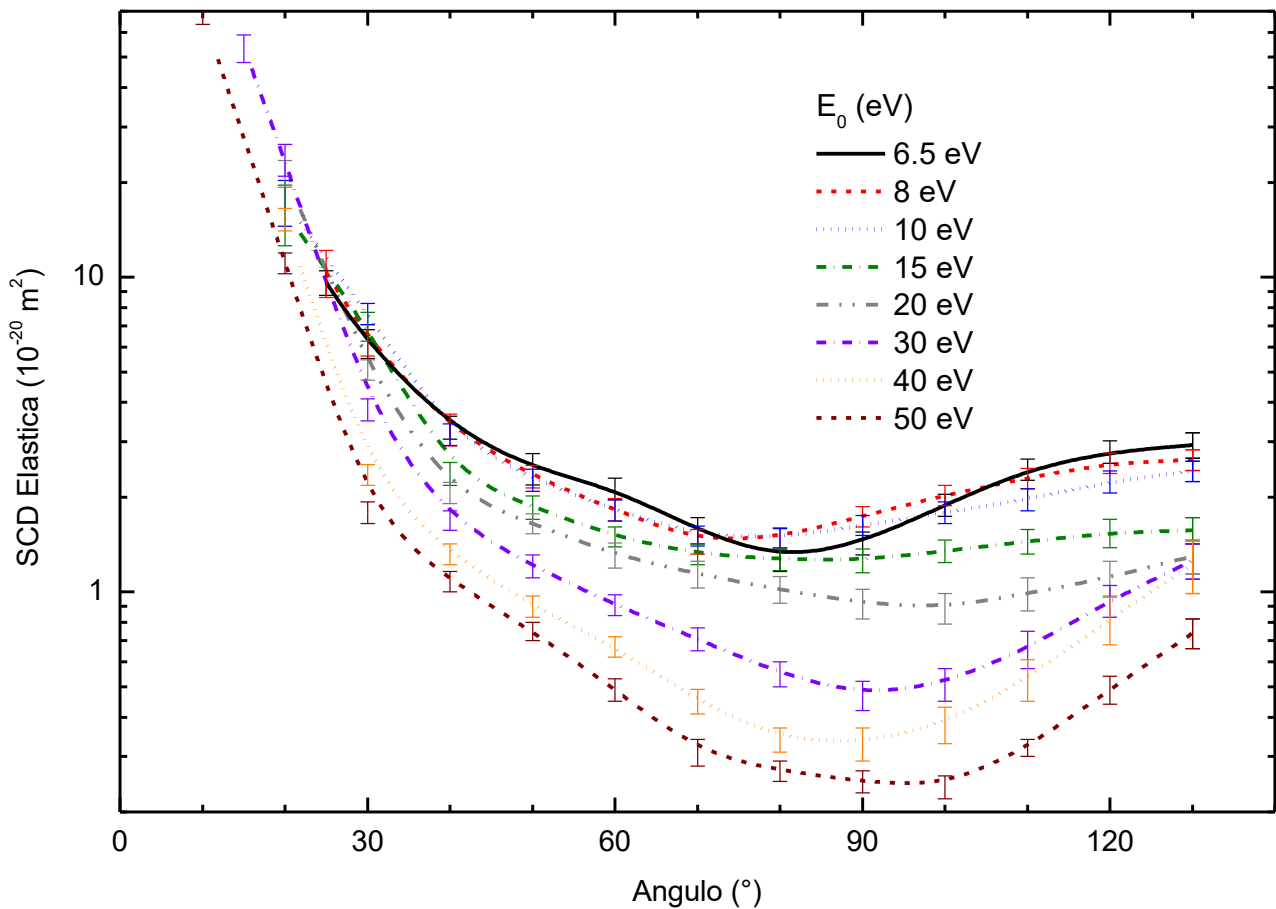


Figura 4.16: Dados experimentais SCD de Colyer *et al.* [14] para a molécula de THF a energia de impacto E_0 .

A tomada de espectros de perda de energia de elétrons, para a faixa de perda de energia considerada e para as transições vibracionais conjuntamente com os espalhamentos elásticos, ocorre entre $-0,5 - 1,0$ eV. Neste contexto, a razão entre a energia de espalhamento E_s e a energia de impacto E_0 se mantém no intervalo de $0,95 < E_s/E_0 < 1,0$. Como a discrepância entre E_s e E_0 não é tão grande (se mantendo em 5%) não é esperado que a eficiência de transmissão do analisador mude consideravelmente. Em contrapartida, no tratamento de dados para as SCD vibracionais de THF, foi mantido um erro associado a esta característica de 20%.

O resultado destes processos de análise são mostrados nas Tabelas 4.16 – 19.

Tabela 4.16: Valores experimentais das razões R_n ($\times 10^{-3}$) entre as áreas dos processos vibracionais inelásticos e elásticos de Colyer *et al.* [14], seções de choque diferenciais SCD_n ($\times 10^{-23}$ m²/rad) e suas incertezas (%) para as energias de impacto de excitação vibracionais para banda predominantemente composta de Alongamentos-CC em THF (intervalo de perda de energia de 0,84 – 0,25eV).

θ (°)	Energia de Impacto E_0											
	15 eV			20 eV			30 eV			50 eV		
	R_n	SCD_n	Incertezas	R_n	SCD_n	Incertezas	R_n	SCD_n	Incertezas	R_n	SCD_n	Incertezas
15				0.0047	125.583	74.3	0.0037	96.863	77	0.0035	97.229	63.6
20	0.0089	142.958	37.9	0.0067	143.052	74.1	0.0052	77.147	74.5	0.0059	65.348	45.4
30	0.0259	180.999	23	0.0432	219.667	22.1	0.0213	73.469	22.6	0.0179	32.032	40.1
40	0.0676	160.811	32	0.0367	75.894	21.5	0.0308	52.034	21.3	0.0221	23.824	42.7
50	0.0587	109.212	27	0.0394	64.979	21.7	0.0382	46.219	53.5	0.0355	26.628	21.1
60	0.0569	85.393	21.3	0.0504	66.010	74.1	0.0458	41.683	22.2	0.0437	21.427	22.6
70	0.0698	92.091	21.7	0.0675	76.903	22.2	0.0634	45.003	21.7	0.0645	19.998	22.3
80	0.0800	101.554	21.7	0.0996	101.579	23.1	0.0748	41.117	22	0.0715	19.316	21.3
90	0.0788	99.241	21.9	0.0903	83.030	22.8	0.1054	49.539	22.9	0.0772	19.310	25.6

Tabela 4.17: Valores experimentais das razões R_n ($\times 10^{-3}$) entre as áreas dos processos vibracionais inelásticos e elásticos de Colyer *et al.* [14], seções de choque diferenciais SCD_n ($\times 10^{-23}$ m²/rad) e suas incertezas (%) para as energias de impacto de excitação vibracionais para banda predominantemente composta de 2x Alongamento-CC + Alongamento CH₂ em THF (intervalo de perda de energia de 0,25 – 0,42 eV).

θ (°)	Energia de Impacto E_0											
	15 eV			20 eV			30 eV			50 eV		
	R_n	SCD_n	Incertezas	R_n	SCD_n	Incertezas	R_n	SCD_n	Incertezas	R_n	SCD_n	Incertezas
15				0.0012	33.289	23.9	0.0004	11.714	28	0.0004	11.479	23.7
20	0.0023	36.381	31	0.0020	42.125	22.9	0.0009	12.810	24	0.0009	9.854	23.9
30	0.0072	50.229	22.6	0.0111	56.743	21.9	0.0038	13.256	23	0.0026	4.626	25.9
40	0.0203	48.375	28.5	0.0098	20.356	21.5	0.0043	7.277	21.4	0.0041	4.406	21.9
50	0.0183	34.069	23.9	0.0107	17.702	21.3	0.0052	6.310	22.5	0.0057	4.274	21.1
60	0.0196	29.449	21.3	0.0132	17.234	22	0.0059	5.395	21.7	0.0092	4.527	23.5
70	0.0220	29.048	22.1	0.0147	16.726	22.2	0.0072	5.128	21.8	0.0134	4.146	22.4
80	0.0267	33.859	21.6	0.0190	19.361	22.9	0.0099	5.469	22	0.0170	4.577	21.4
90	0.0280	35.237	21.8	0.0193	17.711	22.8	0.0127	5.966	23.2	0.0179	4.471	23.2

Tabela 4.18: Valores experimentais das razões R_n ($\times 10^{-3}$) entre as áreas dos processos vibracionais inelásticos e elásticos de Colyer *et al.* [14], seções de choque diferenciais SCD_n ($\times 10^{-23}$ m²/rad) e suas incertezas (%) para as energias de impacto de excitação vibracionais para banda composta por Combinações de vários modos vibracionais em THF (intervalo de perda de energia de 0,42 – 0,61 eV).

θ (°)	Energia de Impacto E_0											
	15 eV			20 eV			30 eV			50 eV		
	R_n	SCD_n	Incertezas	R_n	SCD_n	Incertezas	R_n	SCD_n	Incertezas	R_n	SCD_n	Incertezas
15				0.0004	12.083	31.4	0.0003	8.956	31.3	0.0004	10.238	25
20	0.0004	6.379	30.4	0.0006	13.333	27.6	0.0004	5.761	26.7	0.0004	4.700	36.2
30	0.0010	7.314	22.9	0.0033	17.048	22.9	0.0008	2.665	26.6	0.0009	1.610	35.8
40	0.0044	10.445	34.6	0.0015	3.109	30.9	0.0007	1.111	29.2	0.0011	1.218	29.8
50	0.0035	6.536	37.1	0.0019	3.191	26.3	0.0008	1.025	27.6	0.0010	0.759	22.8
60	0.0034	5.049	21.3	0.0025	3.294	22.1	0.0009	0.858	27.3	0.0020	0.961	38.8
70	0.0037	4.863	22.1	0.0022	2.460	22.6	0.0012	0.862	25.3	0.0029	0.899	30.8
80	0.0040	5.018	21.6	0.0037	3.819	29.6	0.0018	0.965	23.2	0.0051	1.387	21.7
90	0.0043	5.360	22.1	0.0036	3.312	24.4	0.0019	0.899	24.9	0.0029	0.731	32.6

Tabela 4.19: Valores experimentais das razões R_n ($\times 10^{-3}$) entre as áreas dos processos vibracionais inelásticos e elásticos de Colyer *et al.* [14], seções de choque diferenciais SCD_n ($\times 10^{-23}$ m²/rad) e suas incertezas (%) para as energias de impacto de excitação vibracionais para banda predominantemente composta de 2x Alongamentos-CH₂ em THF (intervalo de perda de energia de 0,61 – 0,80 eV).

θ (°)	Energia de Impacto E_0											
	15 eV			20 eV			30 eV			50 eV		
	R_n	SCD_n	Incertezas	R_n	SCD_n	Incertezas	R_n	SCD_n	Incertezas	R_n	SCD_n	Incertezas
15				0.0002	5.731	44.4	0.0002	4.775	41.2	0.0003	8.192	25.4
20	0.0003	4.167	31.1	0.0002	4.551	49.9	0.0002	2.784	34.9	0.0003	3.160	46.8
30	0.0007	4.722	22.8	0.0016	8.030	23.1	0.0003	1.002	39.6	0.0005	0.930	43.6
40	0.0020	4.770	28.3	0.0011	2.211	25.4	0.0004	0.662	36.5	0.0007	0.737	46.5
50	0.0017	3.219	23	0.0011	1.826	27	0.0005	0.650	32	0.0003	0.210	36.5
60	0.0019	2.778	21.4	0.0011	1.464	22.3	0.0004	0.375	36.3	0.0006	0.284	67.1
70	0.0019	2.508	21.8	0.0014	1.578	22.9	0.0006	0.404	30.2	0.0007	0.212	61.2
80	0.0022	2.797	21.6	0.0018	1.849	23.7	0.0008	0.446	25.3	0.0026	0.700	22.3
90	0.0023	2.877	21.9	0.0017	1.550	24.5	0.0010	0.469	24.6	0.0007	0.178	44.1

As incertezas nas SCD apresentadas nas Tabelas 4.16 – 19 são fruto da combinação em quadratura: 1) dos erros associados às incertezas estatísticas da razão R_n entre as bandas relacionadas aos processos inelásticos e aquelas referentes aos espalhamento elástico, minimizadas pela média da tomada de dados feita de 2 a 4 vezes; 2) das SCD elásticas de Colyer *et al.* [14]; 3) e da eficiência de transmissão, estimada em 20%.

Desta maneira, com a observação cuidadosa das Tabelas supracitadas, nota-se que, para alguns casos, as incertezas associadas aos R_n podem ser bastante significativas. Esta característica se dá, pela dificuldade estatística em observar alguns estados de excitação vibracional, como aqueles decorrentes da atribuição experimental de Combinações e 2x Alongamento-CH₂ ou os baseados na dificuldade em separar a primeira banda vibracional do pico elástico, principalmente para pequenos ângulos de espalhamento, 15° e 20°.

As SCD's obtidas são mostradas nas Figuras 4.17 – 20, onde foram acrescentadas, a título de comparação, as SCD's vibracionais de Khakoo *et al.* [13] para a molécula de THF e as SCD's vibracionais de Duque *et al.* [15] para seu respectivo análogo THFA, quando for o caso de energias impacto coincidentes.

Nas Figuras 4.17 - 20, nota-se uma ótima concordância entre os dados de THF obtidos e os de Khakoo *et al.* [13] para energias de impacto de 15 e 20 eV. Tal concordância é de grande importância, pois ambas as medidas foram tomadas independentemente e normalizadas por diferentes medidas de SCD elásticas. Já a diferença entre os dados de Khakoo *et al.* [13] e os aqui apresentados, na Figura 4.19, principalmente para a energia de 20 eV, provavelmente está relacionada aos métodos de deconvolução espectral empregados pelos dois grupos, uma vez que o método aqui empregado é capaz de separar bandas compostas por múltiplos modos vibracionais.

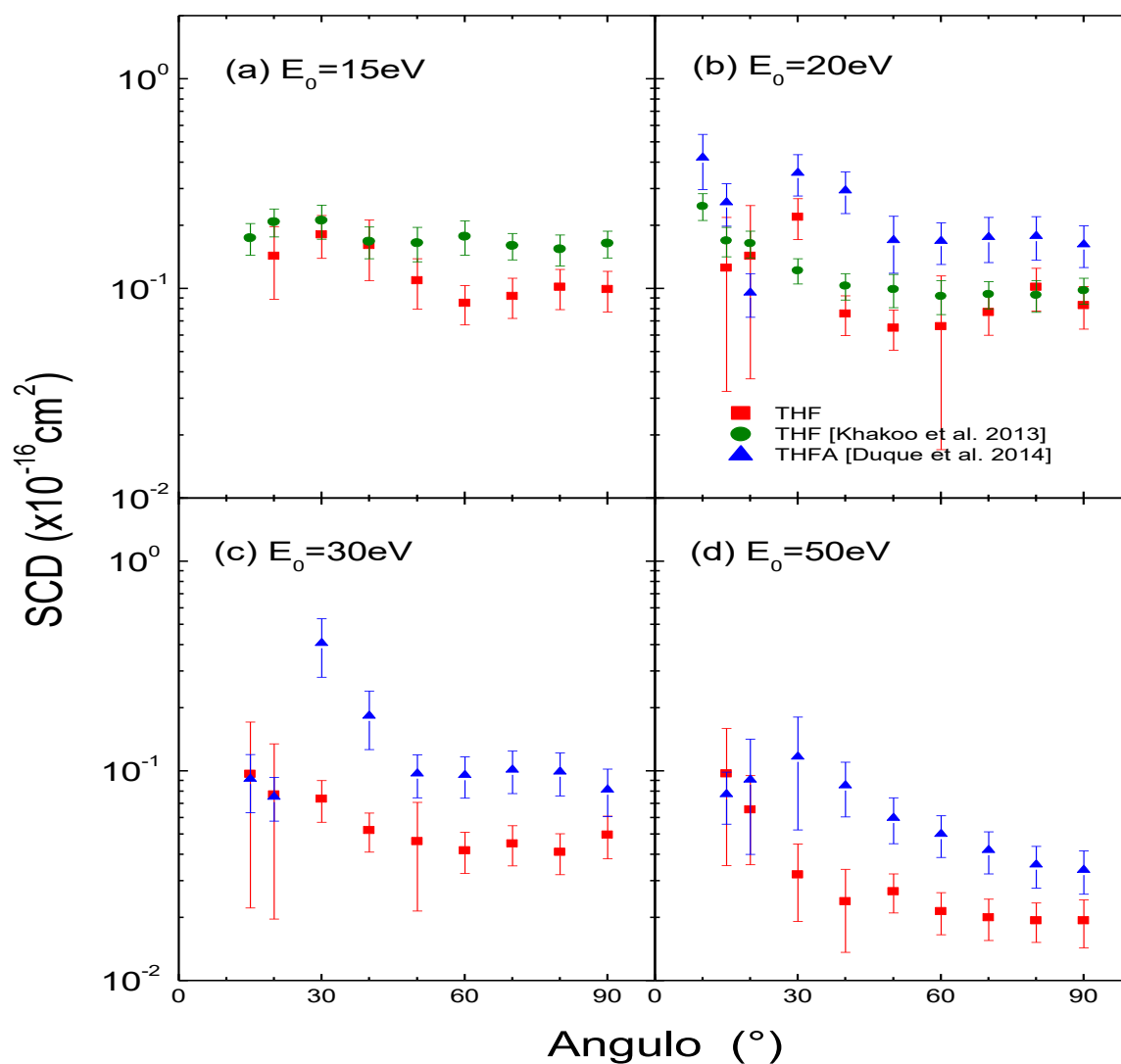


Figura 4.17: SCDs para bandas de excitações vibracionais de THF composta por modos vibracionais dominadas por Alongamentos de CC ($E_s \sim 0,14 \text{ eV}$) a energias de incidência de elétrons de: (a) 15 eV, (b) 20 eV, (c) 30 eV e (d) 50 eV. Comparadas com SCDs de Khakoo *et al.* [13] e Duque *et al.* [15] para energias de impacto coincidentes.

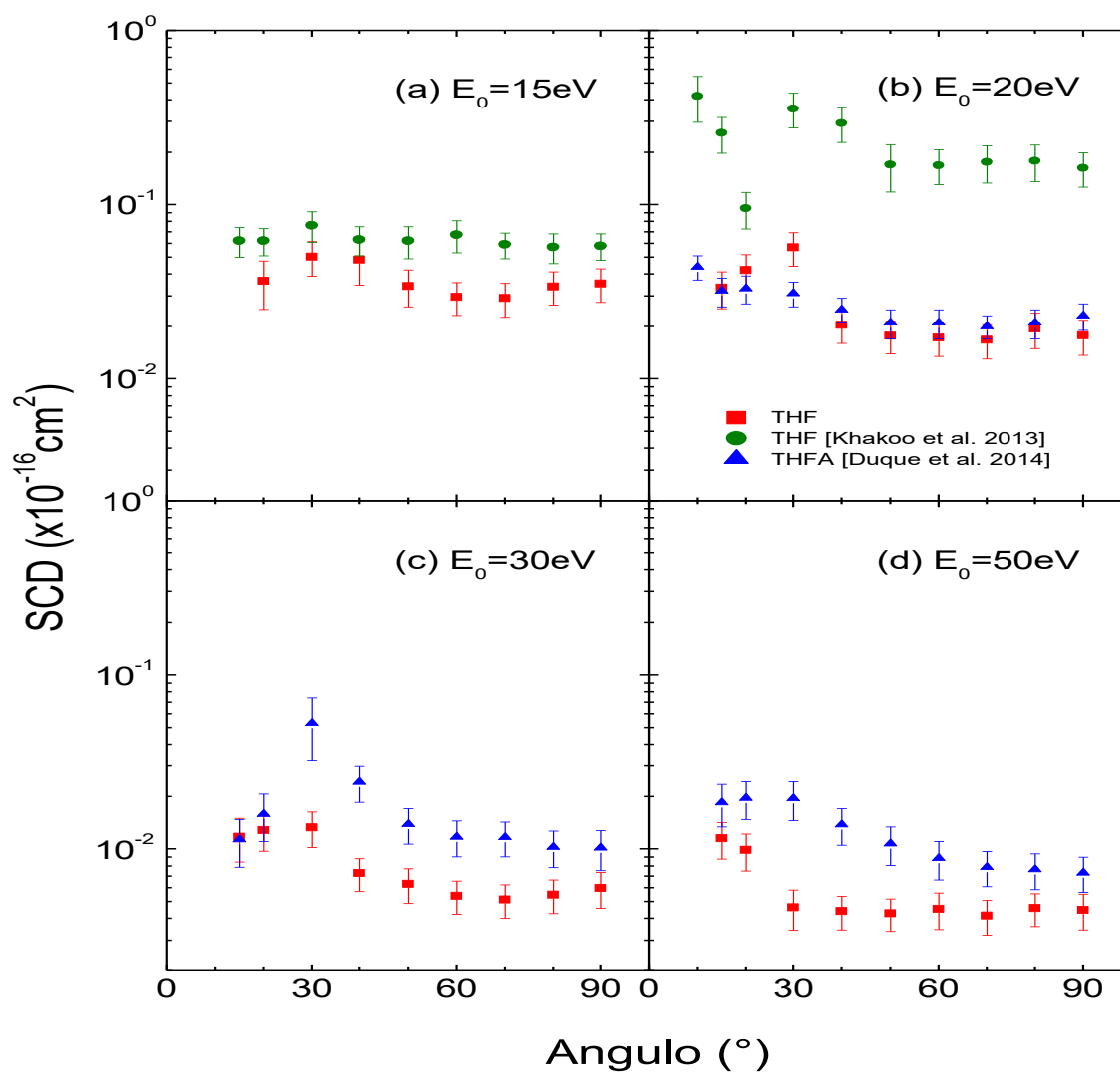


Figura 4.18: SCDs para bandas de excitações vibracionais de THF composta por modos vibracionais dominadas por Alongamentos de CH_2 ($E_s \sim 0,30 - 0,37 \text{ eV}$) a energias de incidência de elétrons de: (a) 15 eV, (b) 20 eV, (c) 30 eV e (d) 50 eV. Comparadas com SCDs de Khakoo *et al.* [13] e Duque *et al.* [15] para energias de impacto coincidentes.

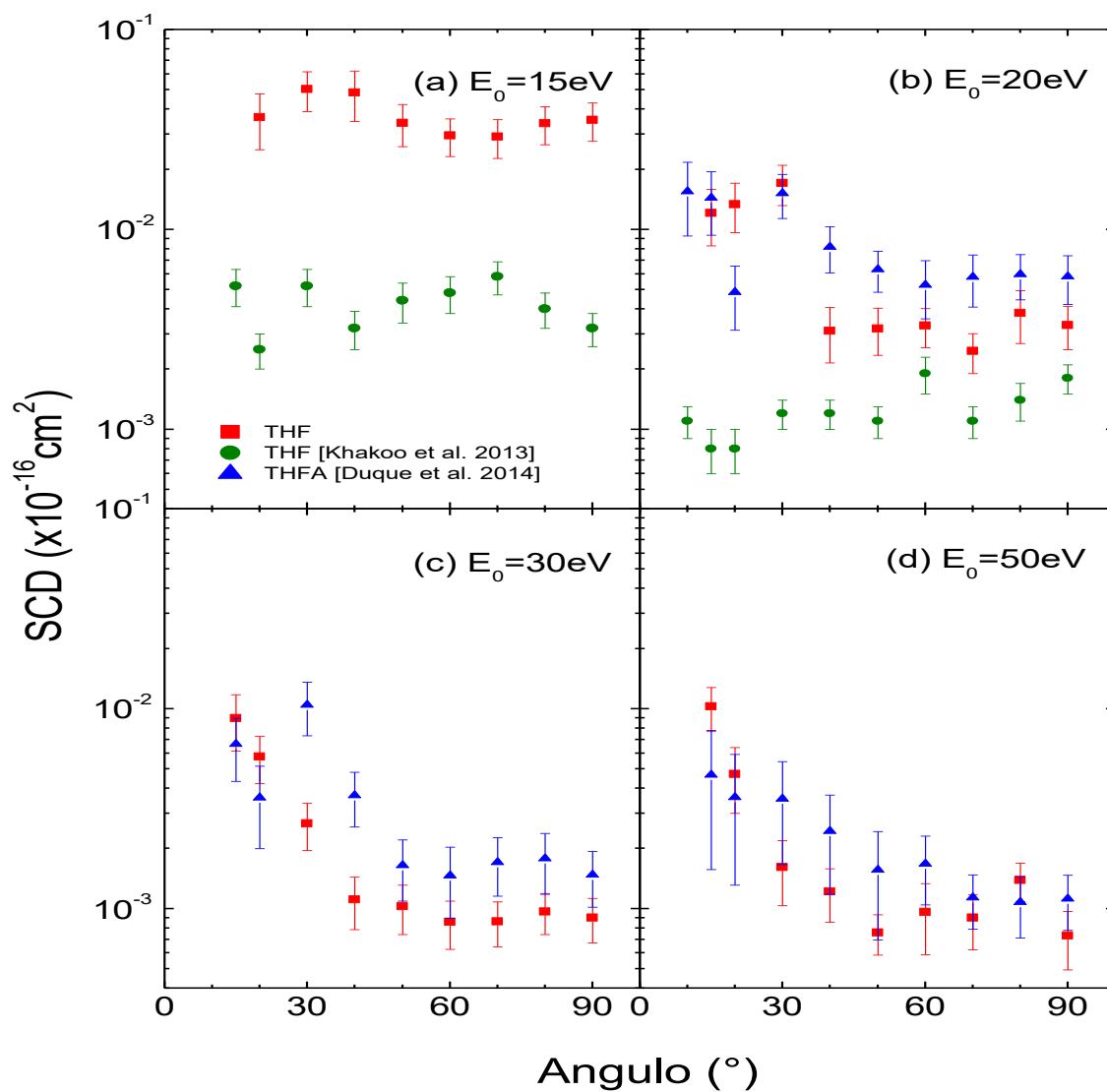


Figura 4.19: SCDs para bandas de excitações vibracionais de THF composta por modos vibracionais Combinados ($E_s \sim 0,50$ eV) à energias de incidência de elétrons de: (a) 15 eV, (b) 20 eV, (c) 30 eV e (d) 50 eV. Comparadas com SCDs de Khakoo *et al.* [13] e Duque *et al.* [15] para energias de impacto coincidentes.

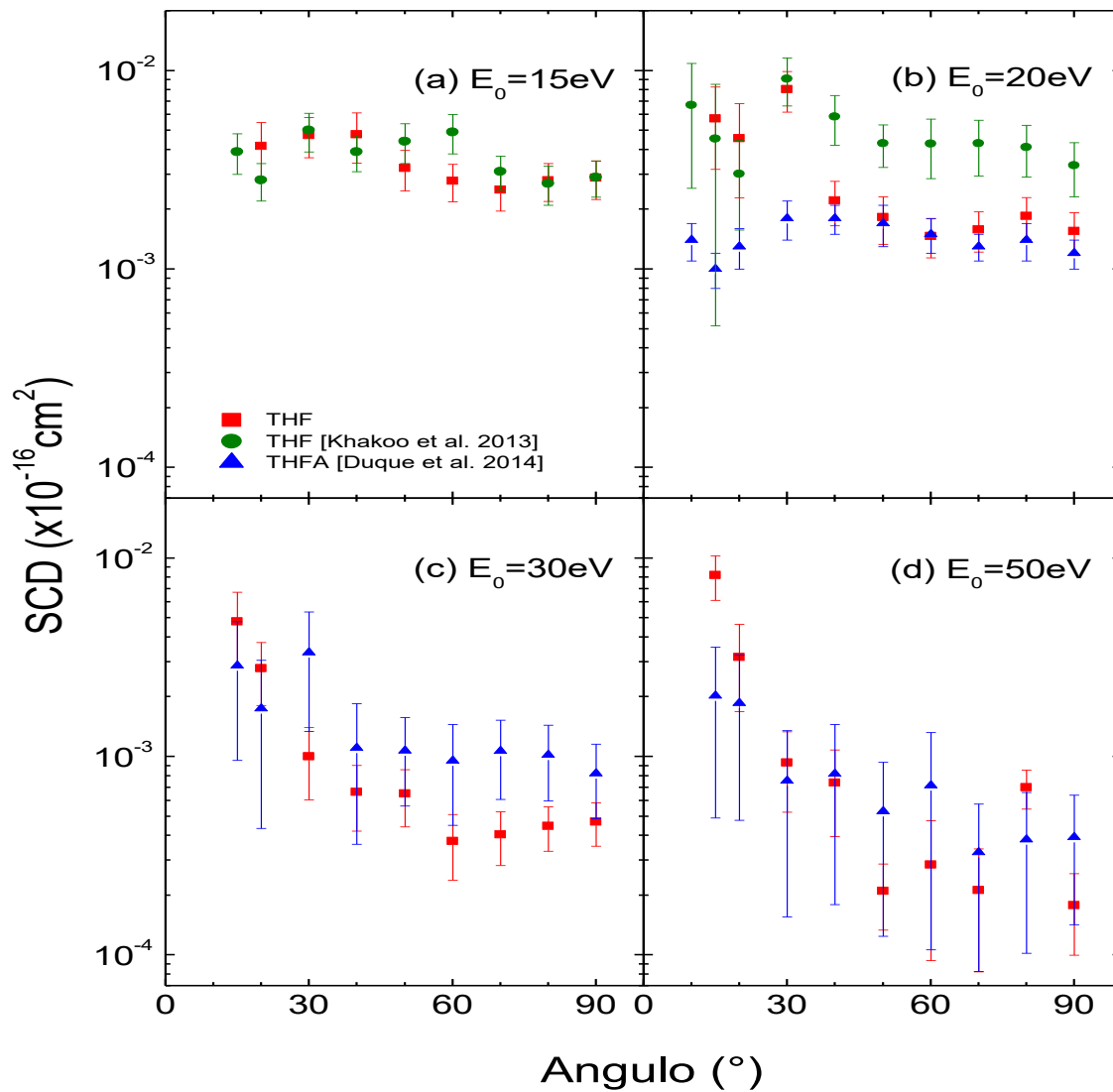


Figura 4.20: SCDs para bandas de excitações vibracionais de THF composta por modos vibracionais dominadas por 2x Alongamentos de CH₂ ($E_s \sim 0,70$ eV) a energias de incidência de elétrons de: (a) 15 eV, (b) 20 eV, (c) 30 eV e (d) 50 eV. Comparadas com SCDs de Khakoo *et al.* [13] e Duque *et al.* [15] para energias de impacto coincidentes.

Nota-se que a Figura 4.17, conjuntamente com a Tabela 4.16, é destinada a apresentação das SCDs para bandas de excitações vibracionais, nas quais a predominância de Alongamento

da ligação CC é encontrada. Em tal figura, pode ser observada uma ótima concordância entre os dados de THF obtidos e aqueles de Khakoo *et al.*[13] para energias de impacto de 15 e 20 eV, em que ambos os dados apresentam comportamento angular quase isotrópico. Para energia de impacto de 20 e 30 eV, tanto para THF quanto para THFA, os dados apresentam comportamento notavelmente isotrópico para faixa angulares de 50° - 90°. Ademais, é possível perceber que, para energias de impacto um pouco maiores, 30 e 50 eV, a distribuição angular das SCDs deixa de ser isotrópica e apresenta uma tendência a aumento em magnitude para baixos ângulos de espalhamento. Já para ângulos de espalhamento maiores, a tendência se torna isotrópica.

Estas características sugerem que as interações a energias de impacto de 30 e 50 eV são dominadas pelas interações de espalhamento direto, ocorridas via interação dos elétrons com o momento de dipolo permanente presente na molécula e suas respectivas transições. Já a tendência isotrópica apresentada para baixas energias, 15 e 20 eV, e sua subsequente diminuição para energias maiores, em comparação com as interações de dipolo, evidencia o fato de as interações para estas energias terem uma maior contribuição a partir das interações de troca, que apresentam caráter isotrópico.

Ainda a respeito da Figura 4.17, ao se comparar as presentes SCDs de THF com aquelas de Duque *et al.* [15] percebe-se que as SCDs de THFA apresentam, consistentemente, maiores magnitudes para as energias, nas quais a comparação pôde ser feita. Este fato pode estar relacionado à presença do grupo adicional CHOH à molécula cíclica THF, fazendo com que THFA tenha um número extra considerável de modos de vibração do tipo Alongamento das ligações carbono-carbono.

As SCDs das bandas compostas por modos vibracionais, principalmente Alongamentos de CH₂, são apresentadas na Figura 4.18 e na Tabela 4.17 e comportamentos análogos aos observado na Figura 4.17 são encontrados também nesta figura. A distribuição angular das SCDs são quase isotrópica nas energias de impacto de elétrons de 15 e 20 eV. Já para energias de impacto de 30 e 50 eV, as SCD aumentam em magnitude para ângulos de espalhamento pequenos, representando, novamente, evidências da presença significativa do momento de dipolo desta molécula no momento de interação desta molécula com os elétrons incidentes.

No que se refere à magnitude das SCDs de THF e THFA, THFA apresenta magnitudes coerentemente maiores, reforçando a hipótese, apresentada anteriormente, ao se discutir a transição de Alongamento-CC, de que o grupo CHOH extra na molécula de THFA contribui,

neste caso, para um aumento numérico dos modos de vibração relacionados ao Alongamento-CH₂, contribuindo, conseqüentemente, para o aumento em magnitude da SCD da banda relacionada a este tipo de transição vibracional.

Os resultados obtidos das análises da banda vibracional assinalada por Combinações na Figura 4.15 são apresentados na Figura 4.19 e na Tabela 4.18. Esta atribuição experimental se deve ao fato da presente banda, considerada dentro faixa de perda de energia de aproximadamente 0,42 – 0,61 eV, apresentar predominância de excitações simultâneas dos modos de vibração dos Alongamentos da ligação CC e CH₂.

Comparativamente às bandas apresentadas anteriormente, ligadas ao Alongamento-CC e CH₂, a banda vibracional dominada pelas transições combinadas apresenta uma magnitude consideravelmente menor em suas SCD's. Como discutido anteriormente, a discrepância entre os dados de Khakoo *et al.* [13] e os do presente trabalho [57], pode estar relacionada às diferentes metodologias utilizadas na deconvolução dos espectros de perda de energia obtidos. No entanto, uma característica adicional é apresentada nas distribuições angulares dos dois trabalhos na energia de impacto supramencionado, pois se percebe que, enquanto no trabalho de Khakoo *et al.* [13] as SCD's diminuem em magnitude para menores ângulos, os presentes dados de SCD's apresentam comportamento angular inverso, aumentando suas magnitudes para SCD's a baixos ângulos de espalhamento. Apesar da presente discordância, os dados apresentados pelos dois trabalhos apresentam boa concordância entre as magnitudes absolutas das SCD's.

Finalmente, a Figura 4.20 e Tabela 4.19 apresentam as SCD's para a excitação vibracional de sobretons do modo vibracional de Alongamento da ligação CH₂, como pode ser visto na Tabela 4.14. As SCD's para esta banda apresentam uma significativa diminuição em magnitude em comparação com aquela apresentada pela segunda banda vibracional composta, principalmente, por modos de vibração simples do Alongamento-CH₂.

Comparando os presentes dados com aqueles de energias coincidentes do trabalho de Khakoo *et al.* [13], percebe-se uma ótima concordância, exceto para baixos ângulos de espalhamento, menores que 40° e energia de impacto de 20 eV. Já quando comparar o presente conjunto de dados com aqueles apresentados anteriormente para THFA [15], observa-se que as SCD's de THF para a energia de impacto de 20 eV são, em magnitude, maiores do que as apresentadas para a molécula de THFA. Já para energias de impacto de 30 e 50 eV, as SCD's de ambas são consistentemente comparáveis.

4.2.4 Seções de Choque Integrais (SCI) para excitação de estados vibracionais por impacto de elétrons com a molécula de THF

Nesta seção serão apresentadas medidas de seções de choque integrais (SCI's) para a excitação por impacto de elétrons das bandas vibracionais compostas por uma série de modos vibracionais, apresentadas na Seção 4.2.3 e pelo trabalho de Do *et al.* [57]. As SCDs pelas quais as SCI serão obtidas foram tomadas para energias de impacto de 15, 20, 30 e 50 eV, faixa angular de 15° - 90° e faixa de perda de energia considerada de -0,5 – 1,0 eV. A derivação dos presentes dados estende os dados existentes, até então, para as faixas de energia consideradas, 15 – 50 eV, nas quais não existem dados semelhantes para a extensão da faixa de energia aqui considerada.

A obtenção das SCI's para as bandas de estados vibracionais de THF foi realizada através das SCD's pelos métodos descritos em Seções anteriores e seguem o mesmo procedimento feito para a molécula de THFA. A composição das bandas vibracionais segue o demonstrado na Tabela 4.20, em que, além das perdas de energia característica, FWHM das gaussianas utilizadas na deconvolução espectral e da atribuição experimental, são mostradas as intensidades relativas para cada modo vibracional constituinte das bandas e suas respectivas energias calculadas.

Na Tabela 4.21 são apresentados estes dados, conjuntamente com a soma das SCIs para cada energia de impacto, e, nas Figuras 4.21 e 4.22, são grafados os presentes dados e os dados anteriormente obtidos por outros grupos para energias de incidência próxima das analisadas aqui.

Nas Figuras 4.21 e 4.22 é observada uma excelente concordância entre os dados do presente trabalho [17] e aqueles de Khakoo *et al.* [13]. Tal concordância para as SCI's de THF era de se esperar, uma vez que as SCD's, discutidas na seção anterior, já apresentavam resultados coerentes com os esperados. Ainda nas Figuras 4.21 e 4.22, são acrescentadas as seções de choque de excitação vibracional recomendadas usadas por Garland *et al.* [9]. Pode-se observar que a concordância não só acontece com os dois trabalhos citados anteriormente, mas também com o trabalho dos outros dois grupos, Dampc *et al.* [16] e Allan. [10], o que mostra que o conjunto de dados apresentados no presente estudo apresentam escalas absolutas consistentes.

Tabela 4.20: Atribuições experimentais das excitações vibracionais observadas nos espectros de perda de energia de elétrons de THF e suas intensidades relativas utilizadas no modelamento de transporte de elétrons em gás de THF.

Banda	E_L (eV)	FWHM (eV)	Atribuição Experimental	Vib. Breakdown	$E_{\text{threshold}}$ (eV)
Elástico	0,0	0,06			
				0,24 v_3	0,114
				0,27 v_4	0,134
Vib. 1	0,14	0,11	Alongamento-CC	0,20 v_5	0,180
				0,24 v_9	0,150
				0,05 v_{10}	0,083
				0,085 v_1	0,228
Vib. 2	0,30	0,11	2 x Alongamento-CC+Alongamento-CH ₂	0,660 v_6	0,363
	0,37	0,07		0,085 v_{11}	0,270
				0,170 v_{12}	0,330
Vib. 3	0,14	0,50	Combinações	1,00 v_7	0,45
Vib. 4	0,10	0,70	2x Alongamento-CH ₂	0,30 v_8	0,65
				0,70 v_2	0,72

Tabela 4.21: SCI ($\times 10^{-20}$ m²) para excitações vibracionais por impacto de elétrons em THF para cada banda vibracional e suas somas para cada energia de impacto.

Energia de Impacto	Vib. 1		Vib. 2		Vib. 3		Vib. 4		Soma	
	SCI	Erro	SCI	Erro	SCI	Erro	SCI	Erro	\sum SCI	Erro
15	1.743	0.857	0.583	0.288	0.093	0.046	0.050	0.024	2.469	1.215
20	1.444	0.754	0.327	0.151	0.068	0.032	0.032	0.015	1.870	0.952
30	0.828	0.440	0.105	0.050	0.021	0.010	0.011	0.006	0.964	0.506
50	0.380	0.200	0.077	0.038	0.019	0.010	0.009	0.005	0.485	0.252

Observa-se que a soma das seções de choque recomendadas utilizadas por Garland *et al.* [9] em seus cálculos, é subestimada em magnitude e a truncagem foi realizada a uma energia

muito baixa. Essas considerações podem ter uma influência considerável na obtenção de propriedades de transporte de elétrons. Em vista disso, é importante revisar as SCI's recomendadas para excitações de estados vibracionais por impacto de elétrons.

Para derivar as seções de choque recomendadas de THF, Garland *et al.* [9] utilizou-se das medidas de funções de excitação realizadas por Allan [10]. Em seu trabalho, Allan obteve seis modos vibracionais com uma resolução em energia de aproximadamente 20 meV, o que lhe permitiu obter funções de excitações de processos de excitações vibracionais bem específicas.

A molécula de THF tem um número considerável de modos de vibração, qual seja 33, assim como a maioria das moléculas poliatômicas, como foi mostrado anteriormente através da Tabela 4.14. Vários destes modos de vibração têm energias de excitação muito próximas. Ademais, os elétrons têm a capacidade extra, em relação à radiação, de excitar mais de um modo vibracional por vez, formando, assim, modos vibracionais de estados excitados compostos por combinações e sobretons. Disso decorre que o procedimento de Garland *et al.* [9], em se tomar a soma das medidas das funções de excitação de apenas seis daquelas obtidas por Allan [10] que, por sua vez, foi capaz de obter as SCDs de modos vibracionais quase discretas, talvez não descreva adequadamente as intensidades físicas das excitações vibracionais, subestimando, portanto, as intensidades relacionais aos demais modos vibracionais não considerados.

As SCDs e as SCIs para as bandas vibracionais obtidas no presente trabalho [17], [57] e aquelas de Khakoo *et al.* [13] devem ser capazes de descrever as intensidades de todas as excitações de modos vibracionais presentes em THF. Com isso, no intuito de completar as seções de choque recomendadas de Garland *et al.* [9], as SCIs derivadas aqui podem ser utilizadas.

Nesse contexto, seis modos vibracionais extras ($v_7 - v_{12}$) serão incorporados às simulações de transporte de elétrons em gás de THF no pretexto de se completar aqueles outros seis utilizados por Garland *et al.* [9], e que, por conseguinte, foram estendidos a energias de impacto maiores, por acreditar-se estarem sendo subestimados em suas faixa de energia considerada.

Na Tabela 4.14, foram apresentados 33 modos vibracionais presentes em THF, com a intenção de se seguir a partir do procedimento de Garland *et al.* [9]. Estes modos vibracionais foram particionados por meio de suas intensidades em doze modos vibracionais, como se

observa na Tabela 4.20.

Nota-se que, durante as simulações computacionais de transporte de elétrons em um gás, um importante parâmetro é o número de canais de excitação e suas respectivas energias de excitação ($E_{threshold}$). As posições e as intensidades relativas para as atribuições experimentais das presentes seções de choque e suas composições de modos vibracionais, presentes na Tabela 4.20, são provenientes da observância das intensidades relativas das bandas vibracionais dos espectros de perda de energia de elétrons de alta resolução em energia de Allan [10].

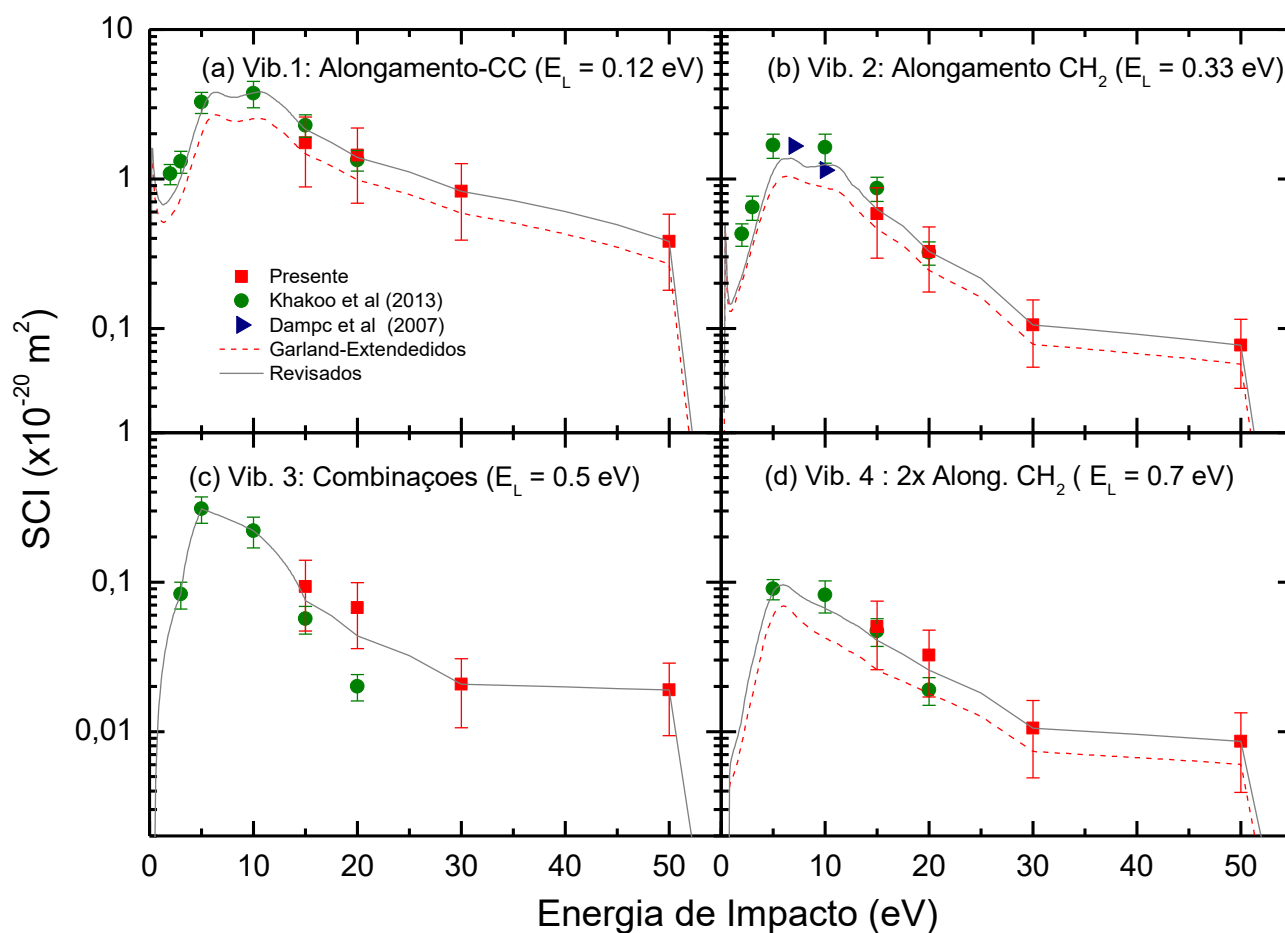


Figura 4.21: SCI's de excitações de estados vibracionais por impacto de elétrons em THF. (a) Alongamento-CC; (b) Alongamento- CH_2 ; (c) Combinações e (d) 2xAlongamento- CH_2 . Dados experimentais de Khakoo *et al.* [13] e Dampc *et al.* [16] e os recomendados de Garland *et al.* [9] e os propostos.

As seções de choque de Garland *et al.* [9] relacionadas aos modos vibracionais ($v_1 - v_6$) e aqueles propostos aqui ($v_1 - v_6$; com faixa de energia estendida para o limite superior) $+(v_7 - v_{12})$ são mostradas na Figura 4.23.

Para uma devida comparação entre as novas seções de choque recomendadas revisadas e aquelas obtidas experimentalmente, na Figura 4.21 são plotadas as SCIs para bandas vibracionais compostas, as respectivas seções de choque recomendadas revisadas e aquelas de Garland *et al.* [9]. Já na Figura 4.22 são plotadas suas respectivas somas sobre todas as energias.

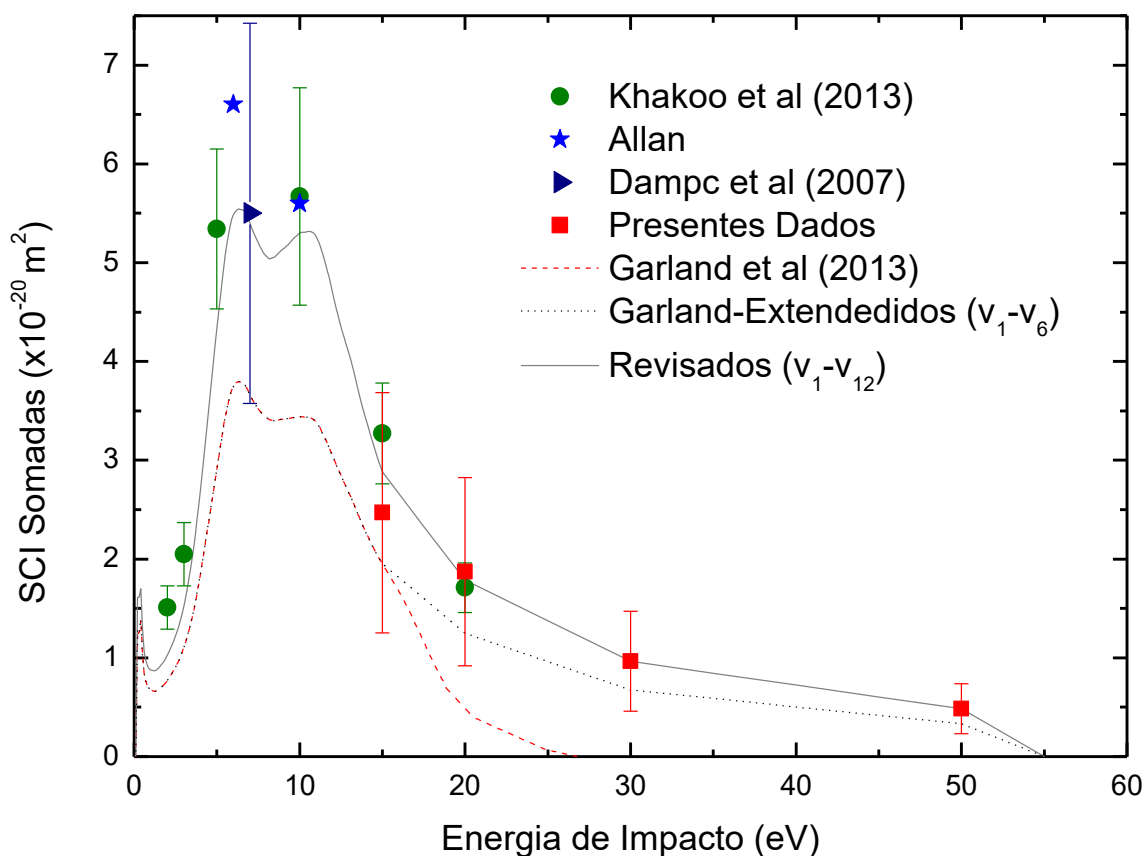


Figura 4.22: SCI's somadas para excitações vibracionais por impacto de elétrons em THF. Os presentes dados são comparados com os de Khakoo *et al.* [13], Allan [10] e Dampc *et al.* [16], conjuntamente com os originais de Garland *et al.* [9], as denominadas de Garland-estendidos e Revisadas [17].

Nas Figuras 4.21 e 4.22, é possível observar que os presentes dados foram truncados superiormente para a energia de impacto de elétrons de 55 eV. Este procedimento foi realizado, pois, até conclusão do presente trabalho, nenhum outro dado experimental foi apresentado para a energia de 50 eV, considerada no presente trabalho.

Percebe-se que os modos vibracionais acrescentados ($v_7 - v_{12}$) corroboram com as diferenças em magnitude esperada, discutidas anteriormente. Esta diferença é destacada na Figura 4.22, que destina-se à apresentação das somas das SCI's.

Vale ressaltar, ainda, que as novas seções de choque, apresentadas aqui, podem ser, posteriormente, utilizadas na investigação de fenômenos macroscópicos, onde as excitações vibracionais por impacto de elétrons sejam importantes, como os estudos de transporte de elétrons por amostras gasosas.

4.2.5 Estudos de transporte de elétrons através de gases de THF

Nesta seção, será estudada a mudança das manifestações macroscópicas ocorrida pelas mudanças apresentadas para a seções de choque recomendadas, propostas na seção anterior, através do cálculo de parâmetros de enxame obtidos por meio da solução da equação de Boltzmann.

A metodologia utilizada para os cálculos de transporte de elétrons através de um gás alvo e sobre a influência de um campo elétrico aplicado foi discutida no Capítulo 2, Seção 2.9, e, nesta seção, apenas será sumarizado o que já foi discutido.

Com efeito, o modelamento deste tipo de interação pode ser feito pelo tratamento semi-clássico por meio da equação de Boltzmann a seguir:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{c} \cdot \nabla f + \frac{q\mathbf{E}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{c}} = -J(f, f_0). \quad (4.6)$$

A função distribuição de espaço de fase $f(\mathbf{r}, \mathbf{c}, t)$ é função da posição da partícula e sua respectiva velocidade.

O operador colisão total $J(f, f_0)$, que leva em conta cada colisão entre os elétrons e o

gás de THF, é dependente das seções de choque deste tipo de interação [99].

A função $f(\mathbf{r}, \mathbf{c}, t)$ é relacionada à densidade $n(\mathbf{r}, t)$ e à corrente dos elétrons transportados através da equação de continuidade,

$$\frac{\partial n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{\Gamma}(\mathbf{r}, t) = S(\mathbf{r}, t), \quad (4.7)$$

onde o termo $\mathbf{\Gamma}(\mathbf{r}, t)$ é o fluxo de elétrons e $S(\mathbf{r}, t)$ é o termo de produção não conservativa de elétrons.

Ressalte-se que descrições mais detalhadas deste assunto podem ser encontradas no Capítulo 2 e no trabalho de Garland *et al.* [9].

Nota-se que as propriedades de transporte foram investigadas como uma função do campo reduzido (E/N), a fim de avaliar a sensibilidade, a integridade e a precisão das seções de choque sobre uma ampla gama de energias. Como dados experimentais de enxame para THF ainda não são disponíveis, o foco do presente trabalho será no entendimento do papel dos processos vibracionais nesse tipo de estudo e, a partir das mudanças propostas na seção anterior, foram realizados os cálculos de transporte de elétrons realizados por Garland *et al.* [9].

Os cálculos realizados foram feitos a partir de dois conjuntos de seções de choque diferentes.

O primeiro foi feito com os mesmos seis modos vibracionais utilizados por Garland *et al.* [9], estendidos para energias de impacto maiores por meio das SCI's derivadas. Neste trabalho, eles foram referidos por Garland-estendidos. Com a comparação dos cálculos originais de Garland *et al.* [9] e os cálculos aqui obtidos, Garland-estendidos, foi possível avaliar quão influente a proposta apresentada se mostrou, de extensão da faixa de energia para excitações de estados vibracionais por impacto de elétrons na faixa de energias intermediárias de 25 – 55 eV, nos coeficientes de transporte de elétrons.

O segundo cálculo realizado, se refere à utilização das seções de choque revisadas, ($v_1 - v_6$; com faixa de energia estendida até 55 eV) + ($v_7 - v_{12}$), Figura 4.23. Tal cálculo será comparado aos Garland-estendidos, como forma de avaliar quais das propriedades de transporte de elétrons são sensíveis ao acréscimo nas probabilidades de elétrons causarem processos de excitações vibracionais.

Na Figura 4.24, pode-se notar como todas as outras seções de choque permanecem as

mesmas tal como aquelas utilizadas por Garland *et al.* [9]. A energia média do enxame de elétrons pode variar com respeito às seções de choque empregadas nos cálculos. Deste modo, a diferença nas energias médias calculadas são comparadas como função das energias médias (calculadas através das seções de choque Garland-estendidos).

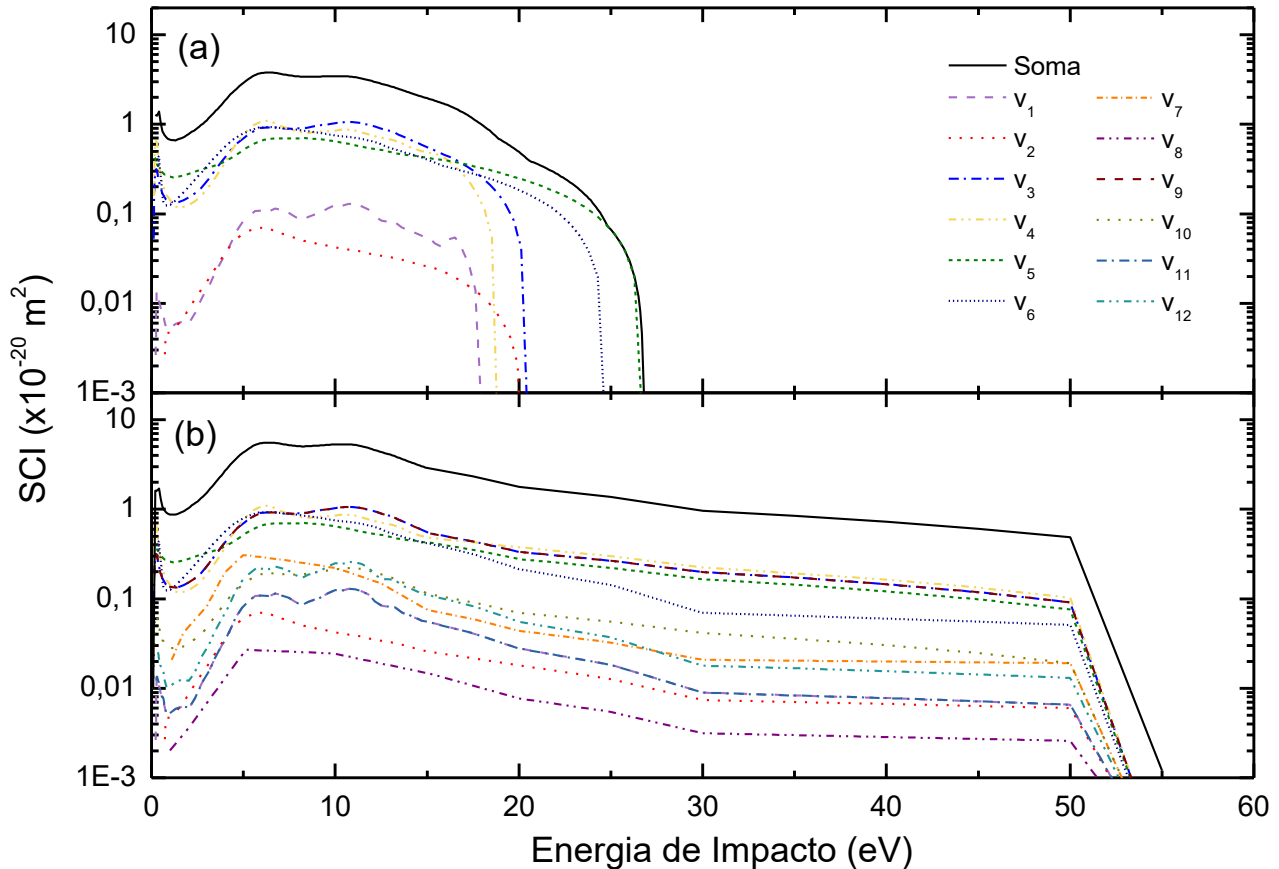


Figura 4.23: (a) SCI de THF para os seis modos vibracionais ($v_1 - v_6$) utilizados por Garland *et al.* [9] e (b) SCI Revisadas de THF para ($v_1 - v_6$ de Garland *et al.* [9] com faixa de energia estendida até 55 eV) + ($v_7 - v_{12}$).

Nas Figuras 4.24 – 26, são apresentados os coeficientes/propriedades de transporte de enxame de elétrons calculados pelas seções de choque originais de Garland *et al.* [9] e comparados aos obtidos com as seções de choque Garland-estendidas. Em tais figuras é obtida

a diferença em percentagem subtraindo-se os valores revisados dos estendidos e, então, dividindo-se pelos valores estendidos.

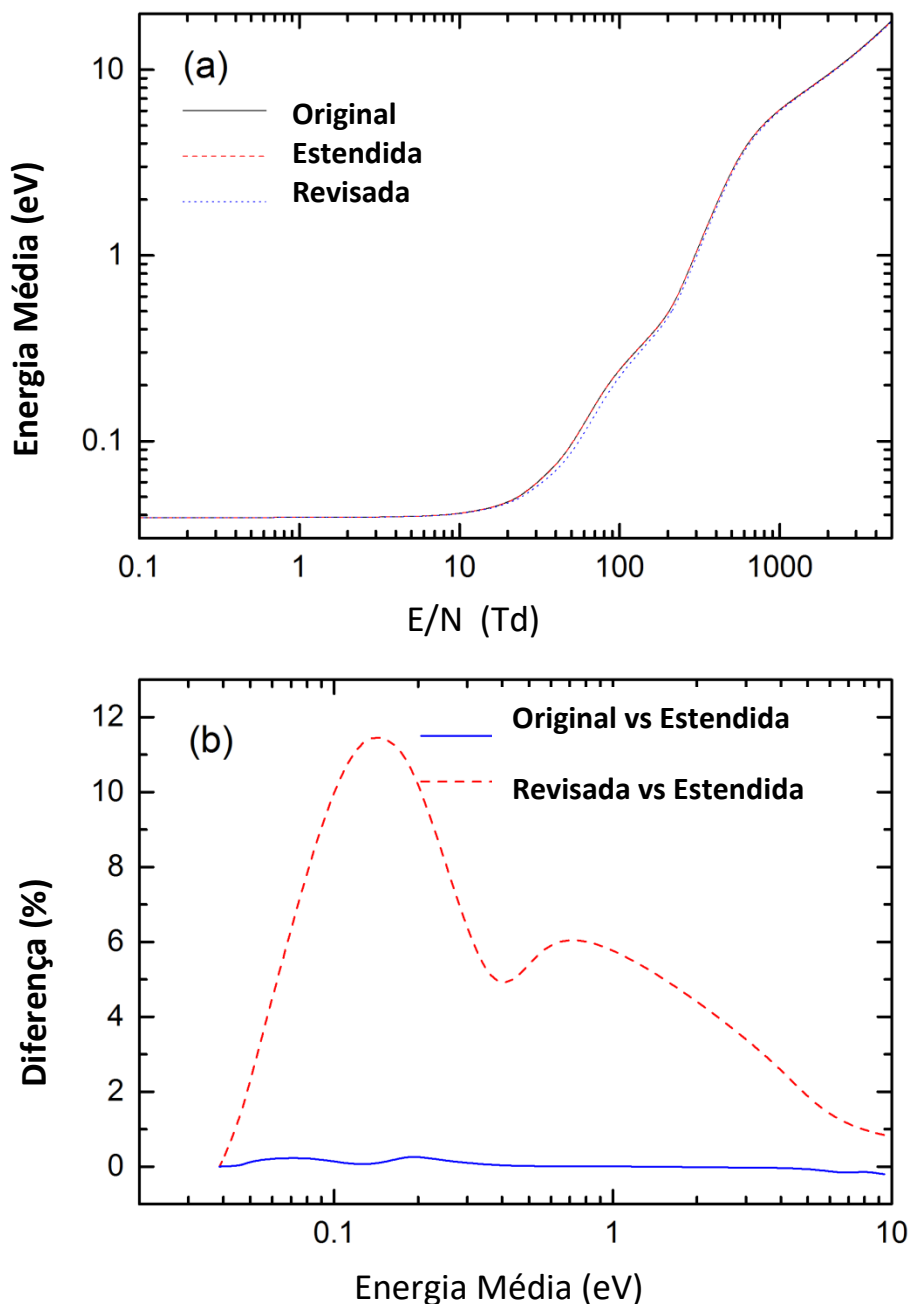


Figura 4.24: (a) Energia média de enxame em THF é plotada contra o campo elétrico reduzido para os cálculos empregando as seções de choque originais de Garland *et al.* [9], as derivadas aqui, Garland-estendidos e as subsequentes seções de choque Revisadas de THF ($(v_1 - v_6$ de Garland *et al.* [9] com faixa de energia estendida até 55 eV) + $(v_7 - v_{12})$).

Na Figura 4.24, observa-se que a energia média desloca-se apenas 0,5% sobre a faixa de campos reduzidos considerada. Essa variação está dentro dos erros numéricos associados à solução da equação de Boltzmann. Nota-se, ainda, que as diferenças são acentuadas para campos reduzidos onde a função de distribuição de energia engloba as energias intermediárias para as quais a diferença entre as seções de choque é maior. Estas diferenças encontradas são, também, influentes nos outros coeficientes de transporte, incluindo a velocidade de deriva e os coeficientes de difusão, como pode ser notado na Figura 4.25.

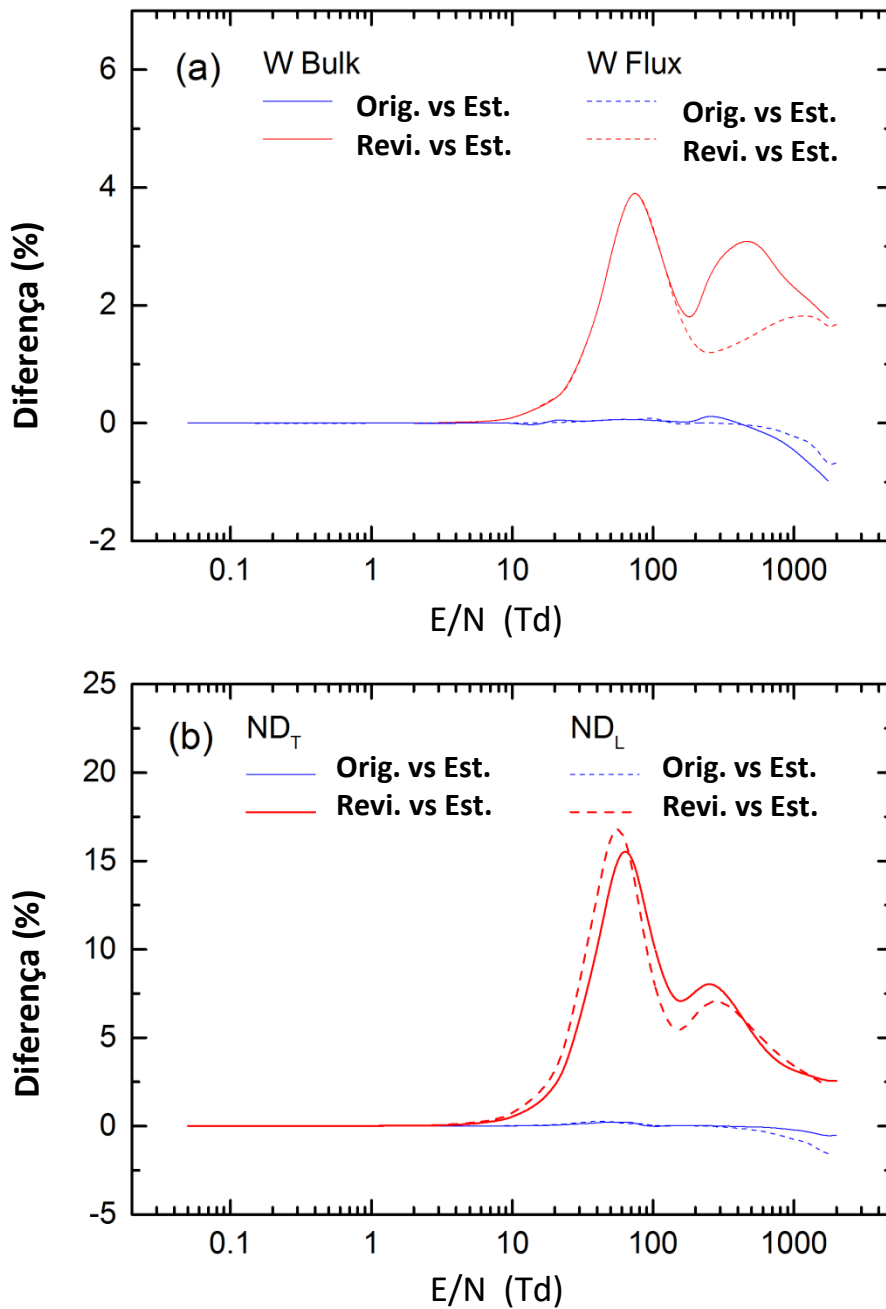


Figura 4.25: Porcentagem das diferenças entre os calculos para (a) massa W (bulk) e fluxo de

velocidade de deriva (W_{flux}); e (b) coeficientes de fluxo de difusão transversa reduzida (ND_T) e longitudinal reduzida (ND_L) em THF, realizados a partir das diferentes seções de choque como função do campo elétrico reduzido.

Para avaliar a contribuição dos seis processos de excitação vibracional adicionados aos Garland-estendidos às propriedades de transporte de enxame nas Figuras 4.24 – 26, calculadas utilizando as seções de choque revisadas, elas são analisadas e comparadas àquelas da versão Garland-estendidos. Dentro desta comparação, é notável a contribuição das excitações dos modos vibracionais extras ($v_7 - v_{12}$), principalmente, para as energias estendidas. As diferenças nas propriedades calculadas são, no entanto, observadas para uma faixa de energia ainda maior de E/N .

Na Figura 4.24, é observado que a energia média obtida utilizando as seções de choque revisadas é $\sim 12\%$ menores que aquelas calculadas utilizando as seções de choque originais de Garland *et al.* [9] ou estendidas, refletindo o fato que o melhor grupo de seções de choque vibracionais é, o aqui nomeado, de Revisados. As seções de choques Revisadas têm influência direta nos coeficientes de difusão e velocidade de deriva, uma vez que é possível perceber que a redução observada na energia média é também observada nas propriedades citadas em relação às seções de choque Garland-estendidas.

Da Figura 4.25, é possível notar que a máxima diferença nos coeficientes de transporte também acontece no regime de campo reduzido. O coeficiente de transporte com maior sensibilidade às seções de choque testadas foi o coeficiente de transporte longitudinal, em que as diferenças chegam a 17%.

Mesmo que as modificações nas seções de choque para energias menores que 5 eV tenham sido muito pequenas, uma grande mudança nos coeficientes de transporte foi observada. Isto se dá, em virtude da frequência de colisão variar rapidamente nesta região. Nota-se, também que, o fluxo da velocidade de deriva difere de aproximadamente de 5%. Essa diferença, apesar de pequena, é maior que as incertezas associadas à dados experimentais de fluxo de enxame de velocidade de deriva obtidos através da técnica Townsend-pulsados, como aqueles de Urquijo *et al.* [100].

A validade das seções de choque aqui obtidas devem ser confirmadas quando experimentos de enxame de elétrons em THF forem realizados, no entanto, experimentos desta natureza são bastante desafiadores, [101].

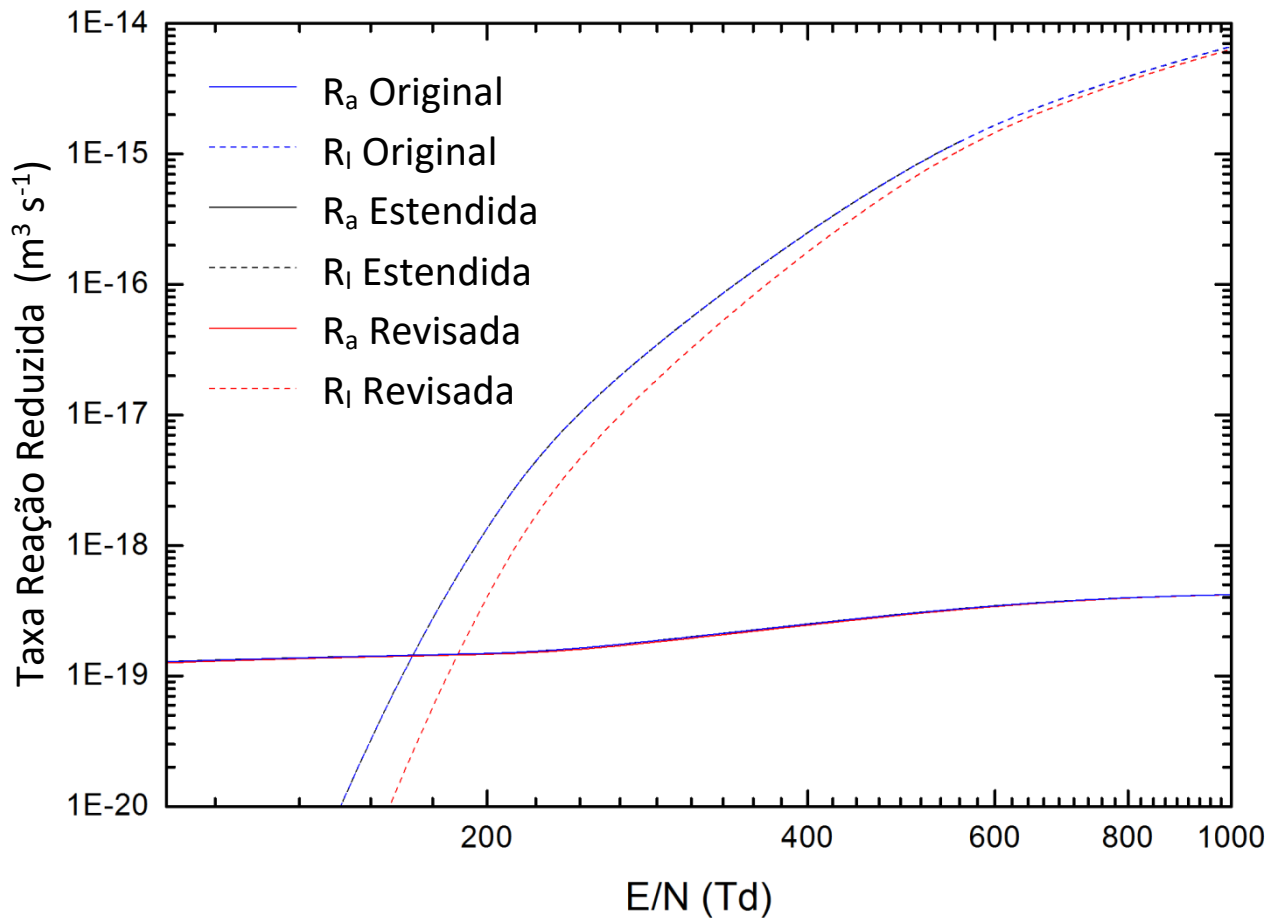


Figura 4.26: Cálculos das taxas de reação de *Attachment* reduzido (R_a) e Ionização reduzida (R_i) como função do campo elétrico reduzido, para cada conjunto de seções de choque utilizadas.

Finalmente, analisando o impacto das seções de choque propostas nas taxas de ionização e *attachment* e o campo de ruptura, a Figura 4.26 demonstra que o impacto na taxa de *attachment* é muito pequeno, pois a magnitude absoluta das seções de choque empregadas por Garland *et al.* [9] é, também, muito pequena.

No que se refere a taxa de ionização, a mudança é quase imperceptível quando da utilização das seções de choque Garland-estendidas. No entanto, quando se observa as mudanças relacionadas à utilização das seções de choque Revisadas, é encontrada uma redução na taxa de ionização, de forma que 20 Td adicionais no campo elétrico reduzido são necessários para se chegar às condições de avalanche de elétrons. Esta característica apresentada pode ser uma importante manifestação macroscópica do papel das excitações vibracionais.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÃO

Após a verificação de todas as questões expostas nos tópicos anteriores e reputadas de suma importância para a evolução do presente trabalho, conclui-se que o estudo a respeito do espalhamento de elétrons em alvos gasosos do THFA e do THF é de grande relevância para se entender os processos de interação de elétrons de baixa energia com as moléculas de DNA e RNA. Isso se dá, na medida em que as moléculas citadas são consideradas excelentes substitutas para o estudo da desoxirribose presente nas cadeias de DNA e, de certa forma, da ribose presente nas cadeias de RNA.

Nesse contexto e com o intuito de contribuir com tal estudo, no trabalho exposto, foram obtidos os espectros de perda de energia de elétrons do THFA e do THF em um aparato experimental da *Flinders University*, na cidade de Adelaide, Austrália. As faixas de energia compreendidas no experimento realizado foram de 20 – 50 eV para THFA, com varredura angular de 10° - 90°, e, para THF, de 15 – 50 eV, com varredura angular de 15° - 90°. A partir dos espectros de perda de energia de elétrons, foram gerados valores de seções de choque diferenciais de excitações de estados eletrônicos de THFA [50]. Registre-se, por oportuno, que as técnicas, os procedimentos de análise e a tomada de dados foram abordados e discutidos no Capítulo 3 do presente trabalho.

Nota-se que, até a conclusão do trabalho, nenhum dado teórico ou experimental, que servisse de parâmetro de comparação para os aqui apresentados, foi divulgado na literatura mundial, salvo os referentes à molécula de THF, disponíveis em [8], [18], [29], [48], [92], [98], que, dentro do possível, foram utilizados no estudo realizado.

No que se refere às SCD's de THFA, foram apresentados dados teóricos de seções de choque diferenciais quase-elásticas, obtidos através do método IAM-SCAR + Transições Rotacionais para energias de 10 – 50 eV. A partir da obtenção de tais dados, possibilitou-se a extensão dos dados teóricos de SCD's elásticas calculados por Milosavljevic *et al.* [102] até as faixa de baixas energias de incidência.

Já para a derivação das SCD's inelásticas de THFA de processos que envolvam excitação de estados eletrônicos, as SCD's elásticas citadas foram utilizadas e os perfis das distribuições angulares obtidas, a cada energia estudada, foram consistentes com o fato de efeitos de dipolo molecular desempenharem um papel importante nos processos de espalhamento de elétrons por moléculas, inclusive governando-as.

Quando comparados com os dados homônimos de sua molécula estruturalmente similar, THF, as SCD's inelásticas eletrônicas de THFA [103], compostas por excitações de estados de Rydberg, mostraram-se sutilmente diferentes, principalmente para ângulos de espalhamento maiores que 30°, em que as SCD's de THFA se apresentam predominantemente maiores que as SCD's de THF de Khakoo *et al.* [8]. Através da análise das propriedades físico-químicas do THFA e do THF foi proposto que a dinâmica de espalhamento de elétrons a baixos ângulos ($\leq 30^\circ$) é largamente dominada pelas interações com o dipolo permanente das moléculas, enquanto que o comportamento das distribuições angulares em faixas intermediárias e altas devem refletir sua polarizabilidade de dipolo.

Por meio da interpolação e extrapolação dos dados experimentais das SCD's de THFA através do formalismo da força de oscilador generalizada para transições permitidas por dipolo, descrita por Masin *et al.* [76], foram obtidas as seções de choque integrais das bandas eletrônicas compostas por estados de Rydberg [56]. Registre-se que, também nesta hipótese, nenhum cálculo teórico ou medida experimental foi encontrado na literatura mundial para fins de comparação.

Nota-se que, para a maior completude do estudo dos processos de interação de elétrons com a molécula de THFA, foram realizados cálculos IAM-SCAR para processos elásticos, inelásticos, rotacionais e de ionização e tais cálculos, através da utilização de um método comparativo, mostraram-se em consonância, no que se refere as seções de choque totais, com os dados de Mozejko *et al.* [12], para energia de impacto de elétrons maiores que 20 eV.

Ainda sobre as SCI's, foram calculadas seções de choque totais de ionização de THFA por meio da aproximação BEB, que, em um segundo momento, foram comparadas àquelas de Mozejko *et al.* [4] e com os cálculos realizados por meio do método IAM-SCAR para ionização. Dentro da faixa de energia considerada, os cálculos mostraram-se em conformidade uns com os outros, com valores absolutos quase idênticos.

Os espectros de perda de energia de elétrons obtidos para THFA nas energias e faixas angulares mencionadas anteriormente, serviram, também, para a obtenção de SCD's e SCI's de

excitação de um número de modos vibracionais compostos [15]. Contudo, neste caso, os dados apresentados para as excitações de modos vibracionais não puderam ser comparados, pois a literatura a respeito do tema ainda não apresenta nenhum dado disponível que possa servir de parâmetro.

No que tange às distribuições angulares apresentadas para as SCD's de excitações vibracionais, elas se mostraram quase-isotrópicas, característica esta que corrobora com o argumento de que a polarizabilidade de dipolo influencia os processos de excitações vibracionais. Nesse contexto, quando comparada com as distribuições angulares das SCD's e as intensidades das SCI's de THF de Khakoo *et al.* [13], a molécula de THFA mostrou-se consistentemente maior, sendo forçoso concluir que a maior densidade de modos vibracionais presentes em THFA influenciam diretamente neste comportamento.

Com a finalidade de se estender a faixa de energia considerada às já existentes SCD's de THF para excitação de estados vibracionais obtidas por Khakoo *et al.* [13], realizadas na faixa de energia de impacto de 2 – 20 eV, foram realizadas reanálises dos espectros de perda de energia de elétrons obtidos por Do *et al.* [92], no qual apenas as excitações dos estados eletrônicos foram consideradas. Este procedimento permitiu obter SCD's e SCI's para faixa de energias intermediárias de 15 – 50 eV [57], [104] e, onde a comparação pôde ser feita, observou-se razoável concordância em magnitude e perfis de distribuição angular das SCD's e uma ótima concordância das SCI's relacionadas.

Por meio da comparação das razões dos dados de SCI's somadas para as transições vibracionais do presente trabalho de THFA e aqueles de Khakoo *et al.* [13] para THF, ambos com energia de impacto de 20 eV, com seus respectivos valores de polarizabilidade de dipolo, obteve-se um valor de $2,16 \pm 0,86$. Já a polarizabilidade de dipolo de THFA é 1,49 vezes maior do que a polarizabilidade de dipolo de THF.

O fato da razão das polarizabilidades de dipolo estar dentro da incerteza da razão das SCI's somadas, evidência a importância daquela característica físico-química para os processos de excitação vibracional em moléculas.

Com efeito, os dados para THF aqui apresentados e os apresentados por Khakoo *et al.* [13], por estenderem-se sobre uma faixa considerável de impacto de energia de elétrons, intermediárias e baixas, servem como referência para o estudo de transporte de enxame de elétrons em gases de THF, como aqueles realizados por Garland *et al.* [9]. Assim, por meio da revisão do trabalho de Garland *et al.* [9], foi possível observar que a faixa de energia e os poucos

modos vibracionais considerados em seu trabalho, derivados de Allan [10], deixam a desejar no que tange a completude dos estudos das propriedades de transporte.

Ressalte-se que tal revisão foi realizada por meio da utilização das SCD's e SCI's de referência, compostas por aquelas de Khakoo *et al.* [13] e pelas do presente trabalho [57], [104] e, por meio dela, restaram evidenciadas as correlações das extensões propostas com suas propriedades relacionadas. Nesse sentido, a extensão das seções de choque para energias intermediárias demonstraram que as propriedades de transporte calculadas foram pouco influenciadas. Todavia, a taxa de ionização mostrou-se mais sensível às mudanças propostas.

Nesse sentido, pode-se perceber que os processos de excitações vibracionais por impacto de elétrons têm importância crucial para os fenômenos macroscópicos de enxame de elétrons em THF, não devendo ser subestimados.

Diante do exposto, conclui-se que o presente trabalho teve como objetivo principal contribuir com a melhor compreensão dos processos de interação de elétrons com o DNA, processos esses largamente responsáveis pela quebra simples e dupla da cadeia de DNA e mutações. Para tanto, foram utilizadas subunidades da desoxirribose (THF e THFA), responsáveis pela formação da coluna vertebral da molécula de DNA, conjuntamente com o grupo fosfato, chegando-se, assim, às conclusões acima referidas.

Nota-se, porém, que, não obstante vários estudos tenham sido realizados para a composição do banco de dados referente a esta temática, poucos deles têm se devotado à análise destes tipos de interações com as moléculas constituintes do DNA em fase gasosa. Por essa razão, estudos desta natureza, principalmente das moléculas da base de DNA, quais sejam citosina, guanina, adenina e timina, são ainda aguardados, a fim de que se forme uma completa base de dados para o modelamento destas simulações.

Nesse sentido, pretende-se continuar o estudo realizado, por meio das interações de elétrons com as moléculas da base de DNA acima mencionadas, não obstante tal tarefa se mostre bastante desafiadora, tendo em vista o fato de tais moléculas se apresentarem em fase sólida nas condições normais de temperatura e pressão. Todavia, tais esforços contribuirão de forma significativa para o melhor entendimento da molécula da vida, sendo, portanto, muito recompensadores.

APÊNDICE

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Artigos publicados resultantes da realização deste trabalho:

1. 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, “Differential cross sections for intermediate-energy electron scattering from α -tetrahydrofurfuryl alcohol: Excitation of electronic-states,” *J. Chem. Phys.*, vol. 141, pp. 0–8, 2014.
2. 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, “Intermediate-energy differential and integral cross sections for vibrational excitation in α -tetrahydrofurfuryl alcohol,” *J. Chem. Phys.*, vol. 140, p. 214306, 2014.
3. 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, “Cross sections for electron scattering from α -Tetrahydrofurfuryl alcohol” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 608, pp. 161–166, 2014.
4. T. P. T. Do, H. V. Duque, M. C. A. Lopes, D. A. Konovalov, R. D. White, M. J. Brunger, and D. B. Jones, “Differential cross sections for electron-impact vibrational-excitation of tetrahydrofuran at intermediate impact energies,” *J. Chem. Phys.*, vol. 142, p. 124306, 2015.
5. H. V. Duque, T. P. T. Do, M. C. A. Lopes, D. A. Konovalov, R. D. White, M. J. Brunger, and D. B. Jones, “The role of electron-impact vibrational excitation in electron transport through gaseous tetrahydrofuran,” *J. Chem. Phys.*, vol. 142, p. 124307, 2015.

APRESENTAÇÃO DE TRABALHOS

Trabalhos apresentados em anais de congressos:

1. **Humberto V. Duque**, Luca Chiari, Darryl B. Jones, Zoe Pettifer, George B. da Silva, T. P. T. Do, D. A. Konovalov, R. D. White, Maria. C. A. Lopes, Michael J. Brunger. “Electron scattering from α -tetrahydrofurfuryl alcohol and tetrahydrofuran”. Físico Química na América Latina: Da estrutura molecular à cinética química – FAQL2016, Juiz de Fora, Brasil, 2016.
2. **Humberto V. Duque**, Luca Chiari, Darryl B. Jones, Zoe Pettifer, George B. da Silva, T. P. T. Do, D. A. Konovalov, R. D. White, Maria. C. A. Lopes, Michael J. Brunger. Espalhamento de elétrons por α -tetrahydrofurfuryl álcool e tetrahydrofurano. IV Workshop da Pós-Graduação em Física – UFJF, Juiz de Fora, Brasil, 2015.
3. **H.V.Duque**; L. Chiari; D. B. Jones; Z. Pettifer; G. B. da Silva; M. C. A. Lopes and M. J. Brunger. “Electron scattering from α -tetrahydrofurfuryl alcohol” apresentado no XII Workshop de Física Molecular e Espectroscopia, Brasília, Brasil, 2014.
4. **H.V.Duque**; L. Chiari; D. B. Jones; Z. Pettifer; G. B. da Silva; M. C. A. Lopes and M. J. Brunger. “Electron scattering from α -tetrahydrofurfuryl alcohol” apresentado no 12th Asia Pacific Conference on Plasma Science and Technology, Adelaide, Australia, 2014.

Trabalhos completos publicados em anais de congressos

1. Brunger, M. J. ; Buckman, S. J. ; Sullivan, J. P. ; Palihawadana, P. ; Jones, D. B. ; Chiari, L. ; Pettifer, Z. ; da Silva, G. B. ; Lopes, M. C. A. ; **Duque, H. V.** ; Masin, Z. ; Gorfinkiel, J. D. ; Garcia, G. ; Hoshino, M. ; Tanaka, H. ; Limão-Vieira, P. . Recent progress in electron scattering from atoms and molecules. In: FRONTIERS IN PHYSICS: 4th International Meeting, 2014, Kuala Lumpur. v. 1588. p. 71-77.

Resumos expandidos publicados em anais de congressos

1. Brunger, M. J. ; Buckman, S. J. ; Jones, D. ; Chiari, L. ; Pettifer, Z. ; da Silva, G. B. ; Lopes, M. C. A. ; **Duque H V** ; Garcia, G. ; Hoshino, M; Tanaka, H. . Recent results for electron scattering from atoms and molecules. 27th Summer School and International Symposium on the Physics of Ionized Gases, 2014, Belgrade, Servia. SPIG 2014, 2014.

REFERÊNCIAS

- [1] M. A. Huels, B. Boudaïffa, P. Cloutier, D. Hunting, and L. Sanche, “Single, double, and multiple double strand breaks induced in DNA by 3-100 eV electrons,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no. 4, pp. 4467–4477, 2003.
- [2] I. P. Sanches, R. T. Sugohara, L. Rosani, M.-T. Lee, and I. Iga, “Cross sections for elastic electron collisions on two hydrocarbon compounds: n-Butane and Benzene in the Intermediate-Energy Range,” *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 41, p. 185202, 2008.
- [3] F. Martin, P. D. Burrow, Z. Cai, P. Cloutier, D. Hunting, and L. Sanche, “DNA strand breaks induced by 0-4 eV electrons: The role of shape resonances,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, no. August, pp. 6–9, 2004.
- [4] P. Mozejko and L. Sanche, “Cross sections for electron scattering from selected components of DNA and RNA,” *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 73, no. 2, pp. 77–84, 2005.
- [5] M. Michaud, M. Bazin, and L. Sanche, “Absolute cross sections for vibrational excitations of cytosine by low energy electron impact,” *J. Chem. Phys.*, vol. 137, no. 11, 2012.
- [6] L. Sanche, “Low energy electron-driven damage in biomolecules,” *Eur. Phys. J. D*, vol. 35, pp. 367–390, 2005.
- [7] E. Alizadeh and L. Sanche, “Precursors of solvated electrons in radiobiological physics and chemistry,” *Chem. Rev.*, vol. 112, pp. 5578–5602, 2012.
- [8] A. Gauf, L. R. Hargreaves, A. Jo, J. Tanner, M. A. Khakoo, T. Walls, C. Winstead, and V. McKoy, “Low-energy electron scattering by tetrahydrofuran,” *Phys. Rev. A*, vol. 85, p. 052717, 2012.
- [9] N. A. Garland, M. J. Brunger, G. Garcia, J. De Urquijo, and R. D. White, “Transport properties of electron swarms in tetrahydrofuran under the influence of an applied

- electric field,” *Phys. Rev. A - At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 88, pp. 1–10, 2013.
- [10] M. Allan, “Absolute angle-differential elastic and vibrational excitation cross sections for electron collisions with tetrahydrofuran,” *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 40, pp. 3531–3544, 2007.
- [11] T. P. T. Do, M. Leung, M. C. Fuss, G. Garcia, F. Blanco, K. Ratnavelu, and M. J. Brunger, “Excitation of electronic states in tetrahydrofuran by electron impact.,” *J. Chem. Phys.*, vol. 134, no. May, p. 144302, 2011.
- [12] P. Mozejko, A. Domaracka, E. Ptasinska-Denga, and C. Szmytkowski, “Total cross-section measurements for electron collisions with α -tetrahydrofurfuryl alcohol (C₅H₁₀O₂),” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 429, no. 4–6, pp. 378–381, 2006.
- [13] M. A. Khakoo, D. Orton, L. R. Hargreaves, and N. Meyer, “Electron-impact vibrational excitation of tetrahydrofuran,” *Phys. Rev. A*, vol. 88, p. 012705, 2013.
- [14] C. J. Colyer, V. Vizcaino, J. P. Sullivan, M. J. Brunger, and S. J. Buckman, “Absolute elastic cross-sections for low-energy electron scattering from tetrahydrofuran,” *New J. Phys.*, vol. 9, p. 41, 2007.
- [15] 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, “Intermediate-energy differential and integral cross sections for vibrational excitation in α -tetrahydrofurfuryl alcohol.,” *J. Chem. Phys.*, vol. 140, p. 214306, 2014.
- [16] M. Dampc, I. Linert, A. R. Milosavljevic, and M. Zubek, “Vibrational excitation of tetrahydrofuran by electron impact in the low energy range,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 443, pp. 17–21, 2007.
- [17] H. V Duque, T. P. T. Do, M. C. A. Lopes, D. A. Konovalov, R. D. White, M. J. Brunger, and D. B. Jones, “The role of electron-impact vibrational excitation in electron transport through gaseous tetrahydrofuran The role of electron-impact vibrational excitation in electron transport through gaseous tetrahydrofuran,” vol. 124307, 2015.

- [18] P. Limão-Vieira, D. Duflot, M.-J. Hubin-Franskin, J. Delwiche, S. V. Hoffmann, L. Chiari, D. B. Jones, M. J. Brunger, and M. C. A Lopes, “Electronic States of Tetrahydrofurfuryl Alcohol (THFA) As Studied by VUV Spectroscopy and Ab Initio Calculations.,” *J. Phys. Chem. A*, 118, 6425-6434 (2014).
- [19] L. Sanche, “Radiation Induced Molecular Phenomena in Nucleic Acids: A Brief Introduction,” vol. 5, M. K. Shukla and J. Leszczynski, Eds. Dordrecht: Springer Netherlands, 2008, p. 1-14.
- [20] C. E. Crespo-Hernández, B. Cohen, P. M. Hare, and B. Kohler, “Ultrafast excited-state dynamics in nucleic acids,” *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 614, pp. 1977–2019, 2004.
- [21] L. Plante and F. A. Cucinotta, “Cross sections for the interactions of 1 eV-100 MeV electrons in liquid water and application to Monte-Carlo simulation of HZE radiation tracks,” *New J. Phys.*, vol. 11, 2009.
- [22] C. von Sonntag, *The chemical basis of radiation biology*. London: Taylor and Francis, 1987.
- [23] P. M. Hare, E. A. Price, and D. M. Bartels, “Hydrated electron extinction coefficient revisited,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 112, no. 30, pp. 6800–6802, 2008.
- [24] D. M. Close, “From the Primary Radiation Induced Radicals in DNA Constituents to Strand Breaks: Low Temperature EPR/ENDOR Studies,” in *Radiation Induced Molecular Phenomena in Nucleic Acids: A Comprehensive Theoretical and Experimental Analysis*, M. K. Shukla and J. Leszczynski, Eds. Dordrecht: Springer Netherlands, 2008, pp. 493–529.
- [25] C. R. Wang, J. Nguyen, and Q. Bin Lu, “Bond breaks of nucleotides by dissociative electron transfer of nonequilibrium prehydrated electrons: A new molecular mechanism for reductive DNA damage,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 1, pp. 11320–11322, 2009.
- [26] E. Alizadeh and L. Sanche, “Precursors of solvated electrons in radiobiological physics and chemistry,” *Chem. Rev.*, vol. 112, pp. 5578–5602, 2012.

- [27] X. Pan, P. Cloutier, D. Hunting, and L. Sanche, “Dissociative electron attachment to DNA,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 90, no. May, p. 208102, 2003.
- [28] B. Boudaïffa, P. Cloutier, D. Hunting, M. A Huels, and L. Sanche, “Resonant formation of DNA strand breaks by low-energy (3 to 20 eV) electrons.,” *Science*, vol. 287, no. March, pp. 1658–1660, 2000.
- [29] A. Giuliani, P. Limão-Vieira, D. Duflot, A. R. Milosavljevic, B. P. Marinkovic, S. V. Hoffmann, N. Mason, J. Delwiche, and M. J. Hubin-Franskin, “Electronic states of neutral and ionized tetrahydrofuran studied by VUV spectroscopy and ab initio calculations,” *Eur. Phys. J. D*, vol. 51, no. 1, pp. 97–108, 2009.
- [30] D. B. Jones, S. M. Bellm, F. Blanco, M. C. Fuss, G. García, P. Limão-Vieira, and M. J. Brunger, “Differential cross sections for the electron impact excitation of pyrimidine.,” *J. Chem. Phys.*, vol. 137, p. 074304, 2012.
- [31] J. H. D. Eland, *Photoelectron spectroscopy: an introduction to ultraviolet photoelectron spectroscopy in the gas phase*. Elsevier, 2013.
- [32] M. Inokuti, “Inelastic collisions of fast charged particles with atoms and molecules—the Bethe theory revisited,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 43, no. 3, p. 297, 1971.
- [33] U. Fano and J. W. Cooper, “Spectral distribution of atomic oscillator strengths”, *Rev. Mod. Phys.*, vol. 40, no. 3, p. 441, 1968.
- [34] C. E. Brion, “Symposium on the Distribution of Secondary Electrons from Ionizing Collisions || ‘Photoelectron’ Spectroscopy by Electron Impact: Coincidence Studies of Scattered and Ejected Electrons,” *Radiat. Res.*, vol. 64, no. 1, pp. 37–52, 1975.
- [35] J. A. R. Samson, “The Measurement of the Photoionization Cross Sections of the Atomic Gases,” *Adv. At. Mol. Phys.*, vol. 2, pp. 177–261, 1966.
- [36] E. N. Lassette, “Power Series Representation of Generalized Oscillator Strengths,” *J. Chem. Phys.*, vol. 43, p. 4479, 1965.

- [37] A R. P. Rau and U. Fano, “Transition Matrix Elements for Large Momentum or Energy Transfer,” *Phys. Rev.*, vol. 162, no. 1, pp. 68–70, 1967.
- [38] L. Vriens, “Excitation of Helium by Electrons and Protons,” *Phys. Rev.*, vol. 160, no. 1, pp. 100–108, 1967.
- [39] I. N. Levine, *Molecular spectroscopy*. John Wiley and Sons, 1975.
- [40] H. Kato, A. Suga, M. Hoshino, F. Blanco, G. García, P. Limão-Vieira, M. J. Brunger, and H. Tanaka, “Elastic cross sections for electron scattering from GeF₄: Predominance of atomic-F in the high-energy collision dynamics,” *J. Chem. Phys.*, vol. 136, p. 134313, 2012.
- [41] M. E. Riley and D. G. Truhlar, “Approximations for the exchange potential in electron scattering,” *J. Chem. Phys.*, vol. 63, no. 1975, p. 2182, 1975.
- [42] X. Zhang, J. Sun, and Y. Liu, “A new approach to the correlation polarization potential-low-energy electron elastic scattering by He atoms,” *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 25, pp. 1893–1897, 1992.
- [43] J. P. Perdew and A. Zunger, “Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems,” *Phys. Rev. B*, vol. 23, no. 10, pp. 5048–5079, 1981.
- [44] W. David and D. Thirumalai, “Quasifree-scattering model for the imaginary part of the optical potential for electron scattering,” vol. 28, no. 5, pp. 2740–2751, 1983.
- [45] P. Palihawadana, J. P. Sullivan, S. J. Buckman, Z. Masín, J. D. Gorfinkiel, F. Blanco, G. García, and M. J. Brunger, “A joint theoretical and experimental study for elastic electron scattering from 1,4-dioxane,” *J. Chem. Phys.*, vol. 139, p. 014308, 2013.
- [46] J. R. Sabin, “Theoretical Studies of the Interaction of Radiation with Biomolecules,” p. 326, 2006.
- [47] F. Blanco and G. García, “Screening corrections for calculation of electron scattering

- from polyatomic molecules,” *Phys. Lett. A*, vol. 317, pp. 458–462, 2003.
- [48] M. C. Fuss, A. G. Sanz, F. Blanco, P. Limão-Vieira, M. J. Brunger, and G. García, “Differential and integral electron scattering cross sections from tetrahydrofuran (THF) over a wide energy range: 1–10 000 eV,” *Eur. Phys. J. D*, vol. 68, p. 161, 2014.
- [49] A. Jain, “Theoretical study of the total (elastic+inelastic) cross sections for electron - H₂O (NH₃) scattering at 10-3000 eV,” *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 21, pp. 905–924, 1988.
- [50] L. Chiari, H. V. Duque, D. B. Jones, P. A. Thorn, Z. Pettifer, G. B. da Silva, P. Limão-Vieira, D. Duflot, M.-J. M.-J. Hubin-Franskin, J. Delwiche, F. Blanco, G. García, M. C. A. Lopes, K. Ratnavelu, R. D. White, and M. J. Brunger, “Differential cross sections for intermediate-energy electron scattering from α -tetrahydrofurfuryl alcohol: Excitation of electronic-states,” *J. Chem. Phys.*, vol. 141, p. 024301, 2014.
- [51] H. Bethe, “Zur Theorie des Durchgangs schneller Korpuskularstrahlen durch Materie,” *Ann. Phys.*, vol. 397, no. 3, 1930.
- [52] N. F. Mott, “The Collision between Two Electrons,” *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 126, no. 801, pp. 259–267, Jan. 1930.
- [53] Y.-K. Kim and M. E. Rudd, “Binary-encounter-dipole model for electron-impact ionization,” *Phys. Rev. A*, vol. 50, no. 5, pp. 3954–3967, 1994.
- [54] E. W. Mason, E. A. McDaniel, “Transport properties of ions in gases.” Wiley.
- [55] Z. L. Petrović, S. Dujko, D. Marić, G. Malović, Ž. Nikitović, O. Šašić, J. Jovanović, V. Stojanović, and M. Radmilović-Rađenović, “Measurement and interpretation of swarm parameters and their application in plasma modelling,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 42, p. 194002, 2009.
- [56] 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, “Cross sections for electron

- scattering from α - tetrahydrofurfuryl alcohol,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 608, pp. 161–166, 2014.
- [57] T. P. T. Do, H. V. Duque, M. C. A. Lopes, D. A. Konovalov, R. D. White, M. J. Brunger, and D. B. Jones, “Differential cross sections for electron-impact vibrational-excitation of tetrahydrofuran at intermediate impact energies,” *J. Chem. Phys.*, vol. 142, p. 124306, 2015.
- [58] M. J. Brunger, P. J. O. Teubner, A. M. Weigold, and S. J. Buckman, “Vibrational excitation of N_2 in the $2 \Pi_g$ resonance region,” *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 22, no. 9, p. 1443, 1989.
- [59] M. A. Green, “Elastic and Inelastic Scattering from Oxygen and Carbon Dioxide,” Flinders University of South Australia, School of Chemistry, Physics and Earth Sciences, 2003.
- [60] P. A. Thorn, “Electronic State Excitations in the Water Molecule By Collisions with Low Energy Electrons,” Flinders University of South Australia, 2008.
- [61] M. C. Fuss, a. G. Sanz, a. Muñoz, T. P. D. Do, K. Nixon, M. J. Brunger, M.-J. Hubin-Franskin, J. C. Oller, F. Blanco, and G. García, “Interaction model for electron scattering from ethylene in the energy range 1–10000eV,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 560, pp. 1–7, 2013.
- [62] R. F. C. Neves, D. B. Jones, M. C. A. Lopes, K. L. Nixon, E. M. de Oliveira, R. F. da Costa, M. T. D. N. Varella, M. H. F. Bettega, M. A. P. Lima, G. B. da Silva, and M. J. Brunger, “Intermediate energy electron impact excitation of composite vibrational modes in phenol,” *J. Chem. Phys.*, vol. 142, no. May, p. 194302, 2015.
- [63] F. H. Read, J. Comer, R. E. Imhof, J. N. H. Brunt, and E. Harting, “The optimization of electrostatic energy selection systems for low energy electrons,” *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 4, pp. 293–312, 1974.
- [64] J. N. Brunt, F. H. Read, and G. King, “The realization of high energy resolution using the hemispherical electrostatic energy selector in electron impact spectrometry.,” *J.*

- Phys. E.*, vol. 10, pp. 134–9, 1977.
- [65] S. Trajmar and D. F. Register, *Experimental Techniques for Cross Section Measurements, in: Electron-Molecule Collisions*. 1984.
- [66] M. J. Brunger and S. J. Buckman, “Electron–molecule scattering cross-sections. I. Experimental techniques and data for diatomic molecules,” *Phys. Rep.*, vol. 357, pp. 215–458, 2002.
- [67] P. A. Redhead, “The birth of electronics: Thermionic emission and vacuum,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 16, no. 1998, p. 1394, 1998.
- [68] I. E. McCarthy, *Electron Momentum Spectroscopy*, vol. 37. 1990.
- [69] C. C. Davis and M. A. Coplan, *Building scientific apparatus*. Cambridge University Press, 2009.
- [70] M. Reiser, *Theory and Design of Charged Particle Beams*. 2008.
- [71] O. Sise, T. J. M. Zouros, M. Ulu, and M. Dogan, “Comparison of fringing field correction schemes for the 180° hemispherical deflector analyzer,” *Phys. Procedia*, vol. 1, no. 1, pp. 473–477, 2008.
- [72] M. J. Brunger, “Electron Scattering from Atoms and Molecules,” Flinders University of South Australia, 1989.
- [73] J. H. D. Eland, “Photoelectron Spectroscopy,” 1984, p. p 55–64.
- [74] M. Allan, “Measurement of the elastic and $v = 0 \rightarrow 1$ differential electron-N₂ cross sections over a wide angular range,” *J. Phys. B*, vol. 38, p. 3655, 2005.
- [75] D. B. Jones, S. M. Bellm, P. Limão-Vieira, and M. J. Brunger, “Low-energy electron scattering from pyrimidine: Similarities and differences with benzene,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 535, pp. 30–34, 2012.
- [76] Z. Masin, J. D. Gorfinkiel, D. B. Jones, S. M. Bellm, and M. J. Brunger, “Elastic and

- inelastic cross sections for low-energy electron collisions with pyrimidine,” *J. Chem. Phys.*, vol. 136, p. 144310, 2012.
- [77] F. Pichou, A. Huetz, G. Joyez, M. Landau, and J. Mazeau, “Electron impact excitation of the $2\ 3\ S$ state of helium: absolute differential cross section from threshold to 3.6 eV above,” *J. Phys. B At. Mol. Phys.*, vol. 8, no. 11, p. L236, 1975.
- [78] L. Lomba, B. Giner, M. C. Lopez, L. Aldea, and C. Lafuente, “Thermophysical properties of furfural compounds,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 59, no. 2, pp. 329–338, 2014.
- [79] J. C. Nickel, P. W. Zetner, G. Shen, and S. Trajmar, “Principles and procedures for determining absolute differential electron-molecule (atom) scattering cross sections,” *J. Physics E: Sci. Instrum.* vol. 22, pp 730-738, 1989.
- [80] P. Bevington and D. K. Robinson, “Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences,” p. 336, 2002.
- [81] 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, “Dynamical (e,2e) investigations of tetrahydrofuran and tetrahydrofurfuryl alcohol as {DNA} analogues,” *Chemical Physics Letters*, vol. 572. pp. 32–37, 2013.
- [82] C. Szmytkowski and E. Ptasińska-Denga, “Total electron-scattering cross section measurements for tetrahydropyran, $(CH_2)_5O$, molecules,” *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 44, no. 1, p. 015203, 2011.
- [83] K. Kaufmann, W. Baumeister, and M. Jungen, “Universal Gaussian basis sets for an optimum representation of Rydberg and continuum wavefunctions,” *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 22, no. 14, pp. 2223–2240, 1999.
- [84] L. Campbell, M. J. Brunger, P. J. O. Teubner, B. Mojarrabi and D. C. Cartwright “Deconvolution of Overlapping Features in Electron Energy-loss Spectra: Determination of Absolute Differential Cross Sections for Electron-impact Excitation of Electronic States of Molecules,” *Aust. J. Phys.*, vol. 50, pp. 525–37, 1997.

- [85] H. Kato, K. Anzai, T. Ishihara, M. Hoshino, F. Blanco, G. García, P. Limão-Vieira, M. J. Brunger, S. J. Buckman, and H. Tanaka, “A study of electron interactions with silicon tetrafluoride: elastic scattering and vibrational excitation cross sections,” *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 45, no. 9, p. 095204, 2012.
- [86] H. Murai, Y. Ishijima, T. Mitsumura, Y. Sakamoto, H. Kato, M. Hoshino, F. Blanco, G. García, P. Limão-Vieira, M. J. Brunger, S. J. Buckman, and H. Tanaka, “A comprehensive and comparative study of elastic electron scattering from OCS and CS₂ in the energy region from 1.2 to 200 eV,” *J. Chem. Phys.*, vol. 138, no. May, 2013.
- [87] M. C. Fuss, A. Muñoz, J. C. Oller, F. Blanco, D. Almeida, P. Limão-Vieira, T. P. D. Do, M. J. Brunger, and G. García, “Electron-scattering cross sections for collisions with tetrahydrofuran from 50 to 5000 eV,” *Phys. Rev. A*, vol. 80, p. 52709, 2009.
- [88] H. Search, C. Journals, A. Contact, M. Iopscience, and I. P. Address, “Electron-impact excitation of Rydberg and valence electronic states of nitric oxide : I . Differential cross sections”, *J Phys. B At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 33, pp. 783-808, 2000.
- [89] T. P. T. Do, K. L. Nixon, M. C. Fuss, G. García, F. Blanco, and M. J. Brunger, “Electron impact excitation of the $\tilde{a} \ ^{(3)}B_{(1u)}$ electronic state in C₂H₄: an experimentally benchmarked system?,” *J. Chem. Phys.*, vol. 136, no. 2012, p. 184313, 2012.
- [90] R. F. da Costa, M. H. F. Bettega, M. T. D. N. Varella, E. M. de Oliveira, and M. A. P. Lima, “Electron collisions with ethylene: The role of multichannel-coupling effects,” *Phys. Rev. A*, vol. 90, pp. 052707, 1–7, 2014.
- [91] 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. D. N. Varella, M. H. F. Bettega, M. A. P. Lima, and M. J. Brunger, “An experimental and theoretical investigation into the excited electronic states of phenol.,” *J. Chem. Phys.*, vol. 141, p. 074314, 2014.
- [92] T. P. T. Do, M. Leung, M. C. Fuss, G. García, F. Blanco, K. Ratnavelu, and M. J. Brunger, “Excitation of electronic states in tetrahydrofuran by electron impact,” *J. Chem. Phys.*, vol. 134, no. May 2012, p. 144302, 2011.

- [93] H. Murai, Y. Ishijima, T. Mitsumura, Y. Sakamoto, H. Kato, M. Hoshino, F. Blanco, G. García, P. Limão-Vieira, M. J. Brunger, S. J. Buckman, and H. Tanaka, “A comprehensive and comparative study of elastic electron scattering from OCS and CS₂ in the energy region from 1.2 to 200 eV.,” *J. Chem. Phys.*, vol. 138, no. 5, p. 054302, 2013.
- [94] L. Chiari, A. Zecca, G. García, F. Blanco, and M. J. Brunger, “Low-energy positron and electron scattering from nitrogen dioxide,” *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 46, no. 23, p. 235202, 2013.
- [95] L. R. Hargreaves, R. Albaridy, G. Serna, M. C. A. Lopes, and M. A. Khakoo, “Electron-impact vibrational excitation of furan,” *Phys. Rev. A - At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 84, no. 6, pp. 1–12, 2011.
- [96] A. Wu, D. Cremer, and A. A Auer, “Extension of the Karplus Relationship for NMR Spin - Spin Coupling Constants to Nonplanar Ring Systems: Pseudorotation of Cyclopentane,” pp. 657–667, 2002.
- [97] D. Bouchiha, J. D. Gorfinkiel, L. G. Caron, and L. Sanche, “Low-energy electron collisions with methanol,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 388, p. 12017, 2007.
- [98] C. S. Trevisan, A. E. Orel, and T. N. Rescigno, “Elastic scattering of low-energy electrons by tetrahydrofuran,” *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 39, no. 12, p. L255, 2006.
- [99] R. E. Ness, Kevin F.; Robson, “Velocity distribution function and transport coefficients of electron swarms in gases. II Moment equation and applications,” vol. 34, no. 3, 1986.
- [100] J. de Urquijo, E. Basurto, A. M. Juárez, K. F. Ness, R. E. Robson, M. J. Brunger, and R. D. White, “Electron drift velocities in He and water mixtures: Measurements and an assessment of the water vapour cross-section sets,” *J. Chem. Phys.*, vol. 141, no. 1, 2014.
- [101] 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, “Electron swarm transport in THF and water mixtures,” *Eur. Phys. J. D*, vol. 68, p. 125, 2014.
- [102] A. R. Milosavljević, F. Blanco, D. Šević, G. García, and B. P. Marinković, “Elastic scattering of electrons from tetrahydrofurfuryl alcohol,” *Eur. Phys. J. D*, vol. 40, no. 1, pp. 107–114, 2006.
- [103] L. Chiari, H. V. Duque, D. B. Jones, P. A. Thorn, Z. Pettifer, G. B. da Silva, P. Limão-Vieira, D. Dufлот, M. J. Hubin-Franskin, J. Delwiche, F. Blanco, G. García, M. C. A. Lopes, K. Ratnavelu, R. D. White, and M. J. Brunger, “Differential cross sections for intermediate-energy electron scattering from α -tetrahydrofurfuryl alcohol: Excitation of electronic-states,” *J. Chem. Phys.*, vol. 141, pp. 0–8, 2014.
- [104] H. V. Duque, T. P. T. Do, M. C. A. Lopes, D. A. Konovalov, R. D. White, M. J. Brunger, and D. B. Jones, “The role of electron-impact vibrational excitation in electron transport through gaseous tetrahydrofuran,” *J. Chem. Phys.*, vol. 142, p. 124307, 2015.