

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
INSTITUTO DE FÍSICA  
Programa de Pós-Graduação em Física

Tese de Doutorado

**SEÇÕES DE CHOQUE ABSOLUTAS DE FOTOABSORÇÃO E  
FOTOIONIZAÇÃO DO FORMALDEÍDO E DO ÁCIDO FÓRMICO:  
UMA ABORDAGEM EXPERIMENTAL**

Helder Kenji Tanaka

Salvador - 2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
INSTITUTO DE FÍSICA  
Programa de Pós-Graduação em Física

Tese de Doutorado

**SEÇÕES DE CHOQUE ABSOLUTAS DE FOTOABSORÇÃO E  
FOTOIONIZAÇÃO DO FORMALDEÍDO E DO ÁCIDO FÓRMICO:  
UMA ABORDAGEM EXPERIMENTAL**

Helder Kenji Tanaka

Orientador: Ricardo dos Reis Teixeira Marinho

*Tese apresentada ao Instituto de Física da  
Universidade Federal da Bahia como parte  
dos requisitos para obtenção do Título de  
Doutor em Física.*

Salvador - 2018

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Universitário de Bibliotecas (SIBI/UFBA),  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Tanaka, Helder Kenji  
Seções de choque absolutas de fotoabsorção e  
fotoionização do formaldeído e do ácido fórmico: uma  
abordagem experimental / Helder Kenji Tanaka. --  
Salvador, 2018.  
99 f. : il

Orientador: Ricardo dos Reis Teixeira Marinho.  
Tese (Doutorado - Programa de Pós Graduação em  
Física) -- Universidade Federal da Bahia, UFBA, 2018.

1. Seção de choque. 2. Fotoabsorção. 3.  
Fotoionização. 4. Formaldeído. 5. Ácido fórmico. I.  
Marinho, Ricardo dos Reis Teixeira. II. Título.

## **Agradecimentos**

Ao Ricardo Marinho, pela orientação, ensinamentos, amizade e conselhos.

Ao saudoso professor Edmar Nascimento, pelos ensinamentos.

Ao Frederico Prudente, pelo incentivo, ensinamentos, conversas e conselhos.

Ao Manoel Gustavo Homem, pelos ensinamentos e conversas.

Ao LNLS, pelo apoio financeiro e “Tempo de Luz”. À FAPESB pela bolsa de doutorado, CNPq e CAPES pelo apoio financeiro aprovado na Chamada Pública nº 06/2011 CASADINHO/PROCAD e PGIF – UFBA pelo apoio financeiro.

Aos irmãos Tiago Silveira, Thiago Barbosa, Marivaldo Mendonça e Ismael Ferreira, pelo apoio, conversas e ajudas.

Aos professores e amigos do LEMFF, pelo apoio e ajuda.

Aos amigos do IFBA – Campus Porto Seguro, pelo apoio e conselhos.

Aos meus pais, Clóvis e Helena, e minha querida irmã, Karla, pelo apoio e por não me deixarem desistir no meio do caminho.

À minha querida amada, Luciana, pela motivação, carinho e conversas nas horas mais difíceis.

## RESUMO

Nesta tese, desenvolvemos um estudo experimental da fotoabsorção, fotoionização, decaimento neutro e rendimento quântico na região do ultravioleta de vácuo das moléculas orgânicas formaldeído ( $\text{H}_2\text{CO}$ ) e ácido fórmico ( $\text{HCOOH}$ ) em fase gasosa. A motivação do estudo se deve ao fato de que as moléculas estudadas são extensivamente detetadas no meio interestelar e que estas, nas regiões de formação de estrelas, interagem com radiações ionizantes na faixa do ultravioleta, entre outras faixas de energias. As medidas foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) utilizando uma câmara de ionização que foi acoplada à linha de luz D05A-TGM, que possui um monocromador de grades toroidais e um filtro de neônio para evitar contaminação de harmônicos superiores na faixa de energia estudada. Na técnica utilizada para obtenção das seções de choque absolutas, a seção de choque de fotoabsorção é uma medida direta. Com posse da informação da seção de choque de fotoabsorção e do rendimento quântico, facilmente são calculadas as seções de choque de fotoionização e decaimento neutro. Espectros experimentais de fotoabsorção do formaldeído encontrados na literatura (na mesma faixa de energia) têm baixa resolução e provavelmente com contaminações de harmônicos superiores. Os estudos teóricos da seção de choque de fotoionização do formaldeído da literatura possuem uma discrepância com o espectro experimental do presente trabalho, implementando um estudo teórico, utilizando um código computacional baseado no método variacional iterativo de Schwinger (SVIM), discrepâncias observadas foram reduzidas. Resultados experimentais das seções de choque absolutas do ácido fórmico obtidas possuem um mesmo perfil de valores encontrados na literatura, apesar de apresentarem certa discrepância. O cálculo da polarizabilidade estática usando a regra de soma TRK para o ácido fórmico, obtida a partir do espectro da seção de choque de fotoabsorção, indica uma maior confiabilidade dos resultados obtidos neste trabalho.

**Palavras – Chave:** Seção de choque de Fotoabsorção e Fotoionização, Formaldeído, Ácido Fórmico.

## ABSTRACT

An experimental study of the absolute photoabsorption, photoionization, neutral decay and quantum yield in the vacuum ultraviolet range of formaldehyde ( $\text{H}_2\text{CO}$ ) and formic acid ( $\text{HCOOH}$ ) in the gas phase were performed.

The measurements were done at D05A-TGM beamline of the Brazilian Synchrotron Laboratory (LNLS) using the double ion chamber technique. TGM beamline has a toroidal monochromator and a neon filter to cutoff high harmonics photons in the range of energy studied. The double ion chamber technique allows to obtain absolute photoabsorption cross sections directly – with this information and the quantum yield, the photoionization and neutral decay cross sections are easily calculated. Experimental results founded in the literature of formaldehyde photoabsorption cross section in the same energy range have low resolution and probably have the contribution of higher energies photons due higher harmonics.

Theoretical studies of the formaldehyde photoionization cross section found reported in the literature have a discrepancy with the experimental spectrum of the present work. A theoretical study, using a computational code based on the iterative Schwinger variational method (SVIM), observed discrepancies were reduced.

Experimental absolute cross sections results obtained to formic acid have the same profile of the values found in the literature, although they present a certain discrepancy. The calculation of the dipole static polarizability using the sum rule TRK for formic acid, obtained from the cross section photoabsorption spectrum, indicates greater reliability of the results obtained in this work.

**Keywords:** Absolute Photoabsorption Cross Section, Absolute Photoionization Cross Section, Formaldehyde, Formic Acid.

## CONTEÚDO

LISTA DE TABELAS.....	7
LISTA DE FIGURAS.....	8
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>10</b>
1.1 Meio interestelar.....	12
1.2 Moléculas identificadas no meio interestelar.....	13
1.2.1 Formaldeído.....	13
1.2.2 Ácido fórmico.....	14
1.3 Apresentação.....	17
<b>2 FOTOIONIZAÇÃO MOLECULAR.....</b>	<b>19</b>
2.1 Interação da radiação com a matéria.....	19
2.1.1 Teoria semiclássica de campos eletromagnéticos.....	19
2.1.2 Teoria quântica do sistema molecular.....	23
2.2 Seções de choque de absorção.....	25
2.3 Seções de choque de fotoionização.....	29
<b>3 METODOLOGIA.....</b>	<b>33</b>
3.1 O LNLS e a linha TGM.....	33
3.2 Espectrometria de absorção molecular no ultravioleta.....	34
3.3 Seção de Choque de Fotoionização e Decaimento Neutro.....	38
<b>4 RESULTADOS.....</b>	<b>41</b>
4.1 Formaldeído.....	41
4.2 Ácido fórmico.....	47
<b>5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>55</b>
<b>Apêndice 1 Método Variacional Iterativo de Schwinger (SVIM).....</b>	<b>57</b>
A.1 A equação de Lippermann-Schwinger.....	57
A.2 O método variacional iterativo de Schwinger.....	61
<b>Apêndice 2 Regra de soma de Thomas, Reich e Kuhn (TRK).....</b>	<b>64</b>
<b>6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>66</b>
<b>Anexo 1. Tabela de moléculas identificadas no meio interestelar.....</b>	<b>70</b>
<b>Anexo 2. Tabela de resultados do ácido fórmico.....</b>	<b>71</b>
<b>Anexo 3. Artigos do formaldeído e ácido fórmico.....</b>	<b>73</b>

## LISTA DE TABELAS

1.1	Comparação de resultados de seção de choque de fotoabsorção com diferentes artigos .....	16
A.1	Propriedades molecular da regra de soma TRK.....	64
A.2	Moléculas identificadas no meio interestelar.....	70
A.3	Seções de choque de fotoabsorção, fotoionização e decaimento neutro e o rendimento quântico do ácido fórmico.....	71



## LISTA DE FIGURAS

1.1	Esquema dos processos de fotoabsorção, fotoionização e decaimento.....	11
3.1	Esquema da dupla câmara de ionização utilizada no trabalho.....	36
4.1	Resultado da seção de choque de fotoabsorção do formaldeído.....	41
4.2	Comparação entre seções de choque de fotoabsorção.....	43
4.3	Gráfico da força do oscilador de dipolo em função da energia do fóton.....	44
4.4	Gráfico do rendimento quântico do ácido fórmico.....	45
4.5	Gráficos com as seções de choque de fotoabsorção, fotoionização e decaimento neutro do formaldeído .....	46
4.6	A seção de choque de fotoionização do formaldeído somada $(2b_2^{-1} + 1b_1^{-1} + 5a_1^{-1} + 1b_2^{-1})$ . Comparação entre os resultados teóricos e experimentais.....	47
4.7	Gráfico da seção de choque de fotoabsorção do ácido fórmico.....	48
4.8	Comparação da seção de choque de fotoabsorção do ácido fórmico.....	49
4.9	Gráfico da força de oscilador em função da energia do fóton.....	50
4.10	Gráfico do rendimento quântico do ácido fórmico.....	52
4.11	Gráficos com as seções de choque de fotoabsorção, fotoionização e decaimento neutro do ácido fórmico.....	53
4.12	Comparação das seções de choque de fotoionização do ácido fórmico.....	54



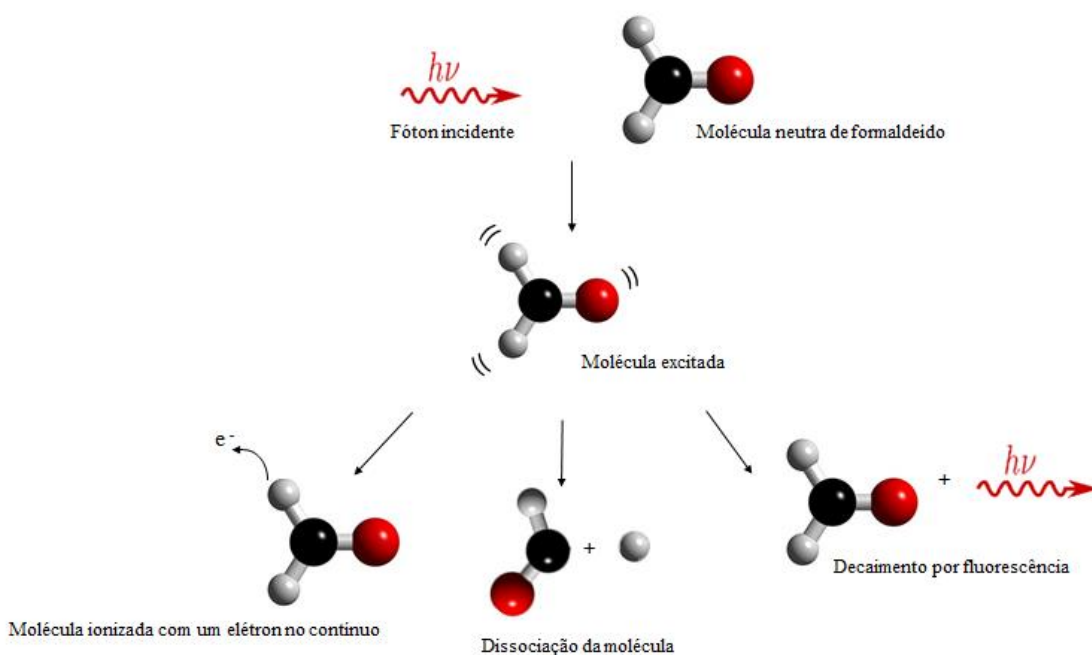
## 1. INTRODUÇÃO

A Física Atômica e Molecular estuda os fenômenos que envolvem átomos e moléculas e, por isso mesmo, se encontra numa região de fronteira com a Química. Dentro desta área do conhecimento temos a área de Espectros Moleculares e Interações de Fótons com Moléculas que nos permite mapear a estrutura molecular e estudar a interação da radiação com a matéria e seus efeitos. Criada e desenvolvida no fim do século XIX e início do século XX, quando as teorias atômicas começaram a desvendar mistérios como a compreensão do espectro de absorção e emissão do hidrogênio, a área teve avanços importantes nas últimas décadas com descobertas que motivaram a obtenção de Prêmios Nobel. Como exemplos temos: o prêmio Nobel de 1981 que foi no desenvolvimento da espectroscopia a laser e da espectroscopia eletrônica de alta resolução; a premiação de 1989 foi dividida em dois estudos: em um deles desenvolveu-se o método utilizando campos magnéticos para capturar átomos carregados, o “ion trap” (armadilha de íons), e assim facilitou o estudo das propriedades e os espectros dos átomos; em 1994 – Espectroscopia de nêutrons; 1995 - Detecção do neutrino; 1999 e 2002 – contribuições para astrofísica.

Com avanços da tecnologia foi possível desenvolver computadores com processadores velozes e grandes memórias para armazenamento de dados que permitiram cálculos *ab-initio* de alta complexidade. O desenvolvimento da tecnologia possibilitou ainda a construção de avançadas estações experimentais e fontes de excitação e/ou ionização, que permitem uma melhor compreensão das propriedades físico-químicas de sistemas moleculares diversos por meio da interação radiação-matéria. Nestas estações experimentais é possível, por exemplo, simular ambientes extraterrestres, e em particular o meio interestelar, local onde contém gás e poeira, cuja densidade é de um átomo de hidrogênio por centímetro cúbico, e radiação ionizante proveniente das estrelas.

Na Física de radiações e áreas relacionadas, é de grande interesse científico o entendimento da dinâmica de absorção de fótons por alvos moleculares e como essas moléculas se comportam após absorver a energia do fóton, ou seja, quais são os prováveis canais de decaimento. O processo de absorver a energia do fóton é chamado de fotoabsorção. E se durante um processo de fotoabsorção a energia do fóton for suficiente para promover a excitação de um elétron de um orbital de energia mais baixa para um orbital de maior energia, a molécula sofre uma transição para um estado chamado excitado [1].

Já o processo de fotoionização é no qual um fóton é absorvido pelo alvo neutro, induzindo uma transição eletrônica nas quais elétrons são excitados para a região do contínuo, deixando o alvo ionizado. Além dos processos envolvendo a emissão de um elétron para o contínuo, existe outro canal possível após a absorção do fóton que é a geração de um estado superexcitado, neste caso chamado de estado pré-dissociativo, que posteriormente decai pela dissociação da molécula gerando dois ou mais fragmentos neutros. Ainda neste caso, um ou dois fragmentos podem estar excitados, e podem decair por fluorescência. Outra probabilidade é a molécula no estado superexcitado simplesmente decair por fluorescência sem a necessidade de fragmentar-se. Alguns destes processos são ilustrados na figura 1.1.



*Figura 1.1: Esquema dos processos de fotoabsorção, fotoionização e decaimento.*

O estudo da fotoexcitação, fotodissociação e fotoionização de moléculas com interesse biológico pode revelar importantes aspectos nas variadas áreas do conhecimento – dentre estas temos a astrobiologia. A astrobiologia é um estudo multidisciplinar sobre vida no universo e aborda temas como: a origem, evolução e distribuição no universo [2].

A astroquímica é uma das ramificações da astrobiologia. A astroquímica é uma ciência experimental, teórica e observacional que investiga a formação, destruição e busca moléculas em diversos ambientes astronômicos e tem um papel fundamental para a compreensão dos processos que levam à origem, evolução e destruição da vida nas Galáxias. A astroquímica

estuda ainda a evolução química das moléculas, ou seja, formação de moléculas complexas (como as moléculas biológicas) a partir de moléculas simples [2,3,4].

Resultados de ionização de moléculas orgânicas simples podem ser úteis para a modelagem simples de ambientes atmosféricos ou interestelares onde a interação de fótons e/ou elétrons com moléculas desempenha um papel importante no equilíbrio energético do meio. Hoje é possível simular um ambiente astroquímico nos laboratórios espalhados pelo planeta. Com as mais variadas fontes de luz e nas faixas energéticas desejadas para haver a interação da radiação com todos os estados físicos da matéria. Esta tese foi trabalhada com moléculas orgânicas no estado gasoso a baixa pressão. A faixa de energia de ultravioleta de vácuo (UVV, 6-100 eV) é a faixa de energia na qual a maioria das moléculas orgânicas se ioniza.

## 1.1 Meio interestelar

As galáxias são compostas de estrelas, nebulosas gasosas e o meio interestelar. Embora a maior parte da massa das galáxias esteja concentrada em estrelas, o meio interestelar não é completamente vazio de matéria. Principalmente nos discos das galáxias, o meio interestelar contém gás e poeira. A densidade típica do meio interestelar é de um átomo de hidrogênio por centímetro cúbico e, aproximadamente, 100 grãos de poeira por quilômetro cúbico [5]. Que é uma densidade bem baixa quando comparadas as estrelas ou nebulosas.

O gás interestelar é constituído, na maior parte, por hidrogênio neutro (HI), que não é luminoso. Perto de estrelas muito quentes e massivas, o hidrogênio é ionizado pela radiação ultravioleta provinda das estrelas e brilha por fluorescência. Se existe suficiente hidrogênio ao redor dessas estrelas, ele será visível como uma nebulosa gasosa de emissão, brilhante, chamada região HII, ou nebulosa de emissão [5].

O HI emite uma linha espectral no comprimento de onda de 21 cm, que é usada como referência para mapear a distribuição desse gás e que teve papel importante na determinação da estrutura espiral das galáxias. As regiões de nuvens de gás hidrogênio ionizado (HII) ocorrem principalmente quando estrelas emitem fótons na região do ultravioleta com energias acima de 13,6 eV, quando os átomos de hidrogênio absorvem estes fótons, os elétrons ganham energia suficiente para se liberarem do núcleo e o gás fica ionizado [5].

A quantidade de gás do meio interestelar diminui continuamente com o tempo, pois novas gerações de estrelas se formam a partir de colapso de nuvens moleculares gigantes. O

colapso e fragmentação dessas nuvens dão origem a aglomerados estelares, que são agrupamentos de estrelas nos quais todas têm quase mesma idade e estão, aproximadamente, à mesma distância da Terra.

A poeira interestelar é composta principalmente de grafite, silicatos e gelo de água, em grãos de diversos tamanhos (de 0,1 a 1  $\mu m$ ) e tem uma temperatura da ordem de 10 a 20 K no meio interestelar, e chega a 600 K em uma região HII [5].

Na tabela A.2 (Anexo 1) são apresentadas várias moléculas detectadas no meio interestelar através de diversas técnicas de espectroscopia. Dentre estas moléculas, estão várias biomoléculas. Foram detectadas diferentes abundâncias de moléculas no meio interestelar, sendo que as moléculas mais simples com maiores abundâncias. Uma das razões para isto ocorrer, se deve ao fato da radiação ionizante fragmentar as moléculas mais simples formando assim moléculas maiores.

## **1.2 Moléculas identificadas no meio interestelar**

### **1.2.1 Formaldeído**

Como o formaldeído foi a primeira molécula poliatômica orgânica a ser observada no ambiente interestelar, sua origem é um assunto de grande importância para os astrônomos e astroquímicos interessados nos processos de evolução química interestelar e pode auxiliar na compreensão das moléculas de aldeído e cetona mais complexas. Devido a estes fatos, a ionização do formaldeído tem recebido atenção considerável [6].

O crescimento da importância do formaldeído tanto no aspecto comercial quanto científico e suas variadas aplicações criaram uma necessidade absoluta de um estudo sistemático do formaldeído. Com sua configuração eletrônica simples e pelo fato de ter sido detectado em cometas e meteoros, o estudo segue o modelo que têm como hipótese que moléculas simples submetidas à radiação estelar, passariam por processos fotoquímicos, dando origem a moléculas mais complexas.

Devido a sua simplicidade e importância para o entendimento nos processos de evolução química, existem vários estudos teóricos e experimentais envolvendo a fotoionização do formaldeído. Dentre os trabalhos teóricos, podemos citar o do Bombach *et al.* [7], publicado em 1981, que estudou o comportamento dos fragmentos de cátions moleculares do formaldeído utilizando a técnica de espectroscopia de coincidência entre

fotoelétron e fotoíon (PEPICO – Photoelectron-Photoion Coincidence technique). Em 1978, Langhoff *et al.* [8], publicaram um trabalho teórico das seções de choque de fotoabsorção parcial e total, e de fotoionização utilizando cálculos *ab initio* realizados no nível estático-troca de canais separados (IVO – Separated-Channel Estatic-Exchange).

Dentre os trabalhos experimentais, Mentall *et al.* [9] (1971) nos apresentaram o espectro de fotoabsorção e de fotoionização na região de 6,2 a 20,7 eV. O aparato experimental consistiu de uma fonte de radiação síncrotron e tubos fotomultiplicadores (PMT, Photomultiplier Tube) – lembrando que para obtermos a seção de choque de absorção são necessárias as medidas de fluxo com e sem amostra (ver a equação 3.3 da seção 3.2). O artigo identifica, no espectro de absorção, estados superexcitados composta principalmente por séries de Rydberg.

Cooper *et al.* [10], em 1996, publicaram a seção de choque de fotoabsorção, fotoionização e rendimento quântico na faixa de 3 a 200 eV usando espectroscopia de dipolo (e,e). Apesar dos resultados apresentarem baixa resolução, o espectro abrange uma larga faixa de energia.

### 1.2.2 Ácido Fórmico

Os ácidos carboxílicos são compostos orgânicos que apresentam um ou mais grupos – carbonila COOH – ligados à cadeia de carbonos. O ácido fórmico (HCOOH) sendo o ácido carboxílico mais simples é, por si só, uma molécula importante que pode ser considerada como o protótipo geral de outros ácidos orgânicos [11].

O ácido fórmico é uma substância importante na produção de outros produtos químicos orgânicos, como aldeídos, cetonas, amidas, ésteres, etc. e pode desempenhar um papel importante na química prebiótica da Terra e no meio interestelar. Moléculas de ácido fórmico também podem formar ligações de hidrogênio entre si, podendo formar dímero, trímeros e aglomerados; e também com outras moléculas capazes de ligar a pontes de hidrogênio, por exemplo, moléculas de água e outras moléculas orgânicas. Em sistemas biológicos, a ligação de hidrogênio desempenha um papel central em relação a reconhecimento molecular associados aos estereoisômeros.

O ácido fórmico foi o primeiro ácido orgânico detectado no meio interestelar em 1971 utilizando detecção em frequências de rádio [12]. A primeira transição ro-vibracional desta

molécula foi a primeira a ser detectada ao longo da nuvem molecular gigante Sagittarius B2 (Sgr B2). A Sgr B2 é uma intensa região de formação estelar localizada próximo ao centro da nossa Galáxia na direção da constelação de Sagitário. Ela é responsável pela ionização de todo o complexo de Sgr B. Estas detecções mostraram que o ácido fórmico é uma molécula bastante típica e abundante na região. A detecção da segunda transição ro-vibracional aconteceu em 1975 na mesma região [5,13].

A primeira detecção do ácido fórmico em uma nuvem interestelar escura e fria ocorreu em 1989 [14]. As nuvens interestelares frias e escuras são as nuvens moleculares densas mais próximas do sistema solar e frequentemente são locais de formação de estrelas do tipo solar e de planetas [15]. O carbono desempenha um importante papel na modelagem da química de equilíbrio das nuvens escuras. Modelos de equilíbrio previram altas abundâncias de átomos de carbono neutro no interior dessas nuvens. Nesses modelos, a alta abundância de CO<sub>2</sub> perto da periferia da nuvem chega da fotodissociação do CO pela luz das estrelas do ambiente que ilumina a superfície da nuvem. A intensidade da radiação UV no interior das nuvens moleculares é um parâmetro crucial que determina a evolução física e química destas nuvens [16, 17].

Em 2003, o ácido fórmico foi detectado na direção de uma proto-estrela, estrela com baixa luminosidade. Proto-estrelas, como nosso Sol, nascem dentro de densos núcleos moleculares. Nos primeiros estágios, a estrela em formação é cercada por um envelope de gás e poeira em colapso e um disco circunstelar através do qual o material é acrescentado à estrela em crescimento. Nas camadas superficiais do disco existe alta radiação UV que controla a química do meio [17,18].

Apesar de haver vários estudos sobre ácido fórmico e radiação ionizante, a fotodissociação e fotoionização foram estudadas experimentalmente e teoricamente na região do ultravioleta de vácuo (VUV) apenas por Suto *et al.* [19], Tabayashi *et al.* [20], Leach *et al.* [21] e Schwell *et al.*[22], sendo que estes dois últimos artigos são do mesmo grupo de pesquisa. No artigo do Suto *et al.* [19], publicado em 1988, foram estudadas as seções de choque de fotoabsorção e de fluorescência de excitação na faixa de 4,96 a 11,69 eV (250- 106 nm) usando radiação síncrotron.

Em 1999, no trabalho de Tabayashi *et al.* [20] foram apresentadas gráficos das seções de choque de fotoabsorção, dissociação e fluorescência de excitação na região de 8,00 a 11,80 eV (105- 155 nm), região próxima do potencial de ionização (PI = 11,05 eV) [21] da molécula. O aparato experimental consistiu de uma fonte de radiação síncrotron (do



laboratório UVSOR do Instituto de Ciência Molecular, IMS, no Japão) e PMTs que relacionam a quantidade de radiação transmitida (após interação com o gás) com a quantidade inicial. A resolução espectral foi de 0,2 nm (baixa resolução). A incerteza experimental da seção de choque de fotoabsorção foi estimada em torno de  $\pm 15\%$ . Foram realizados cálculos *ab initio* com configuração eletrônica para os orbitais mais externos para a seção de choque de fotodissociação.

Em 2002, Leach *et al.* [21] publicaram o artigo sobre o estudo do espectro de fotoabsorção na região de 6,00 a 22,00 eV com uma resolução experimental máxima de 3 meV (alta resolução). A análise e atribuição das bandas de valência e dos estados de Rydberg foram auxiliadas por dados de cálculos teóricos. O artigo compara os resultados publicados anteriormente por Suto *et al.* [19] e Tabayashi *et al.* [20] com os espectros variando um pouco na intensidade da seção de choque mas permanecendo a forma das estruturas. Os resultados apresentados por Leach *et al.* [21] são maiores que de Suto *et al.* [19] em torno de 8 a 12%, mas quando comparados com os resultados de Tabayashi *et al.* [20] são menores em torno de 15%. Como apresentados na tabela 1.1.

**Tabela 1.1: Comparação de resultados de seção de choque de fotoabsorção com diferentes artigos.**

Energia do fóton (eV)	Seção de choque de fotoabsorção (Mb)		
	Leach <i>et al.</i> [21]	Suto <i>et al.</i> [19]	Tabayashi <i>et al.</i> [20]
<b>8,29</b>	34,6	31,9	44,1
<b>9,89</b>	29,8	26,6	34,4

Na análise do espectro de fotoabsorção, o trabalho do Leach *et al.* [21], publicado em 2002, procurou caracterizar os estados que são predominantes de caráter de valência ou de Rydberg. Para isso, usaram vários critérios, como comparação com energias calculadas e forças de oscilador, a natureza dos orbitais moleculares envolvidos nas transições óticas e seus efeitos nas propriedades estruturais e vibracionais, entre outros critérios.

Também em 2002, Schwell *et al.* [22] é apresentado o estudo da fragmentação, fluorescência e fotoionização do ácido fórmico entre 6,00 e 23,00 eV. A medida do rendimento quântico de fotoionização foi realizada no laboratório síncrotron alemão Bessy I, entre 10,00 e 19,00 eV com uma resolução de 25-50 meV (0,025 – 0,050 eV) usando a técnica

de Espectroscopia de Massa Fotoíon (PIMS – PhotoIon Mass Spectrometry) que basicamente utiliza radiação ultravioleta de vácuo de frequência fixa e são analisados os fragmentos com um espectrômetro de massa (quadripolar). O artigo utiliza os resultados de Leach *et al.* [21] e analisa os aspectos de autoionização e as estruturas vibracionais em várias regiões dos espectros de absorção e ionização.

### 1.3 Apresentação

Com a intenção de adicionar informações experimentais e teóricas no contexto apresentado, foi feito neste trabalho as medidas das seções de choque absolutas de fotoabsorção, fotoionização e decaimento neutro, e os rendimentos quânticos das moléculas de formaldeído e ácido fórmico. Os motivos principais da escolha destas moléculas são porque já foram identificadas no meio extraterrestre e por terem estruturas presentes em outras moléculas mais complexas, como nos aminoácidos e proteínas, que são estruturas importantes para o entendimento da vida na Terra. Para obter as seções de choque absolutas foram realizadas medidas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) utilizando a técnica da dupla câmara de ionização.

A apresentação deste trabalho está organizada do seguinte modo:

No capítulo 2 será feita uma introdução teórica sobre a interação da radiação com a matéria e as seções de choque de fotoabsorção e fotoionização serão definidas.

No capítulo 3 a metodologia experimental para obtenção das seções de choque será apresentada. Uma breve explicação da fonte de luz utilizada e algumas de suas propriedades serão apresentadas. A apresentação do método da dupla câmara de fotoionização e como obter as seções de choque e o rendimento quântico.

No capítulo 4 serão apresentados os resultados experimentais e teóricos das moléculas estudadas, bem como a comparação e a análise destes com outros resultados encontrados na literatura. Em seguida, finalizamos com a apresentação das conclusões obtidas e as perspectivas do presente trabalho.

Nos apêndices serão apresentados o método iterativo utilizado para calcular teoricamente a seção de choque de fotoionização e a regra de soma de Thomas-Reiche-Kuhn (TRK) para encontrar propriedades moleculares. Em anexo tabelas das moléculas encontradas no meio interestelar, das seções de choque de algumas energias e o artigo científico publicado serão apresentadas.

## **2. FOTOIONIZAÇÃO MOLECULAR**

Este trabalho estuda a interação da radiação com a matéria. O entendimento do mecanismo de absorção de fótons por alvos moleculares e o comportamento deles após absorver a energia do fóton tem uma grande importância científica. Quando a molécula absorve a energia do fóton, o processo é chamado de fotoabsorção. A fotoionização molecular acontece quando a radiação eletromagnética é absorvida pela molécula e um elétron é ejetado para o contínuo. Os processos de fotoionização podem ocorrer em várias faixas de energias do fóton incidente, sendo que na faixa de energia correspondente ao ultravioleta de vácuo (UVV, 6 a 100 eV), podem ocorrer processos de fotoionização dos orbitais mais externos da molécula. Os processos de interação que ocorrem acima do primeiro potencial de ionização são interessantes porque além da ionização direta da molécula também pode ocorrer a abertura de canais reativos que levam à produção de estados superexcitados. O decaimento desses estados pode ocorrer por meio de processos de decaimento neutro (fluorescência, dissociação neutra, entre outros) ou de ionização indireta. Na primeira parte deste capítulo, será descrito o campo eletromagnético clássico em termos de um potencial vetor e um potencial escalar; a seguir, é tratada a matéria quanticamente, obtendo o Hamiltoniano de interação entre o campo eletromagnético e o sistema molecular; na seção seguinte, são obtidas as probabilidades de transição moleculares e as seções de choque de fotoabsorção; por fim, são apresentadas o cálculo das seções de choque de fotoionização.

### **2.1 Interação da radiação com a matéria**

#### **2.1.1 Teoria semiclássica de campos eletromagnéticos**

As equações de Maxwell são as equações básicas que descrevem todos os fenômenos eletromagnéticos clássicos. Para explicar os efeitos quânticos, as equações de Maxwell devem ser quantificadas. A eletrodinâmica quântica descreve sua interação com o campo eletromagnético quantificado: trata da quantificação do campo elétron-pósitron, campo do pión e de outros campos quânticos. Quando a matéria é tratada quanticamente e o fóton é tratado como um campo de radiação clássico, temos uma abordagem semiclássica. Esta é a abordagem adotada neste trabalho.

Os campos elétricos  $\vec{E}(\vec{r}, t)$  e magnéticos  $\vec{B}(\vec{r}, t)$  clássicos são descritos pelas equações de Maxwell. Na forma diferencial e no sistema gaussiano de unidades, essas equações são dadas por [23,24]:

$$\nabla \cdot \vec{E} = 4\pi\rho \quad (2.1)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (2.2)$$

$$\nabla \times \vec{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0 \quad (2.3)$$

$$\nabla \times \vec{B} - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = \frac{4\pi}{c} \vec{J} \quad (2.4)$$

estas equações relacionam os campos elétricos  $\vec{E}(\vec{r}, t)$  e magnéticos  $\vec{B}(\vec{r}, t)$  com as densidades de cargas  $\rho$  e de corrente  $\vec{J}$ .

A primeira verificação com relação aos potenciais é que a equação (2.2) combinada com a relação matemática:

$$\nabla \cdot (\nabla \times \vec{A}) = 0,$$

indica que o campo magnético  $\vec{B}(\vec{r}, t)$  pode ser expresso da seguinte forma:

$$\vec{B} = \nabla \times \vec{A}. \quad (2.5)$$

Substituindo a equação (2.5) na equação (2.3), podemos reescrever a lei de Faraday como:

$$\nabla \times \vec{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial (\nabla \times \vec{A})}{\partial t} = 0$$

obtendo-se:

$$\vec{E} = -\nabla\phi - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \quad (2.6)$$

onde o sinal do gradiente foi escolhido de maneira arbitrária.

Com estas definições as equações (2.2) e (2.3) são automaticamente satisfeitas e as duas outras equações em função dos potenciais ficam:

$$\nabla^2 \phi + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \nabla \cdot \vec{A} = -4\pi\rho \quad (2.7)$$

$$\nabla^2 \vec{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{A} - \nabla \left[ \nabla \cdot \vec{A} + \frac{1}{c} \frac{\partial \phi}{\partial t} \right] = -\frac{1}{c} \vec{j} \quad (2.8)$$

As equações (2.7) e (2.8) podem ser eventualmente simplificadas em certas situações, mediante o uso de transformações de calibre, já que as expressões (2.5) e (2.6) não definem univocamente um potencial escalar  $\phi(\vec{r}, t)$  e um potencial vetorial  $\vec{A}(\vec{r}, t)$ . As transformações de calibre são dadas por:

$$\vec{A}' = \vec{A} + \nabla \Lambda \quad (2.9)$$

$$\phi' = \phi - \frac{\partial \Lambda}{\partial t} \quad (2.10)$$

e as quais deixam os campos eletromagnéticos invariantes. Dessa maneira, podemos escolher uma função arbitrária  $\Lambda(\vec{r}, t)$  de modo a ter a transformação de calibre mais adequada para a resolução do nosso problema. Assumiremos então a transformação de calibre que satisfaz a condição:

$$\nabla \cdot \vec{A} = 0 \quad (2.11)$$

conhecida como condição de transversalidade, e a transformação correspondente é chamada de calibre de Coulomb ou calibre de radiação.

As equações (2.7) e (2.8) resultam em:

$$\nabla^2 \phi = 4\pi\rho \quad (2.12)$$

$$\nabla^2 \vec{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{A} - \frac{1}{c} \nabla \frac{\partial \phi}{\partial t} = -\frac{1}{c} \vec{j} \quad (2.13)$$

O potencial escalar satisfaz a equação de Poisson (2.12) e coincide com o potencial Coulombiano instantâneo devido à densidade de cargas  $\rho(\vec{r}, t)$ . Daí vem a denominação Calibre de Coulomb.

Considerando o vácuo como meio de propagação da onda eletromagnética, ou seja, na ausência de fontes e correntes, e usando o calibre de radiação, obtemos:

$$\nabla^2 \phi = 0 \quad (2.14)$$

$$\nabla^2 \vec{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{A} - \frac{1}{c} \nabla \frac{\partial}{\partial t} \phi = 0 \quad (2.15)$$

A equação (2.14) é conhecida como a equação de Laplace, para meios isotrópicos, e na ausência de fontes, possui como solução uma constante que pode ser escolhida como zero. Ou seja:

$$\phi = 0 \quad (2.16)$$

Assim, a equação (2.15) se torna:

$$\nabla^2 \vec{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{A} = 0 \quad (2.17)$$

que é a equação de onda para o potencial vetor. A equação (2.17) admite soluções na forma de ondas planas do tipo:

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \vec{A}'_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} + \vec{A}^*_0 e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad (2.18)$$

onde  $k$  é o número de onda, e  $\omega$  é a frequência angular. Fazendo a escolha arbitrária de  $\vec{A}'_0 = \vec{A}^*_0$ , podemos escrever a equação (2.18) como:

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = 2\vec{A}'_0 \cos\left[\left(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t\right)\right]$$

Chamando  $2\vec{A}'_0 = A_0 \hat{\varepsilon}$ , sendo  $\hat{\varepsilon}$  o versor na direção de oscilação do potencial vetor, então:

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = A_0 \cos\left[\left(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t\right)\right] \hat{\varepsilon} \quad (2.19)$$

Substituindo a equação (2.19) nas equações para o campo magnético (2.5) e para o campo elétrico (2.6), temos que:

$$\vec{B} = -A_0 (k\hat{u} \times \hat{\varepsilon}) \text{sen}(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \quad (2.20)$$

$$\vec{E} = -\frac{\omega}{c} A_0 \text{sen}(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \hat{\varepsilon} \quad (2.21)$$

A amplitude  $A_0$  pode ser obtida de forma semiclássica, assumindo que a energia do campo eletromagnético clássico contido em uma região de volume  $V$  é igual à energia do número de fótons com frequência angular  $\omega$  contidos no mesmo volume. Realizando as contas necessárias, encontramos que:

$$A_0 = 2c \left( \frac{2\pi \hbar N}{\omega V} \right)^{1/2} . \quad (2.22)$$

### 2.1.2 Teoria quântica do sistema molecular

A interação da radiação com a matéria é tratada nesse trabalho de uma forma semiclássica. Como o fóton foi tratado como um campo de radiação clássico o sistema molecular será tratado quanticamente.

O Hamiltoniano quântico para um campo eletromagnético interagindo com um sistema de  $N$  elétrons, é:

$$\hat{H} = \sum_i^N \frac{1}{2m} \left( -i\hbar \nabla_i - \frac{e}{c} \vec{A}_i \right)^2 + \hat{H}_c + \hat{H}_R \quad (2.23)$$

onde  $-i\hbar \nabla_i$  é o momento associado ao  $i$ -ésimo elétron e  $\vec{A}_i$  é o potencial vetor do campo atuando na posição do  $i$ -ésimo elétron. As grandezas  $m$  e  $e$  são a massa e a carga do elétron, respectivamente.  $\hat{H}_c$  representa a interação Coulombiana e  $\hat{H}_R$  representa a energia do

campo na ausência da matéria. Desenvolvendo o termo quadrático da equação (2.23), obtemos:

$$\hat{H} = \sum_i^N -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + \hat{H}_C + \sum_i^N \left[ \frac{i\hbar e}{2mc} (\nabla_i \cdot \vec{A}_i + \vec{A}_i \cdot \nabla_i) + \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}_i \cdot \vec{A}_i \right] + \hat{H}_R \quad (2.24)$$

É possível dividir o Hamiltoniano quântico em três partes. O Hamiltoniano da matéria, o Hamiltoniano do campo de radiação e o Hamiltoniano de interação radiação-matéria. O Hamiltoniano da matéria  $\hat{H}_M$  corresponde aos dois primeiros termos da equação (2.24):

$$\hat{H}_M = -\sum_i^N \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + \hat{H}_C \quad (2.25)$$

O Hamiltoniano do campo de radiação  $\hat{H}_R$  é:

$$\hat{H}_R = \frac{1}{2} \int \left( |\vec{E}|^2 + |\vec{B}|^2 \right) d^3r. \quad (2.26)$$

Do que restou da equação (2.24), temos que o termo  $\nabla_i \cdot \vec{A}_i$  é nulo devido à transformação de calibre utilizada. O Hamiltoniano de interação radiação-matéria é dado por:

$$\hat{H}_I = \sum_i^N \left[ -\frac{e}{mc} \vec{A}_i \cdot \vec{p}_i + \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}_i \cdot \vec{A}_i \right] \quad (2.27)$$

Além disso, se considerarmos que o campo de radiação possui baixa intensidade (aproximação de campo fraco [25]) podemos assumir que o potencial vetor é suficientemente pequeno para que seja desprezado o termo com  $\vec{A}_i \cdot \vec{A}_i$  na equação (2.27). Podemos então escrever o Hamiltoniano de interação como:

$$\hat{H}_I = \sum_i^N -\frac{e}{mc} \vec{A}_i \cdot \vec{p}_i = -\frac{2e A_0}{mc} \sum_i^N \hat{\epsilon} \cdot \vec{p}_i \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \quad (2.28)$$



## 2.2– Seções de choque de absorção

A seção de choque para a transição de um sistema num estado inicial  $|\psi_i\rangle$  para um estado final  $|\psi_f\rangle$  é definida como a razão entre a energia por unidade de tempo absorvida para efetuar a transição entre os estados e o fluxo da energia incidente [25].

Para encontrarmos a seção de choque de transição do estado inicial  $|\psi_i\rangle$  para um estado final  $|\psi_f\rangle$ , precisamos fazer algumas considerações:

1. Considerando o sistema molecular inicialmente no estado  $|\psi_i\rangle$  e que após a interação com um fóton com energia  $h\nu$ , o sistema molecular passa para o estado  $|\psi_f\rangle$ .
2. Considerando ainda que participe apenas um elétron no processo, o Hamiltoniano de interação é dado por:

$$H_I = -\frac{2eA_0}{mc} \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \hat{\epsilon} \cdot \mathbf{p} = -\frac{eA_0}{mc} \left( e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} e^{-i\omega t} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} e^{i\omega t} \right) \hat{\epsilon} \cdot \mathbf{p} \quad (2.29)$$

3. A região ultravioleta do espectro é geralmente considerada na faixa de 6 a 100 eV. Se considerarmos o comprimento de onda da radiação eletromagnética muito grande quando comparado com as dimensões moleculares (aproximação de comprimento de onda longo) [27], podemos substituir o termo  $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$  por 1.

O Hamiltoniano de interação pode ser escrito finalmente como:

$$H_I = -\frac{eA_0}{mc} \cos(\omega t) \hat{\epsilon} \cdot \mathbf{p} \quad (2.30)$$

Sendo  $H_I$  uma pequena perturbação no sistema, podemos tratar via teoria da perturbação dependente do tempo, e escrever o elemento de matriz de transição dependente do tempo, entre os estados inicial e final como:

$$\langle \psi_i | H_I | \psi_f \rangle = -\frac{eA_0}{mc} \cos(\omega t) \hat{\epsilon} \cdot \langle \psi_i | \mathbf{p} | \psi_f \rangle \quad (2.31)$$

Consideremos as relações de comutação:

$$[p^2, \mathbf{r}] = -2i\hbar\mathbf{p} \quad (2.32)$$

$$[p^2, \mathbf{r}] = 2m \left[ \frac{p^2}{2m}, \mathbf{r} \right] = 2m[H_0, \mathbf{r}]. \quad (2.33)$$

Das relações (2.32) e (2.33) podemos reescrever o termo  $\langle \psi_i | \mathbf{p} | \psi_f \rangle$  na equação (2.31) como:

$$\langle \psi_i | \mathbf{p} | \psi_f \rangle = \langle \psi_i | \frac{im}{\hbar} [H_0, \mathbf{r}] | \psi_f \rangle \quad (2.34)$$

Como  $H_0$  é um operador hermitiano, então:

$$\langle \psi_i | \mathbf{p} | \psi_f \rangle = \frac{im}{\hbar} (E_i - E_f) \langle \psi_i | \mathbf{r} | \psi_f \rangle = im\omega_{fi} \langle \psi_i | \mathbf{r} | \psi_f \rangle \quad (2.35)$$

onde  $(E_f - E_i) = \hbar\omega_{fi}$  é a energia fornecida pelo fóton para promover um elétron do estado inicial  $|\psi_i\rangle$  para um estado final  $|\psi_f\rangle$ . Temos, então, que o termo  $\langle \psi_i | \mathbf{p} | \psi_f \rangle$  é igual a  $\langle \psi_i | \mathbf{r} | \psi_f \rangle$ , corrigido por um fator. O termo  $\langle \psi_i | e\mathbf{r} | \psi_f \rangle$  é o momento de dipolo elétrico induzido entre os estados iniciais  $|\psi_i\rangle$  para o estado final  $|\psi_f\rangle$ .

Assim, a equação (2.12), que é o elemento de matriz de transição, pode ser escrita em termos do operador deslocamento como:

$$\langle \psi_i | H_I | \psi_f \rangle = -\frac{iA_0\omega_{fi}}{c} \cos(\omega t) \hat{\epsilon} \cdot \langle \psi_i | e\mathbf{r} | \psi_f \rangle \quad (2.36)$$

As transições entre os diferentes níveis de energia de uma molécula podem ser descritas via teoria da perturbação dependente do tempo. De acordo com a teoria de perturbação em primeira ordem, a amplitude de probabilidade  $C^{(1)}(t)$  obedece à seguinte equação de evolução temporal:

$$i\hbar \frac{d}{dt} C^{(1)}(t) = \frac{iA_0 \omega_{fi}}{c} \cos(\omega t) \langle \psi_i | e^{\mathbf{r} \cdot \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}} | \psi_f \rangle e^{i\omega_f t}$$

ou

$$i\hbar \frac{d}{dt} C^{(1)}(t) = \frac{iA_0 \omega_{fi}}{2c} \langle \psi_i | e^{\mathbf{r} \cdot \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}} | \psi_f \rangle \left[ e^{i(\omega_{fi} + \omega)t} + e^{i(\omega_{fi} - \omega)t} \right] \quad (2.37)$$

Integrando de  $-\infty$  a  $t$  e usando a condição inicial  $C^{(1)}(0) = 0$ , obtemos a amplitude de probabilidade de encontrar o sistema em um determinado estado num tempo qualquer  $t$ , como sendo:

$$C^{(1)}(t) = \frac{A_0 \omega_{fi}}{2c} \langle \psi_i | e^{\mathbf{r} \cdot \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}} | \psi_f \rangle \left[ \frac{1 - e^{i(\omega_{fi} + \omega)t}}{\omega_{fi} + \omega} + \frac{1 - e^{i(\omega_{fi} - \omega)t}}{\omega_{fi} - \omega} \right] \quad (2.38)$$

Sendo  $\omega_{fi} > \omega$ , já que na absorção da radiação  $\omega_{fi} > 0$ , então  $E_f > E_i$ , podemos desprezar o primeiro termo entre colchetes da equação (2.38). Essa aproximação é conhecida como aproximação de onda giratória [25]. Após algumas manipulações matemáticas, a probabilidade de transição entre os estados  $|\psi_i\rangle$  e  $|\psi_f\rangle$  é dada por:

$$\begin{aligned} |C^{(1)}(t)|^2 &= \frac{A_0^2 \omega_{fi}^2}{4\hbar^2 c^2} \left| \langle \psi_i | e^{\mathbf{r} \cdot \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}} | \psi_f \rangle \right|^2 \left[ \frac{1 - e^{i(\omega_{fi} - \omega)t}}{\omega_{fi} - \omega} \right]^2 \\ &= \frac{A_0^2 \omega_{fi}^2}{4\hbar^2 c^2} \left| \langle \psi_i | e^{\mathbf{r} \cdot \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}} | \psi_f \rangle \right|^2 \frac{\text{sen}^2 \left[ (\omega_{fi} - \omega) \frac{t}{2} \right]}{(\omega_{fi} - \omega)^2} \end{aligned} \quad (2.39)$$

usando a definição da função delta de Dirac,

$$\delta(\omega_{fi} - \omega) = \frac{2}{\pi} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\text{sen}^2 \left[ (\omega_{fi} - \omega) \frac{t}{2} \right]}{(\omega_{fi} - \omega)^2 t} \quad (2.40)$$

podemos reescrever a equação (2.39) para o limite quando o tempo tende ao infinito, da seguinte maneira:

$$|C^{(1)}(t)|^2 = \frac{A_0^2 \omega_{fi}^2}{2\hbar c^2} \left| \langle \psi_i | e\mathbf{r} \cdot \hat{\boldsymbol{\varepsilon}} | \psi_f \rangle \right|^2 t \delta(\omega_{fi} - \omega) \quad (2.41)$$

ou seja, a probabilidade de transição cresce linearmente no tempo.

Uma quantidade de interesse é a taxa de probabilidade de transição por unidade de tempo, que é definida por:

$$K_{fi} = \frac{d}{dt} |C^{(1)}(t)|^2$$

Substituindo a equação (2.22) na (2.41) e resolvendo a derivada temporal da equação acima, podemos então escrever a equação acima como:

$$K_{fi} = \frac{4\pi n \omega_{fi}^2}{\hbar V \omega} \left| \langle \psi_i | e\mathbf{r} \cdot \hat{\boldsymbol{\varepsilon}} | \psi_f \rangle \right|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega) \quad (2.42)$$

Que é a expressão que fornece a taxa de transição por unidade de tempo entre dois estados da molécula dentro da aproximação de campo fraco e comprimento de onda longo. A partir daí calculamos a seção de choque como a razão entre a radiação absorvida pela molécula para realizar a transição e a densidade do fluxo de radiação incidente:

$$\sigma(\omega) = \frac{\hbar \omega K_{fi} V}{n \hbar \omega c}$$

$$\sigma(\omega) = \frac{4\pi \omega_{fi}^2}{\hbar c \omega} \left| \langle \psi_i | e\mathbf{r} \cdot \hat{\boldsymbol{\varepsilon}} | \psi_f \rangle \right|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega) \quad (2.43)$$

Integrando a equação (2.43) na frequência  $\omega$  do campo eletromagnético, obtemos a seção de choque de transição entre os estados  $|\psi_i\rangle$  e  $|\psi_f\rangle$ :

$$\sigma(\omega) = \frac{4\pi^2 \omega_{fi}}{\hbar c} \left| \langle \psi_i | e \mathbf{r} \cdot \hat{\boldsymbol{\varepsilon}} | \psi_f \rangle \right|^2 \quad (2.44)$$

Do ponto de vista experimental, a grandeza de interesse físico é a seção de choque de fotoabsorção ( $\sigma_a$ ) que é proporcional à probabilidade de ocorrência do processo de absorção, ela depende da energia do fóton incidente ( $E$ ) e está relacionada com a força do oscilador óptico [26]:

$$\sigma_a(E) = \frac{\pi e^2}{2m_e c \varepsilon_0} \frac{df}{dE} \quad (2.45)$$

### 2.3– A seção de choque de fotoionização

Dentro da aproximação semiclássica e para energias na região do ultravioleta de vácuo (6 a 100 eV), a seção de choque de fotoionização diferencial induzida por uma radiação linearmente polarizada (na aproximação de dipolo) é dada por [24,25]:

$$\frac{d^2 \sigma^{L,V}}{d\Omega_{\hat{k}} d\Omega_k} = \frac{4\pi^2 E}{c} \left| I_{\mathbf{k},\mathbf{k}}^{L,V} \right|^2 \quad (2.46)$$

onde  $E$  é a energia do fotoelétron e  $I_{\mathbf{k},\mathbf{k}}^{L,V}$  são os elementos de matriz de dipolo nas formas: comprimento ( $L$ ), quando usado o operador ( $\mathbf{r}$ ), e a forma velocidade ( $V$ ), quando usado o operador ( $\nabla$ ). Os termos  $I_{\mathbf{k},\mathbf{k}}^L$  e  $I_{\mathbf{k},\mathbf{k}}^V$  são chamados de coeficientes dinâmicos de fotoionização e estes são dados, respectivamente, pelos elementos de matriz dados nas equações (2.44) e (2.46). O coeficiente dinâmico de fotoionização é dado nas formas  $L$  e  $V$ , por:

$$I_{\mathbf{k},\mathbf{k}}^L = \sqrt{k} \langle \psi_i | \mathbf{r} \cdot \hat{\boldsymbol{\varepsilon}} | \psi_{f,\mathbf{k}} \rangle \quad (2.47)$$

e

$$I_{\mathbf{k},\mathbf{k}}^V = \frac{\sqrt{k}}{E} \langle \psi_i | \nabla \cdot \hat{\boldsymbol{\varepsilon}} | \psi_{f,\mathbf{k}} \rangle \quad (2.48)$$

sendo  $\mathbf{k}$  o momento do fotoelétron.

Os coeficientes dinâmicos de fotoionização calculados nas formas  $L$  e  $V$  são equivalentes quando as funções de onda utilizadas são autofunções exatas do Hamiltoniano da matéria.

Para potenciais centrais e reais, as funções de onda das equações (2.47) e (2.48) podem ser expandidas em ondas parciais. A função de onda inicial  $\psi_i$  pode ser expandida em ondas parciais na forma:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} \sum_{lm} \psi_i(\mathbf{r})_{lm} Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (2.49)$$

e a função de onda final  $\psi_{f,k}$  é expandida em ondas parciais como:

$$\psi_{f,ki}(\mathbf{r}) = \left(\frac{2}{\pi}\right) \frac{1}{kr} \sum_{lm'l'm'} i^l \psi_{f,k}(\mathbf{r})_{lm'l'm'} Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) Y_{l'm'}^*(\hat{\mathbf{k}}) \quad (2.50)$$

Os elementos de matriz de dipolo podem ser expandidos como:

$$I_{k\hat{\mathbf{e}}}^{L,V} = \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/2} \sum_{lm\mu} I_{lm\mu}^{L,V} Y_{lm}^*(k) Y_{1\mu}(\hat{\mathbf{e}}) \quad (2.51)$$

E cada componente  $\psi_{lm\mu}^{L,V}$  em ondas parciais é dada por:

$$I_{lm\mu}^L = k^{1/2} \langle \psi_{i,lm} | r_\mu | \psi_{f,k,lm} \rangle \quad (2.52)$$

e

$$I_{lm\mu}^V = \frac{k^{1/2}}{E} \langle \psi_{i,lm} | \nabla_\mu | \psi_{f,k,lm} \rangle \quad (2.53)$$

onde  $r_\mu$  e  $\nabla_\mu$  são as componentes esféricas dos operadores  $\mathbf{r}$  e  $\nabla$ .

A seção de choque de fotoionização para uma molécula em fase gasosa, medida no referencial do laboratório, é obtida a partir da equação (2.46) integrando sobre todas as orientações da molécula com referência a uma direção fixa. A equação (2.46) pode ser escrita como:

$$\frac{d\sigma^{L,V}}{d\Omega_{\hat{k}}} = \frac{1}{8\pi^2} \int \frac{d^2\sigma^{L,V}}{d\Omega_{\hat{k}} d\Omega_k} da \cdot \text{sen}(\beta) d\beta \cdot d\gamma \quad (2.54)$$

onde  $(\alpha, \beta, \gamma)$  são os ângulos de Euler que relacionam os dois sistemas de referência. A seção de choque diferencial, no referencial do laboratório, é obtida quando integramos a equação (2.54) sobre todas as direções da molécula, que resulta em:

$$\frac{d\sigma^{L,V}}{d\Omega_{\hat{k}}} = \frac{\sigma^{L,V}}{4\pi} \left[ 1 + \beta_k^{L,V} P_2(\cos\theta) \right] \quad (2.55)$$

onde  $\theta$  é o ângulo entre a direção de polarização da luz e o momento do fotoelétron,  $P_2(\cos\theta)$  é o polinômio de Legendre de ordem 2, a quantidade  $\beta_k^{L,V}$  dá a distribuição angular dos fotoelétrons e é conhecida como parâmetro de assimetria, e  $\sigma^{L,V}$  é a seção de choque total medida sobre todas as polarizações e direções do fotoelétron, dada por:

$$\sigma^{L,V} = \frac{4\pi\nu E}{3c} \sum_{lm\mu} |I_{lm\mu}^{L,V}|^2 \quad (2.56)$$

Para a obtenção da seção de choque de fotoionização é necessário resolver a equação (2.56). Um dos possíveis métodos para isto é o Método Variacional Iterativo de Schwinger (do inglês Schwinger Variational Iterative Method - SVIM) que será apresentado no apêndice 1 com detalhes. Esta parte foi colocada como apêndice, pois os cálculos teóricos apresentados foram feitos por colaboradores deste trabalho.

Do ponto de vista experimental, como já discutido acima, a fotoabsorção pode gerar um estado iônico. Podemos definir a seção de choque de fotoionização total ( $\sigma_i$ ) como sendo proporcional à probabilidade de formação de um estado iônico a partir da seção de choque de fotoabsorção. A definição do rendimento de ionização quântico ( $\gamma$ ) é dada pela razão entre a

probabilidade de formação de íons e a probabilidade de fotoabsorção. Maiores detalhes serão apresentados no próximo capítulo.



### 3. METODOLOGIA

Fotoabsorção é o processo de interação entre fótons e átomos ou moléculas, cuja consequência é a absorção deles. Se durante um processo de fotoabsorção a energia do fóton for suficiente para promover a excitação de um elétron de um orbital de energia mais baixa para um orbital de maior energia, a molécula passa para um estado chamado excitado. Fotoionização é um processo no qual um ou mais fótons são absorvidos pelo alvo, induzindo uma transição eletrônica em que, um ou mais elétrons são excitados para a região do contínuo, deixando o alvo ionizado.

Para as medidas de fotoionização foram utilizadas as instalações do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) na linha de luz chamada TGM (Toroidal Grating Monochromator) que nos fornece fótons na faixa de energia (ultravioleta de vácuo – UVV) necessária para ionizar e fragmentar as moléculas escolhidas. Para obter os resultados absolutos das seções de choque de fotoabsorção, fotoionização, decaimento neutro e rendimento quântico utilizou-se a técnica da câmara dupla de ionização (double-ion chamber) que foi proposta por Samson *et al.* [27] na década de 60. No Brasil, foi construída uma dupla câmara de ionização por Homem *et al.* [28] baseada inicialmente na de Samson *et al.* [27], com algumas pequenas modificações. Para o presente trabalho foi utilizada esta última.

#### 3.1 O LNLS e a linha TGM

Para reproduzir a radiação encontrada no meio interestelar, utilizou-se o LNLS que é responsável pela operação da única fonte de luz síncrotron da América Latina. A fonte de luz síncrotron de segunda geração foi projetada e construída por brasileiros e com tecnologia nacional, durante as décadas de 80 e 90, e inaugurada em 1997. O LNLS possui atualmente 17 estações experimentais, chamadas linhas de luz, que permitem a execução de experimentos em diversas técnicas de análise microscópica da matéria usando radiação infravermelha, ultravioleta e raios X (texto retirado integralmente da referência [29]).

A linha D05A–TGM disponibiliza fótons na faixa de energia de 3 a 330 eV e as estações experimentais são dedicadas à espectroscopia na região do ultravioleta e ultravioleta de vácuo. Nesta faixa de energia, é possível realizar estudos de estrutura eletrônica e propriedades óticas de sólidos, além de estudos de interesse atmosférico, astrofísico, astroquímico e astrobiológico.

A TGM é uma linha essencialmente de espectroscopia e é baseada na radiação emitida por um dipolo magnético, estando situada na saída D05A do anel com um magneto de 1,67 T. Seu monocromador possui três grades toroidais e atualmente opera desde a região do azul (3 eV) à região do ultravioleta profundo (330 eV) em condições de alto e ultra-vácuo. As grades de difração deixam a radiação monocromática, e por causa disso, pode ocorrer contaminação com fótons de energias superiores à energia selecionada, que são chamados de harmônicos de ordem superiores, na câmara experimental. Os fótons de energia de interesse são chamados de primeiros harmônicos, e para que na estação experimental garanta apenas os primeiros harmônicos, a linha possui um filtro gasoso de neônio. Este filtro fica antes da câmara experimental e absorve fótons com energia acima de 21,54 eV (potencial de ionização do neônio), permitindo que fótons com energia inferior passem para a estação experimental.

No presente trabalho, utilizou-se a grade que corresponde a fótons de energia entre 10 a 21,5 eV. A escolha desta grade deve-se ao valor do primeiro potencial de ionização das moléculas estudadas. O formaldeído ioniza a partir de 10,8 eV e o ácido fórmico a partir de 11,08 eV.

### 3.2 Espectrometria de Absorção Molecular no Ultravioleta

A espectrometria de absorção molecular nas regiões espectrais do ultravioleta é largamente utilizada para a determinação quantitativa de um número de espécies inorgânicas e orgânicas [30].

A espectroscopia de absorção molecular é baseada na medida da transmitância ( $T$ ) ou da absorbância ( $A$ ) de soluções contidas em células transparentes em um certo caminho ótico. Para obtenção da absorbância, ou transmitância, pode-se utilizar a lei de Beer [30], equação (3.1), que estabelece uma relação exponencial decrescente da intensidade de um feixe de luz monocromático à medida que a concentração da substância absorvente aumenta. Ela é dada por:

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon b c \quad (3.1)$$

onde  $P_0$  é a potência radiante incidente na amostra,  $P$  é a potência radiante transmitida,  $\epsilon$  é a absorvidade molar,  $b$  é o caminho ótico da amostra e  $c$  é a concentração do absorvente.

Pouco tempo depois, Johann Lambert, definiu o seguinte: a intensidade da luz emitida decresce exponencialmente à medida que a espessura do meio absorvente aumenta. Este enunciado é conhecido como a lei de Lambert, expressa como:

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \sigma b \quad (3.2)$$

onde  $I$  e  $I_0$  são, respectivamente, as intensidades dos fluxos de fótons medidas no fim e início da amostra;  $\sigma$  é uma constante chamada de coeficiente de absorção [31].

As leis de Lambert e de Beer são os fundamentos da espectrofotometria e se conhece atualmente como a lei de Beer-Lambert. Para obter as seções de choque de fotoabsorção das moléculas de interesse biológico utilizamos basicamente esta lei. Esta lei descreve a relação exponencial entre a intensidade de radiação antes e depois de atravessar certa concentração mínima de amostra. A lei de Beer-Lambert é dada por:

$$\frac{I}{I_0} = \exp[-\sigma_a nL] \quad (3.3)$$

onde  $\sigma_a$  a seção de choque de fotoabsorção,  $L$  o comprimento da câmara na qual a amostra está inserida e  $n$  é o número de moles da amostra. Mesmo utilizando gases reais nas nossas medidas podemos fazer a aproximação de gases ideais quando estes são trabalhados a pressão e temperatura adequadas [31].

Para determinar a seção de choque fotoabsorção  $\sigma_a$  dada pela equação (3.3), são necessárias as medidas das intensidades dos fluxos de fótons  $I$  e  $I_0$ . Mas as medidas dessas intensidades apresentam dificuldades de serem obtidas diretamente e por isso utilizamos uma técnica com a qual não é necessária fazer a medida direta da intensidade desses fluxos. Tais medidas não estavam disponíveis no LNLS.

A técnica da câmara dupla de ionização proposta por Samson *et. al* [27] e a câmara adaptada por Homem *et al.* [28] utilizadas para este trabalho consiste num ambiente de interação de fótons com moléculas. A dupla câmara de fotoionização, como o próprio nome diz, é uma câmara com duas regiões de coleta. Esta câmara é formada por três placas. Duas placas de coletas de íons ( $C_1$  e  $C_2$ ) e uma placa defletora com potencial positivo para garantir que todos os íons formados possam ser capturados pelas duas placas coletoras. As correntes de íons coletadas são monitoradas por eletrômetros independentes para uma dada pressão do

gás na célula em função das energias dos fótons. O esquema é ilustrado na figura 3.1[28]. Em  $C_1$  temos a primeira região coletora de íons e em  $C_2$  a segunda região coletora de íons.  $i_1$  e  $i_2$  são as correntes de íons coletadas em  $C_1$  e  $C_2$ , respectivamente.

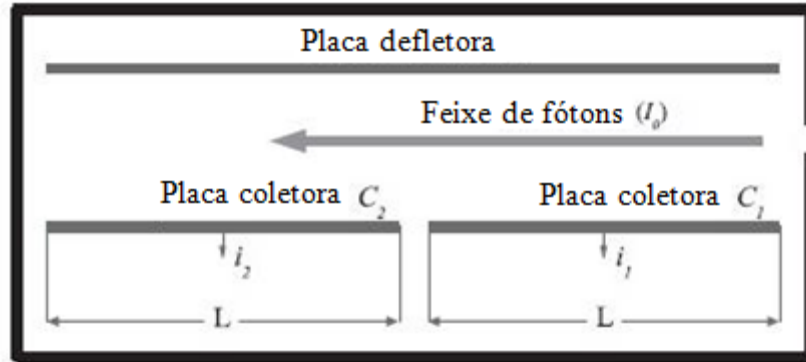


Figura 3.1 – Esquema da dupla câmara de ionização utilizada no trabalho [28].

Sabendo que o rendimento (eficiência) quântico de fotoionização,  $\gamma$ , é o número de íons criados por fóton absorvido e que a intensidade incidente é o número de fótons por segundo, então podemos relacionar as intensidades com as correntes coletadas nas placas pela equação [32]:

$$i = e\gamma(I_0 - I) \quad (3.4)$$

onde  $e$  é a carga do elétron;  $I_0$  é a intensidade do fluxo de fótons antes da câmara e  $I$  é a intensidade do fluxo de fóton depois da câmara experimental. Reescrevendo a equação (3.4), temos:

$$i = eI_0\gamma\left(1 - \frac{I}{I_0}\right)$$

$$i_1 = eI_0\gamma\left(1 - \frac{I_1}{I_0}\right)$$

$$i_2 = eI_1\gamma\left(1 - \frac{I_2}{I_1}\right) \quad (3.5)$$

Utilizando a equação (3.3) e substituindo na equação (3.5), teremos as correntes  $i_1$  e  $(i_1 + i_2)$ , respectivamente, coletadas nas placas  $C_1$  e  $(C_1 + C_2)$ , dadas por:

$$i_1 = eI_0\gamma\left[1 - \frac{I_0 \exp(-\sigma_a nL)}{I_0}\right] = eI_0\gamma[1 - \exp(-\sigma_a nL)] \quad (3.6)$$

$$i_1 + i_2 = eI_0\gamma\left[1 - \frac{I_0 \exp(-2\sigma_a nL)}{I_0}\right] = eI_0\gamma[1 - \exp(-2\sigma_a nL)] \quad (3.7)$$

Desenvolvendo a equação (3.7), podemos escrever a corrente  $i_2$  como:

$$i_2 = eI_0\gamma[1 - \exp(-2\sigma_a nL)] - eI_0\gamma[1 - \exp(-\sigma_a nL)]$$

$$i_2 = eI_0\gamma \exp(-\sigma_a nL)[1 - \exp(-\sigma_a nL)] \quad (3.8)$$

Fazendo a razão da equação (3.6) pela equação (3.8), ficamos com:

$$\frac{i_1}{i_2} = \frac{eI_0\gamma[1 - \exp(-\sigma_a nL)]}{eI_0\gamma \exp(-\sigma_a nL)[1 - \exp(-\sigma_a nL)]}$$

$$\frac{i_1}{i_2} = \frac{1}{\exp(-\sigma_a nL)} = \exp(\sigma_a nL)$$

ou

$$\sigma_a(E) = \frac{1}{nL} \ln\left(\frac{i_1}{i_2}\right) \quad (3.9)$$

A equação (3.9) é a seção de choque absoluta de fotoabsorção em função da energia dos fótons. Usando a equação de estado para gases ideais:

$$n = \frac{PN_a}{RT} \quad (3.10)$$

onde  $R$  é a constante universal dos gases ideais,  $T$  é a temperatura absoluta (que é facilmente controlada) e  $N_a$  é o número de Avogadro, que dá o significado de volume do gás o qual é proporcional ao número de moles presente.

Nos experimentos realizados, as pressões foram obtidas por um medidor capacitivo, modelo Baratron 624 BOIT com as seguintes características: mede pressões absolutas entre 1 mbar a 1 bar, com a precisão de 0,05% [33].

Já as correntes foram aferidas por 02 eletrômetros Keithley modelo 6514 que possuem as seguintes características: mede correntes elétricas de 100 pA até 21 mA usando 10 faixas de medição [34].

No geral, a incerteza experimental é estimada em torno de 4% para a seção de choque de fotoabsorção ( $\sigma_a$ ). Isto é atribuído à precisão de toda a eletrônica.

### 3.3 Seções de choque de fotoionização e decaimento neutro

Utilizando a mesma técnica da dupla câmara de fotoionização, podemos determinar a seção de choque de fotoionização que é dada por:

$$\sigma_i = \gamma\sigma_a \quad (3.12)$$

sendo ( $\sigma_i$ ) a seção de choque de fotoionização. O rendimento quântico ( $\gamma$ ) é a porcentagem da quantidade de íons formados pela quantidade de fótons absorvidos. Para átomos, o rendimento quântico é de 100%, porém para moléculas, a depender da energia, não chega aos 100% (só depois de certa energia).

O rendimento quântico ( $\gamma$ ) é dado em termos das correntes coletadas nas placas por [32]:

$$\gamma = \frac{1}{eI_0} \frac{i_1^2}{(i_1 - i_2)} \quad (3.13)$$

Como pode ser visto na equação 3.13, é necessário o valor do fluxo de fótons ( $I_0$ ), em função da energia, para a obtenção do rendimento quântico de ionização das amostras. Para a obtenção de ( $I_0$ ), na faixa de energia utilizada, podemos utilizar gases nobres (que possuem rendimento quântico igual a 100%) e a relação 3.13.

Com intuito de minimizar erros devido à variação da corrente do anel em função do tempo a metodologia utilizada para as medidas das correntes, tanto das amostras quanto dos gases nobres utilizados, foi:

1. Conjunto de medidas (nomeadas como lentas) das correntes de íons das amostras, em função da energia, com passo 0,01 eV de energia e tempo de aquisição de 0,1 segundos. Com isto obtemos o perfil da seção de choque de fotoabsorção da amostra;
2. Conjunto de medidas (nomeadas como rápidas) das correntes de íons das amostras, em função da energia, com passo de energia de 0,1 eV e tempo de aquisição de 0,1 segundos. As medidas rápidas servem para normalizar a intensidade das medidas lentas;
3. Medidas rápidas dos gases nobres imediatamente após as medidas das amostras foram realizadas. Com essas medidas obtêm-se o fluxo de fótons ( $I_0$ ), equação (3.13).

Assim, para determinar o rendimento quântico das amostras devemos utilizar a seguinte equação:

$$\gamma_{amostra} = \frac{\left[ \frac{i_1^2}{i_1 - i_2} \right]_{amostra}}{\left[ \frac{i_1^2}{i_1 - i_2} \right]_{gas\ nobre}} \quad (3.14)$$

Para obter as curvas de eficiências quânticas das amostras, foram utilizados o xenônio e argônio na equação (3.14). O primeiro potencial de ionização do xenônio é de 12,13 eV, porém na região entre 12,9 a 13,4 eV o gás apresenta estruturas autoionizantes fortes que atrapalham a obtenção da seção de choque de fotoabsorção/fotoionização. Os gases nobres

tem uma eficiência quântica de 100% para todas as energias na faixa de ultravioleta de vácuo. Diferentemente dos átomos, as moléculas mostram valores de eficiência quântica abaixo de 100% para energias próximas do potencial de ionização devido à fragmentação.

A seção de choque de decaimento neutro ( $\sigma_n$ ) refere-se à fração que não é ionizada pelo fóton absorvido, e é dada por:

$$\sigma_n = \sigma_a - \sigma_i$$

ou

$$\sigma_n(E) = [1 - \gamma(E)]\sigma_a(E) \quad (3.15)$$

Os processos de interação que ocorrem acima do primeiro potencial de ionização são interessantes porque além da ionização direta da molécula também pode ocorrer a abertura de canais reativos que levam a produção de estados superexcitados. O decaimento desses estados pode ocorrer através de processos de decaimento neutro (fluorescência, dissociação neutra, entre outras) ou através de ionização indireta.

No geral, a incerteza experimental é estimada em torno de 11% para as seções de choque de fotoionização ( $\sigma_i$ ) e decaimento neutro ( $\sigma_n$ ). É estimada uma incerteza de 10% para determinar o fluxo inicial de fótons ( $I_0$ ).



## 4. RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados a análise e os resultados das seções de choque de fotoabsorção, fotoionização e decaimento neutro obtidos pela técnica da dupla câmara de fotoionização mostradas no capítulo anterior. Será determinado também o rendimento quântico das moléculas estudadas.

### 4.1 Formaldeído

O formaldeído utilizado nesta tese foi produzido a partir de paraformaldeído em pó do laboratório Sigma-Aldrich com uma pureza de 99%. O paraformaldeído é o menor polioximetileno, o produto de polimerização do formaldeído com um típico grau de polimerização de 8 – 100 unidades. Quando o paraformaldeído é aquecido por volta de uma temperatura de 70 °C, é formado formaldeído gasoso e água. Para eliminar a água e outras impurezas da amostra de formaldeído, foi usada uma armadilha de gelo seco (dióxido de carbono congelado a -78,5 °C) que aprisiona em suas paredes estas moléculas e deixa o formaldeído gasoso passar para a câmara de fotoionização. Para verificar a pureza da amostra, foi utilizado um analisador de massa quadrupolo acoplado na câmara experimental.

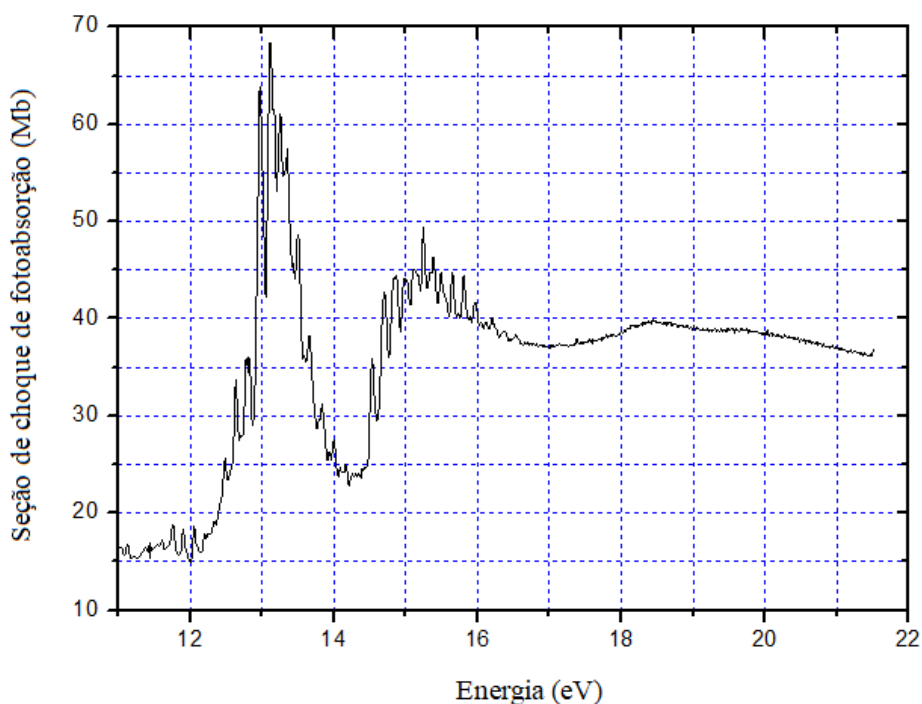


Figura 4.1: Seção de choque de fotoabsorção do formaldeído medida em função da energia do fóton.

Na figura 4.1 é apresentada a seção de choque de fotoabsorção experimental do formaldeído a partir 10,8 eV (potencial de ionização) até 21,5 eV, que é a energia limite que o filtro de neônio atua para eliminar harmônicos superiores. Este resultado de seção de choque de fotoabsorção é obtido utilizando a equação (3.9). Todos os resultados experimentais que medimos e apresentados nesta seção já foram publicados no The Journal of Chemical Physics. DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4977605>., No anexo 3 foi incluído o artigo completo.

Analisando o espectro da figura 4.1, é possível observar ricas estruturas nas proximidades de 13,00 e 15,00 eV. Estas estruturas correspondem a estados superexcitados compostos por séries de Rydberg. Isto ocorre quando uma molécula em um estado altamente excitado possui um elétron num estado de alto número quântico principal. No artigo de Mentall *et al.* [9] já havia sido sinalizada a presença das estruturas de Rydberg nestas regiões que convergem para o terceiro potencial de ionização (14,09 eV) e o quarto potencial de ionização (15,84 eV).

No artigo de Cooper *et al.* [10] é apresentada a seção de choque de fotoabsorção na faixa de 3 a 200 eV com baixa resolução de 1 eV (FWHM). Também é apresentado um gráfico da seção de choque de absorção, na faixa de 10,8 a 22,0 eV, com resolução de 50 meV (FWHM). Tem-se uma bom acordo entre as seções de choque de fotoabsorção da presente tese de doutoramento com os dados de resolução de 50 meV publicados por Cooper *et al.* [10], ver figura 4.2. Para comparar os resultados de eficiência quântica e fotoionização foram utilizados os resultados de menor resolução apresentados e analisados no artigo da referência [10].

Na técnica utilizada, as medidas de fotoabsorção são obtidas a partir da coleta de íons formados após a interação da radiação com a amostra. Logo, são apresentados dados da seção de choque de fotoabsorção  $\sigma_a$  a partir do primeiro potencial de ionização; já os resultados apresentados por Cooper *et al.* [10] apresentam uma produção relativa de íons a partir da energia de 10,0 eV, mas o potencial de ionização é de 10,8 eV. Na figura 4.2 percebe-se um pico na energia de 13,1 eV com uma seção de choque de 68,5 Mb, enquanto que Cooper *et al.* [10] mostram um pico na energia de 13,2 eV com o valor de 58,5 Mb. O vale existente na energia de 14,3 eV coincide bem com uma seção de choque de 58,5 Mb. Nas regiões próximas a 13,0 e 15,0 eV, o gráfico mostra regiões ricas em estruturas correspondente aos estados superexcitados, e estas regiões são compostas principalmente por séries de Rydberg convergindo para o terceiro (IP = 16,0 eV) e quarto (IP = 17,7 eV) potencial de ionização, como Mentall *et al.* [9] já haviam sinalizado.

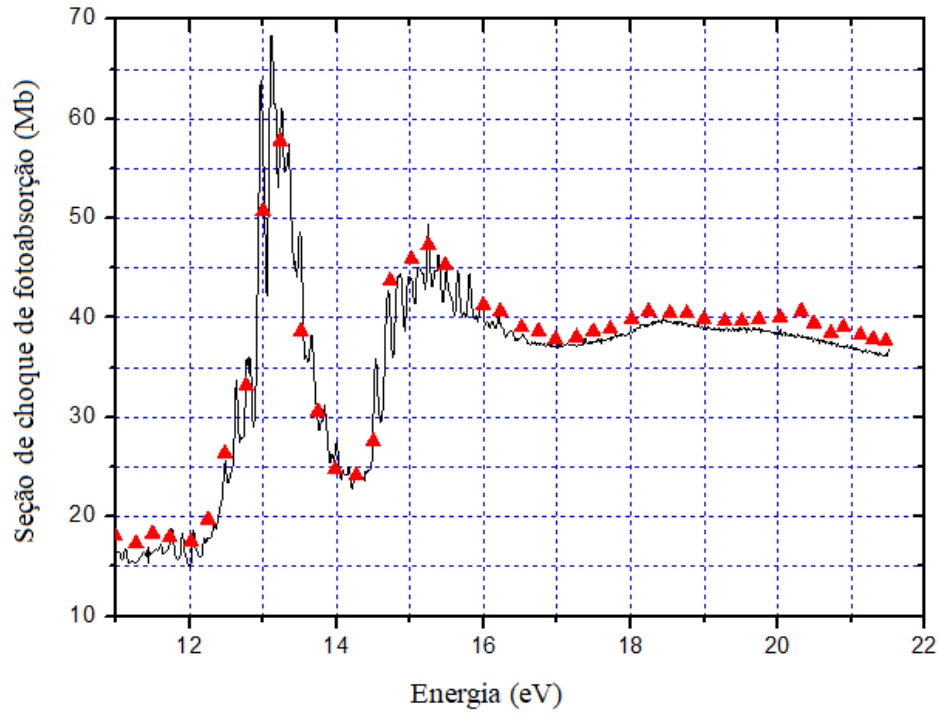


Figura 4.2 Comparação entre seções de choque de fotoabsorção. Em preto o resultado do presente trabalho. Em triângulos vermelhos o resultado de Cooper et al. [10] em alta resolução.

Para verificar a qualidade do espectro da seção de choque de fotoabsorção aplicamos a regra de soma de TKR (Apêndice 2). Para isto, são necessárias as seções de choque para energias mais altas (em torno de 500 eV) e mais baixas também, a partir da ionização. Pode-se fazer uma extrapolação para energias mais altas, a partir do espectro de fotoabsorção, seguindo a seguinte expansão [26]:

$$\sigma_a \approx AE^{-3,5} + BE^{-4} + CE^{-4,5} \quad (4.1)$$

onde  $A$ ,  $B$  e  $C$  são constantes e  $E$  é a energia do fóton. O primeiro termo domina a expansão e tem um comportamento assintótico. Logo, a equação (4.1) se resume em [26]:

$$\sigma_a \approx AE^{-3,5} \quad (4.2)$$

A constante  $A$  ( $A = 8,0074 \cdot 10^{-4}$ ) foi obtida substituindo o valor da seção de choque de absorção em 21,5 eV. Para realizar a regra de soma de TKR é necessário ainda transformar a seção de choque de fotoabsorção (em Mb) para força do oscilador de dipolo (em a.u.). A força do oscilador de dipolo é uma forma alternativa de representar a seção de choque para processos de excitação eletrônica por fotoabsorção.

Na figura 4.3 temos a força do oscilador de dipolo  $(df/dE)/E^2$  em função da energia do fóton em Hartree. Para energias abaixo de 10,8 eV (0,34 a.u.) utilizou-se os valores obtidos por Cooper *et al.* [10] e para energias com valores acima de 21,5 eV (0,78 a.u.) fizemos a extrapolação dada pela equação 4.2. Usando a regra de soma de TRK, o  $S(-2)$  é a propriedade molecular de polarizabilidade estática de dipolo. Foi encontrada a polarizabilidade de  $(17,0 \pm 0,7$  a.u.) para um valor experimental de referência 16,55 a.u. [36]. Este resultado tem uma diferença relativa de menos de 7%, que reforça ainda mais a boa qualidade dos resultados da seção de choque de fotoabsorção.

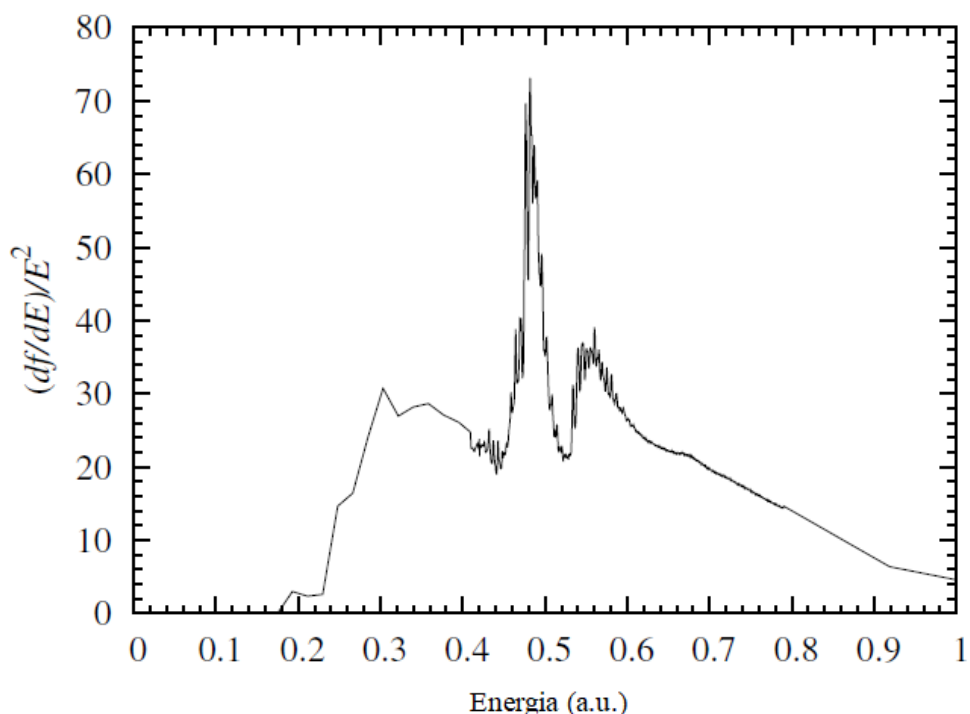


Figura 4.3 Gráfico da força do oscilador de dipolo em função da energia do fóton

Na figura 4.4 temos a comparação dos rendimentos quânticos para o formaldeído a partir da energia de 13,5 eV. A referência do Cooper *et al.* [10] fornece alguns pontos para o rendimento quântico mas estes coincidem bem (a partir de 15 eV) com os nossos resultados.

A partir de 21,0 eV assumimos que o rendimento quântico permanece de 100%, enquanto que a referência assume a partir de 22,5 eV. Vale ressaltar que Cooper *et al.* [10] observam íons a partir de 10,0 eV, porém está abaixo do primeiro potencial de ionização (10,8 eV).

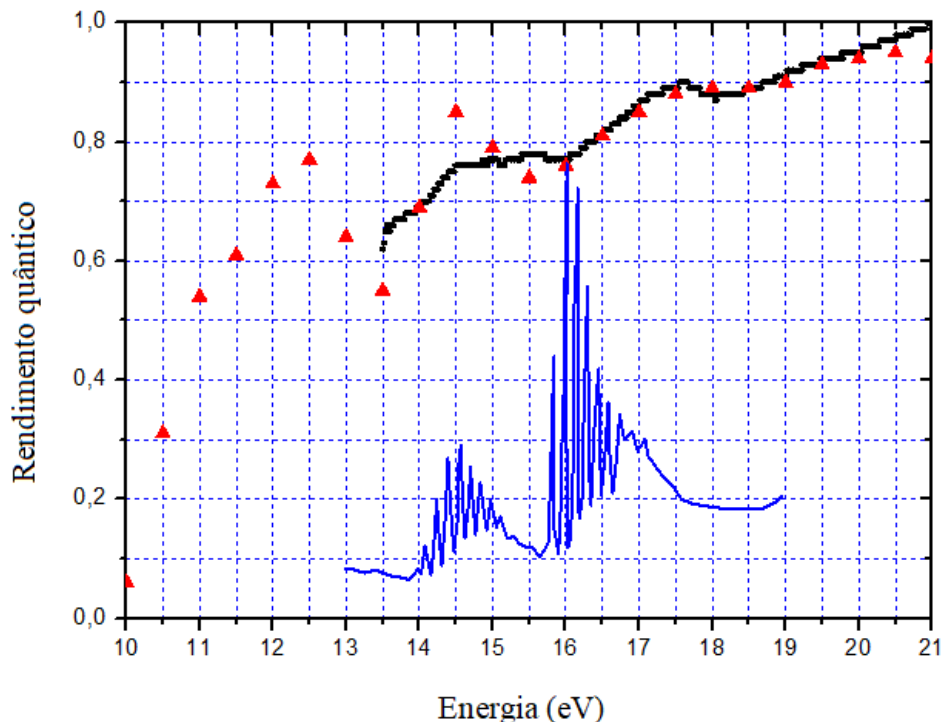


Figura 4.4: Gráfico do rendimento quântico do formaldeído. Em preto o atual trabalho e em triângulos vermelhos o resultado de Cooper *et al.*[10]. Em azul o espectro de fotoelétrons apresentada por Holland *et al.* [35].

O espectro de rendimento quântico obtido nesta tese (figura 4.4) começa a partir do valor de 13,5 eV devido a limitação da técnica por usar o xenônio, para obtenção do fluxo de fótons, que apresenta fortes estruturas do potencial de ionização (IP = 12,12 eV) até 13,5 eV. Para moléculas em geral, os rendimentos quânticos próximos da energia do primeiro potencial de ionização são bem menores do que as demais energias acima. O rendimento quântico tende a aumentar devido à abertura de canais de ionização chegando ao seu máximo, quando o rendimento quântico é igual a 100%.

O espectro de fotoelétrons de valência (UPS)<sup>1</sup> apresentado por Holland *et al.* [35] apresenta dois valores acentuados em torno das energias de 14,5 e 16,0 eV que estão associadas às bandas correspondentes aos estados iônicos  $^2B_1$  e  $^2A_1$  respectivamente, como mostra a figura 4.4 em azul. O espectro de rendimento quântico do atual trabalho mostra um

<sup>1</sup> UPS – do inglês *Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*, é uma técnica de análise relevante para estudos sobre os níveis de valência de moléculas.

aumento quando ocorrem os valores acentuados de fotoelétron (em torno de 14,0 e 16,0 eV). A presença destes aumentos acentuados nos rendimentos quânticos está diretamente associada às bandas do espectro UPS, que indicam que o processo de ionização direta contribui de forma dominante para o rendimento quântico nesta faixa de energia.

Na figura 4.5 temos os três gráficos das seções de choque. A de linha preta e a maior é a seção de choque de fotoabsorção, a de linha vermelha é a seção de choque de fotoionização (equação 4.12) e a linha rosa é a seção de choque de decaimento neutro (equação 4.15). A partir de 21,0 eV as seções de choque de fotoabsorção e fotoionização coincidem e o decaimento neutro é zero.

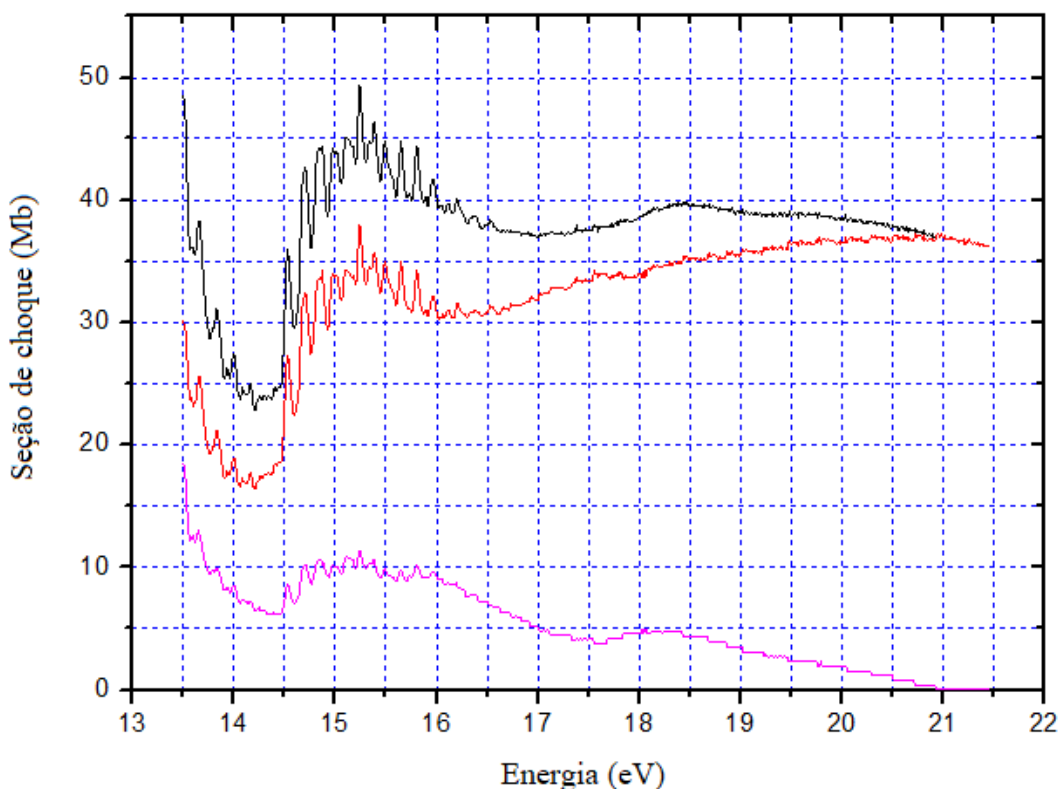


Figura 4.5: Seções de choque (Mb) de fotoabsorção (linha preta), fotoionização (linha vermelha) e decaimento neutro (linha rosa) do formaldeído em função da energia dos fótons.

Na figura 4.6 temos as seções de choque de fotoionização do formaldeído teóricas e experimentais. Os cálculos teóricos deste trabalho foram obtidos utilizando o método variacional iterativo de Schwinger (apresentado em detalhes no Apêndice 1). Partindo de uma descrição para os estados moleculares baseada em orbitais Hartree-Fock (HF) e utilizando a aproximação do caroço congelado, o estado final de fotoionização pode ser obtido.

Os resultados de seção de choque teóricos estão apresentados (na figura 4.6) nas formas comprimento e velocidade para a faixa de energia do potencial de ionização de 10,8 até 35,0 eV. Foi calculada a fotoionização dos quatro últimos orbitais (valência) individualmente e depois somadas. A linha preta é para a forma comprimento e a linha vermelha é a forma velocidade. A linha em azul é o resultado de referência teórica do Langhoff *et al.* [8]. No mesmo gráfico ainda são apresentados os resultados experimentais da atual tese (linha verde) e da referência do Cooper *et al.* [10] (pontos em azul).

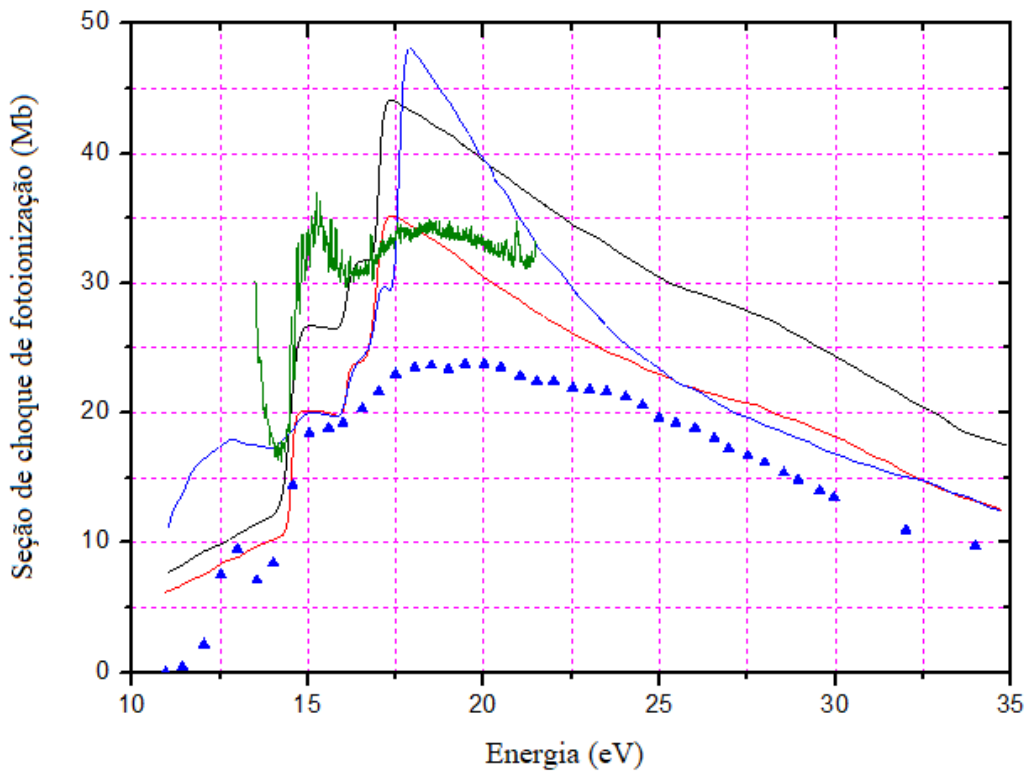


Figura 4.6: A seção de choque de fotoionização do formaldeído somada  $(2b_2^{-1} + 1b_1^{-1} + 5a_1^{-1} + 1b_2^{-1})$ . Comparação entre os resultados teóricos e experimentais. A linha preta o resultado para comprimento. A linha vermelha velocidade. A linha azul o resultado teórico de Langhoff *et al.* [8], a linha verde o resultado experimental do trabalho atual e pontos em azul a referência do Cooper *et al.* [10].

A forma comprimento é sistematicamente maior que a forma velocidade. As discrepâncias significativa entre as duas formas das seções de choque podem ser devidas à falta da correlação eletrônica na função de onda que descreve o alvo [25]. Os resultados da forma velocidade coincidem com os valores do Langhoff *et al.* [8] a partir da energia de 15 eV. No entanto, os valores da forma comprimento parecem coincidir melhor com os valores

experimentais deste trabalho de 14 a 17 eV. Na região de baixa energia do espectro, as estruturas observadas, atribuídas aos estados superexcitados, não são reproduzidas pelos cálculos, uma vez que os efeitos de autoionização não são incluídos na abordagem teórica.

#### 4.2 Ácido fórmico

A amostra de ácido fórmico utilizada nas medidas foi a mais pura encontrada no mercado; ela foi fornecida pelo laboratório Sigma-Aldrich com uma pureza acima de 99%. Um processo simples de purificação foi feito para a retirada de ar no porta amostra. Este processo de expurgo do ar consiste em repetições de congelar toda a amostra com banho térmico em nitrogênio líquido (-195 °C); depois bombear o ar; e esperar descongelar a amostra. Após a purificação, a amostra ficou num banho térmico (água e gelo) para controlar possíveis variações de temperatura. Para a verificação da pureza da amostra, utilizamos um espectro de massa que indicava a relação massa/carga dos íons formados.

No figura 4.7 é apresentada a seção de choque de fotoabsorção do ácido fórmico obtida utilizando a equação (3.9). Os valores absolutos das seções de choque e do rendimento quântico estão apresentados na Tabela A.2.

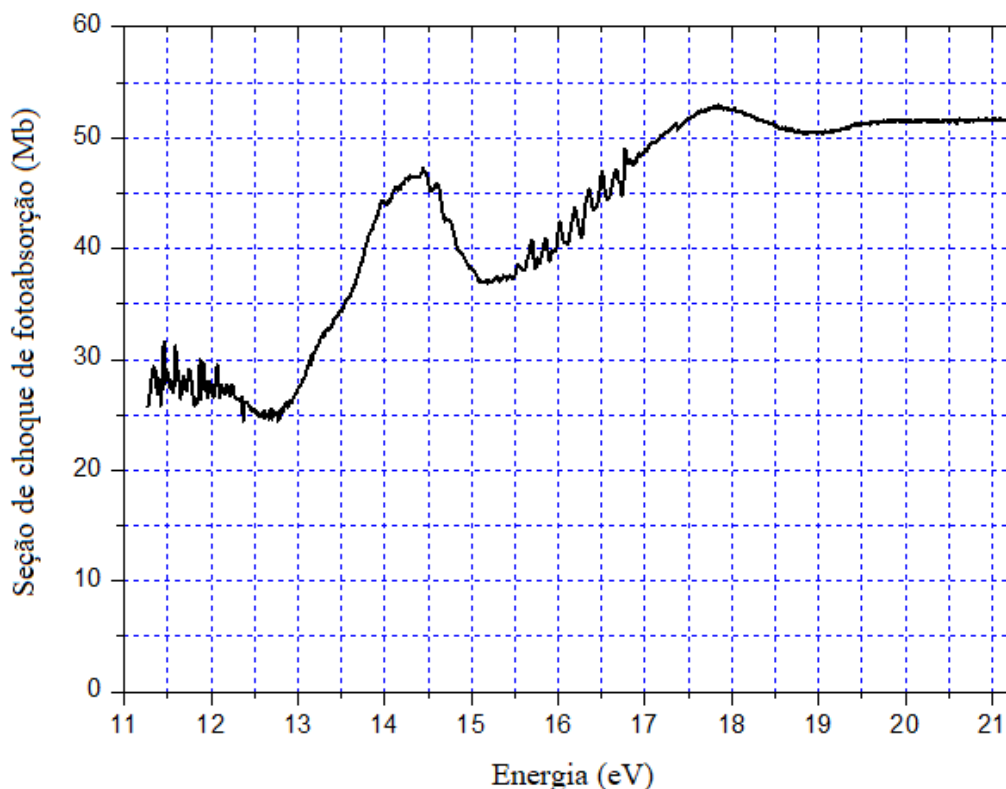


Figura 4.7: Seção de choque de fotoabsorção do ácido fórmico.



Para analisar melhor os resultados encontrados nesta tese, resultados de 2 artigos são usados como referência ([21 e 22]). Na referência [21], Leach *et al.* fizeram uma análise bem detalhada das bandas de Rydberg e suas estruturas entre 6,0 a 22,0 eV do espectro de fotoabsorção em alta resolução. Em trabalhos anteriores, espectros abaixo de 11,5 eV (abaixo do potencial de ionização) eram limitados a baixa resolução.

Analisando o espectro da figura 4.7 é possível observar ricas estruturas logo após o potencial de ionização, na região entre 11,13 a 12,30 eV e entre 15,70 a 16,70 eV que são identificadas por Leach *et al.* [21] como estados de Rydberg. Estados de Rydberg são estados superexcitados, e que a cada série de Rydberg converge para o correspondente estado iônico [26].

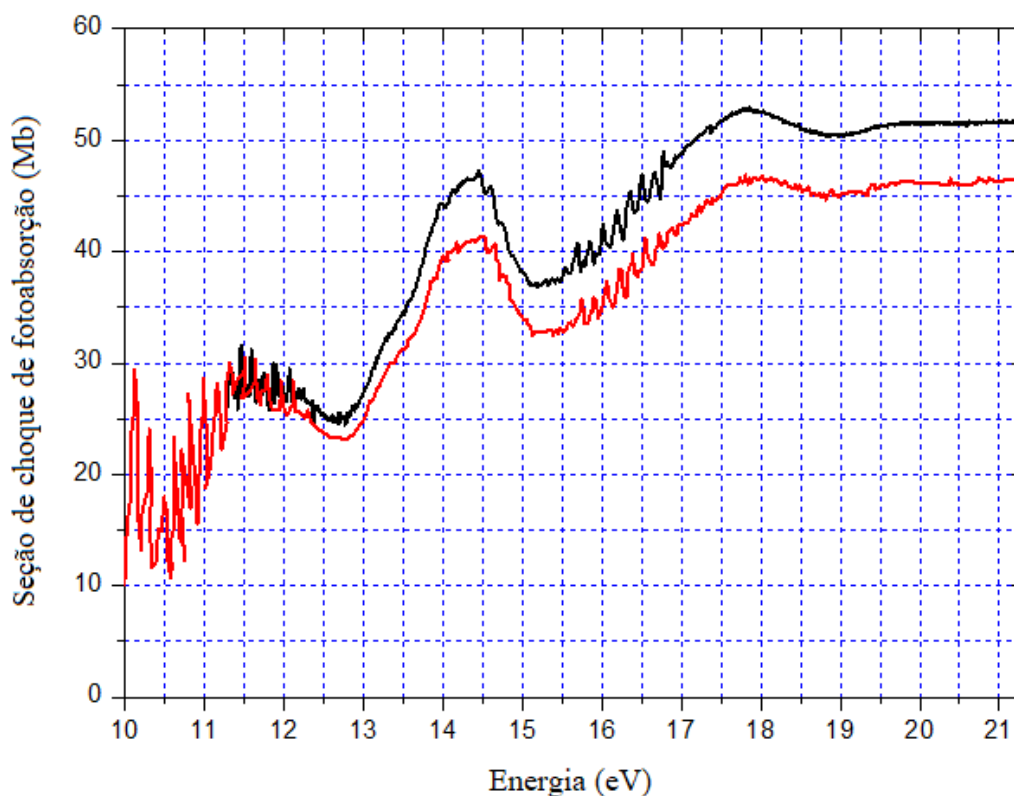


Figura 4.8: Comparação de seções de choque de fotoabsorção do ácido fórmico: em preto, o resultado do atual trabalho e, em vermelho, o resultado do Leach *et al.* [21].

Na figura 4.8 as seções de choque de fotoabsorção do presente trabalho são comparadas com resultados encontrado por Leach *et al.* [21]. No artigo, Leach *et al.* [21] citam que seus resultados são menores (em torno de 15%) que as de Suto *et al.* [19] e do Tabayashi *et al.* [20]. De imediato, percebemos esta pequena diferença nos valores absolutos

das seções de choque, mas o perfil das curvas permanece o mesmo. Uma provável justificativa para esta diferença nas intensidades da seção de choque é a contaminação de harmônicas superiores no trabalho do Leach *et al.* [21].

Os perfis dos espectros são semelhantes, por exemplo, os máximos nas proximidades de 14,5 e 18,0 eV e os mínimos nas proximidades de 13, 15 e 19 eV coincidem, porém os valores das intensidades não são iguais. Nos pontos mais divergentes das seções de choque verificamos uma diferença em torno de 13,5%. Em pontos mais próximos, uma diferença em torno de 8%. A partir de 19,5 eV notamos uma constância até 21,3 eV.

Da mesma maneira que foi feita a extrapolação (equação 4.2) para conhecer a seção de choque de fotoabsorção para energias mais altas do formaldeído, foi feita esta extrapolação para o ácido fórmico. Para transformar a seção de choque de fotoabsorção (em Mb) para força do oscilador de dipolo (em a.u.) basta multiplica-la pelo  $9,1116 \cdot 10^{-3}$ .

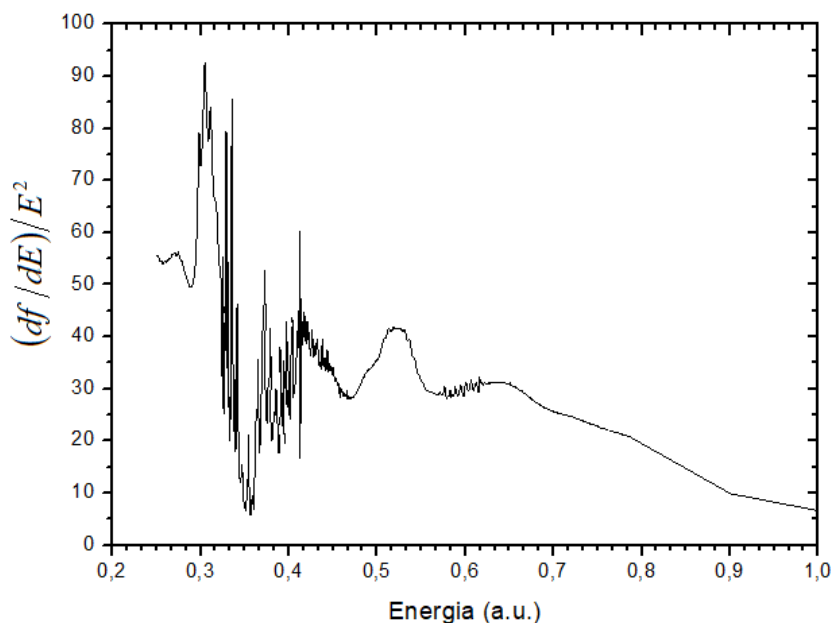


Figura 4.9:  $(df/dE)/E^2$  em função da energia do fóton.

Na figura 4.9 temos  $(df/dE)/E^2$  em função da energia do fóton em Hartree. Para energias abaixo de 11,3 eV (0,41 a.u.) usamos os valores obtido por Leach *et al.* [21], e para energias com valores acima de 21,4 eV (0,78 a.u.) fizemos a extrapolação dada pela equação 4.2. Pela regra de soma TRK, o  $S(-2)$  é a propriedade molecular (dada pela tabela 3.1) de polarizabilidade do dipolo. Encontramos a polarizabilidade de dipolo estático igual a  $22,3 \pm 0,7$

a.u. para um valor de referência experimental de 22,97 a.u. [36]. Este resultado tem uma diferença relativa de menos de 3%.

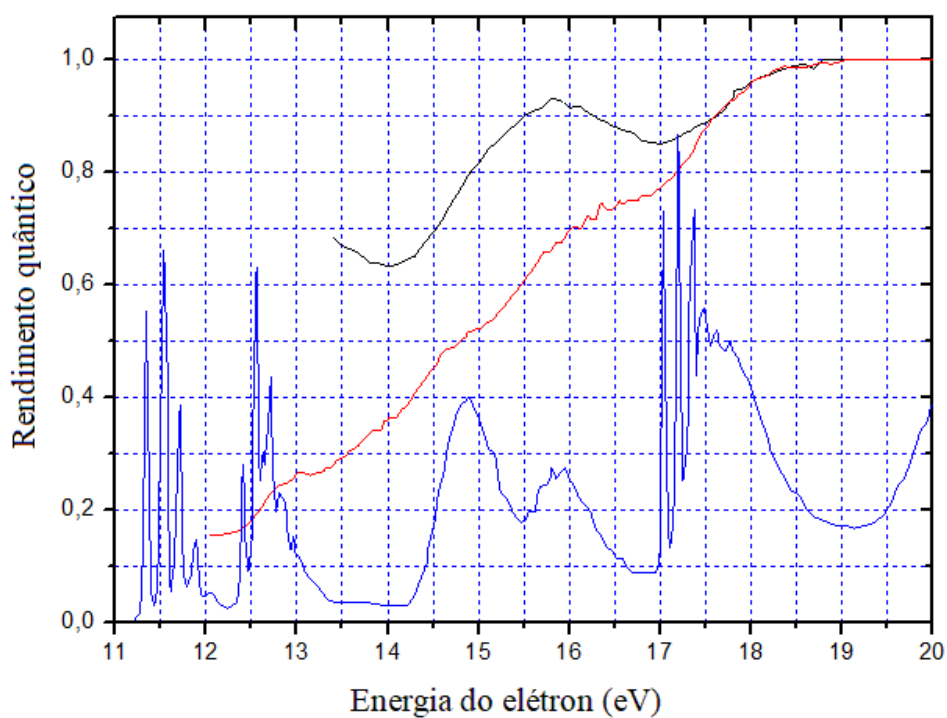
Além do teste da regra de soma de TKR para aferir a acurácia do espectro de fotoabsorção do ácido fórmico, os resultados das seções de choque de fotoionização do xenônio e argônio medidos com a dupla câmara de ionização coincidirem com resultados publicados por Samson *et al.* [27].

Fazendo o mesmo procedimento acima com os dados do Leach *et al.* [21], encontramos um valor de 21,1 a.u., correspondendo a uma diferença relativa de um pouco mais de 8%. Este resultado era esperado já que valores da seção de choque são um pouco inferiores aos do atual trabalho. Estes resultados reforçam a boa qualidade dos resultados da seção de choque de fotoabsorção desta tese.

A figura 4.10 apresenta o gráfico do rendimento quântico encontrado utilizando a equação (3.14) comparado com o espectro de fotoelétron (UPS) obtido por Leach *et al.* [37]. A partir de 17,6 eV as curvas são coincidentes o rendimento de 100% que ocorre a partir da energia de 18,8 eV. Assumimos que o rendimento quântico seja de 100 % a partir deste ponto assim como os valores da referência.

O espectro de fotoelétrons (UPS) do trabalho de Leach *et al.* [37] (figura 4.10) que reporta os estados iônicos  $2^2A'$ ,  $2^2A''$  e  $3^2A'$  com as energias 14,15, 15,40 e 16,97 eV. Nas energias de 14,15 e 15,40 eV não é perceptível nenhuma mudança de inflexão no espectro de rendimento quântico, o que nos leva a inferir que o canal predominante de fotoionização não é direto. Mas a partir da energia de 16,97 eV, que corresponde ao estado iônico  $3^2A'$ , percebemos uma mudança de inflexão no espectro de rendimento quântico, logo pode-se inferir que o canal direto de fotoionização é predominante.

No artigo do Schwell *et al.* [22] é apresentado também um espectro da seção de choque de fluorescência. Este espectro apresenta um mínimo em 16 eV e a partir desta energia, há um aumento de sua intensidade. Esse aumento de intensidade pode justificar a diminuição na curva de rendimento quântico de fotoionização que ocorre em torno de 16,0 eV.



*Figura 4.10: Rendimento quântico do ácido fórmico. Em preto o atual trabalho e em vermelho o resultado do Schwell et al.[22]. Curva em azul o espectro de fotoelétrons do Leach et al. [37]*

Na figura 4.11 apresentamos os gráficos de fotoabsorção, fotoionização e decaimento neutro. Os valores estão apresentados na tabela A.3. Observando a figura 4.11 podemos perceber que a partir do valor de 18.8 eV os valores da seção de choque de fotoabsorção coincidem com os valores das de fotoionização; o decaimento neutro tende para zero.

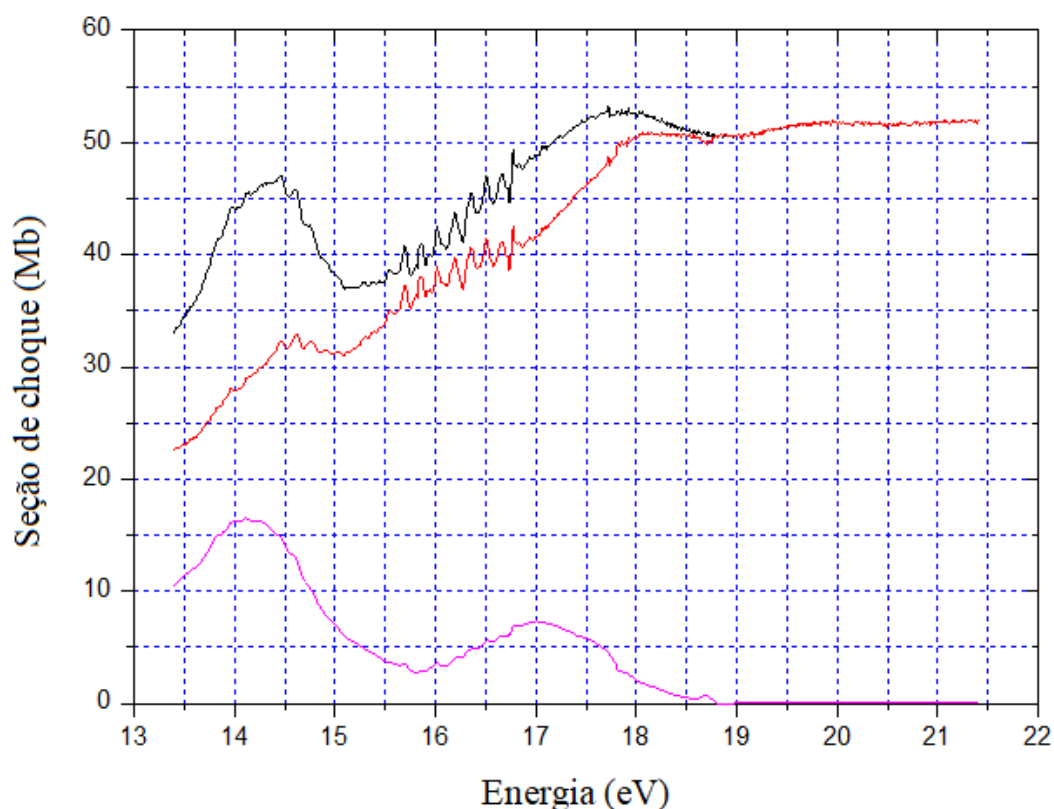


Figura 4.11: Gráficos com as seções de choque de fotoabsorção (linha preta), fotoionização (linha vermelha) e decaimento neutro (linha rosa) do ácido fórmico dadas em Mb.

No gráfico 4.12 comparamos as seções de choque fotoionização com o resultado do Schwell *et al.*[22] com o atual trabalho. Para obter este gráfico utilizamos as equações (3.12) e (3.15). Como esperado, nosso resultado apresenta seções de choque maiores, pelo fato de ter uma seção de choque de fotoabsorção sempre maior e do rendimento quântico também ser maior até a anergia de 17,6 eV. Apesar desta diferença nas seções de choque as duas curvas mantêm o mesmo perfil.

As estruturas em torno de 14,5 eV são bem visíveis no espectro do trabalho atual, assim como as estruturas entre 15 e 17 eV. Nos resultados da referência [22] parece uma curva crescente suave é observada, sem muitos detalhes. Em torno de 18 eV, as curvas se tornam praticamente constantes, com o mesmo perfil variando apenas os valores absolutos dando uma diferença relativa de 11%.

Até o presente momento, não foram encontrados resultados teóricos da seção de choque de fotoionização na literatura para a molécula de ácido fórmico. Por isso, esforços

estão sendo somados para finalizar o artigo completo com as seções de choque de fotoabsorção e fotoionização experimentais e teóricas na região do ultravioleta de vácuo.

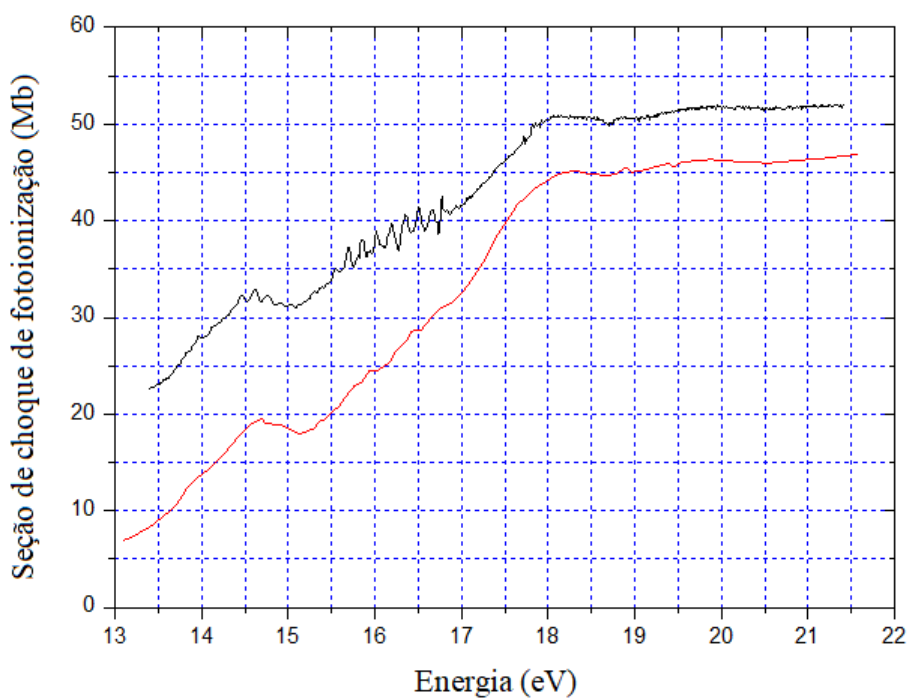


Figura 4.12: Comparação de seções de choque de fotoionização do ácido fórmico: em preto, o atual trabalho, e em vermelho, o resultado de Schwell et al.[22].

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesta tese foram apresentados resultados experimentais relacionados com a interação da radiação, presente principalmente em regiões de nuvens de gás hidrogênio ionizado, com moléculas orgânicas na fase gasosa. Estes são, especificamente, o formaldeído (a primeira molécula orgânica encontrada no meio interestelar) e o ácido fórmico (o primeiro ácido orgânico encontrado no meio interestelar e cometas). A faixa de estudo do espectro eletromagnético é o ultravioleta de vácuo (UVV), de cada potencial de ionização até 21,5 eV.

As medidas foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron na linha de luz TGM. Foram apresentados dados para as seções de choque de fotoabsorção usando a técnica da dupla câmara de fotoionização. A partir destes resultados, o rendimento quântico e as seções de choque de fotoionização e decaimento neutro foram determinados.

As seções de choque de fotoabsorção medidas para a molécula de formaldeído são bem próximas de resultados experimentais e teóricos encontrados na literatura. Um filtro gasoso de neônio foi utilizado para filtrar harmônicos superiores, e assim evitar contaminações nas medidas de absorção. Para testar a qualidade do espectro, foi realizada a regra de soma de TRK e a polarizabilidade estática de dipolo foi obtida uma diferença relativa de 7% com referência experimental encontrada na literatura.

Sobre o espectro de rendimento quântico do formaldeído, coincide bem com os resultados de referência, porém diverge ligeiramente na parte inicial de baixa energia. Mas observando os resultados de fotoelétron encontrados na literatura, o início de cada aumento no rendimento quântico estava associado com o aumento da contagem de fotoelétrons. Este fato relaciona-se ao estado iônico que converge para os canais de ionização, o que indica a boa qualidade dos resultados atuais.

Do resultado experimental da seção de choque de fotoionização, obtido a partir da seção de choque de fotoabsorção e do rendimento quântico, pode-se afirmar que é de ótima qualidade.

Para verificar ainda mais a qualidade do espectro, cálculos teóricos *ab initio* foram realizados. Foi utilizado o método variacional iterativo de Schwinger (SVIM) dentro da aproximação de Hartree-Fock do caroço congelado. Seções de choque de fotoionização nas formas comprimento e velocidade foram obtidas. Quando comparadas com resultados encontrados na literatura, a forma velocidade coincidiu bem a partir de 25 eV, mas a forma comprimento se aproximou mais com o espectro experimental desta tese.

Para a molécula de ácido fórmico foram comparados os resultados obtidos com os da literatura. Os valores da seção de choque de fotoabsorção da atual tese estão acima dos que encontrados na literatura, porém com o mesmo perfil e estruturas. Este fato se deve ao filtro de neônio que, ao filtrar harmônicos superiores, fazem com que valores de fotoabsorção tendam a aumentar. Realizando a regra de soma de TRK, foi obtida uma polarizabilidade estática mais próxima de valores experimentais encontrados na literatura que da referência do Leach *et al.* [21].

A partir do aprimoramento da técnica da dupla câmara e da metodologia desenvolvida para este trabalho, já foi publicado um artigo científico no *The Journal of Chemical Physics* com os resultados do formaldeído e está em desenvolvimento um artigo com os resultados do ácido fórmico. Além disto, com esta técnica foi defendida uma dissertação sobre a fotoionização do acetaldeído e em breve uma tese sobre a fotoionização de moléculas heterocíclicas.



## APÊNDICE 1

Neste apêndice mostraremos como foram obtidos os resultados teóricos das seções de choque de fotoionização do formaldeído apresentados no capítulo 4 desta tese. Esta parte está no apêndice por fazer parte do artigo publicado, porém os cálculos teóricos não foram feitos para esta tese. Os resultados teóricos foram calculados pelos professores Milton Fujimoto da Universidade Federal do Paraná (UFPR) e Manoel Gustavo Homem da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

### Método Variacional Iterativo de Schwinger (SVIM)

Este apêndice descreve o processo de fotoionização que se dá pelo cálculo das funções de onda do fotoelétron, usando o método variacional iterativo de Schwinger dentro da aproximação de Hartree-Fock do caroço congelado. Nesta aproximação, assume-se que o estado inicial é descrito por uma configuração eletrônica na qual a molécula é mantida num estado fundamental, e o estado final é a configuração eletrônica da molécula no estado fundamental sem um elétron nas camadas de valência. Assim, o problema do estado final de fotoionização fica reduzido à resolução do problema de espalhamento de uma única partícula em um potencial. A forma integral desta equação de Schrödinger é conhecida como equação de Lippmann-Schwinger.

A seguir é apresentado o Método Variacional Iterativo de Schwinger (Schwinger Variational Iterative Method), que é utilizado para resolver a equação de Lippmann-Schwinger e determinar a função de onda do fotoelétron e a matriz de reatância.

#### A.1 A equação de Lippmann-Schwinger

O estado final de fotoionização é equivalente a um íon molecular e um elétron espalhado. O conjunto completo dos vetores de estados pode ser escritos da seguinte forma:

$$|\Psi\rangle = \sum_{n=1}^{\infty} A \left\{ \chi_n^{(I)} \otimes |\Psi_n\rangle \right\} \quad (\text{A.1})$$

onde  $\mathcal{A}$  é o operador de antissimetriação,  $|\chi_n^{(I)}\rangle$  são os autovetores do Hamiltoniano molecular e  $|\Psi_n\rangle$  são os vetores de estado do fotoelétron.

Utilizando a aproximação de caroço congelado, os estados do íon molecular podem ser descritos por uma configuração eletrônica na qual estes orbitais são tomados como idênticos aos orbitais Hartree-Fock da molécula neutra, e então, a função de onda do alvo pode ser dada por:

$$\chi_n(\vec{r}) = A\{\phi_1^{(n)}(\vec{r}_1)\phi_2^{(n)}(\vec{r}_2)\dots\phi_N^{(n)}(\vec{r}_N)\} \quad (\text{A.2})$$

Onde  $\phi_i^{(n)}(\vec{r}_i)$  são spin-orbitais moleculares descrevendo os elétrons do alvo, dentro desta aproximação.

A função de onda total do fotoelétron (íon + fotoelétron) será descrito por um spin-orbital  $\Psi_n(\vec{r})$  (uma função de N partículas) que pode ser escrita assim:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N-1}, \vec{r}) = \sum A\{\phi_1^{(n)}(\vec{r}_1)\phi_2^{(n)}(\vec{r}_2)\dots\phi_{N-1}^{(n)}(\vec{r}_{N-1})\Psi_n(\vec{r})\} \quad (\text{A.3})$$

O Hamiltoniano eletrônico-nuclear possui termos de energia potencial que acoplam as variáveis, de modo que a equação se torna não separável. Entretanto, é possível obter soluções aproximadas visando desacoplar o movimento nuclear do eletrônico. O ponto principal consiste na grande diferença entre as massas dos núcleos e do elétron. A aproximação de núcleos fixos trata sobre o movimento nuclear em relação ao movimento eletrônico, o termo da energia cinética nuclear pode ser desprezado e a energia de repulsão nuclear tratada como uma constante de movimento, ou seja, a função de onda do estado eletrônico e a respectiva energia dependem parametricamente das coordenadas nucleares. Assim, se não há movimentos apreciáveis dos núcleos durante a interação, podemos desacoplar as coordenadas nucleares das eletrônicas.

Nesta aproximação,  $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N-1}, \vec{r})$  satisfaz a seguinte equação de Schrödinger

$$\left( -\frac{1}{2} \sum_i^{N-1} \nabla_i^2 + \sum_{i,A}^{N-1} V(\vec{r}_i - \vec{r}_A) + \sum_{i<j}^{N-1} V(\vec{r}_i - \vec{r}_j) - \frac{1}{2} \nabla^2 + \sum_A V(\vec{r} - \vec{r}_A) + \sum_i^{N-1} V(\vec{r}_i - \vec{r}) - E \right) \Psi = 0 \quad (\text{A.4})$$

onde  $V(\vec{r}_i - \vec{r}_A)$  representa a interação do elétron em  $\vec{r}_i$  com o núcleo em  $\vec{r}_A$ ,  $V(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$  a interação entre os elétrons  $i$  e  $j$ ,  $V(\vec{r} - \vec{r}_A)$  dá a interação entre o elétron no contínuo e o núcleo em  $\vec{r}_A$ , e  $V(\vec{r}_i - \vec{r})$  representa a interação entre o elétron no contínuo ( $\vec{r}$ ) e o elétron em  $\vec{r}_i$ .

A equação de Schrödinger (A.4) pode ser escrita como um sistema de conjunto infinito de equações que definem diferentes estados finais (canal de espalhamento) acoplados por seus potenciais  $U'_{nm}$ . Logo, o conjunto completo das autofunções do Hamiltoniano molecular pode ser escrito como:

$$(\nabla^2 + k_n^2)\Psi_n(\vec{r}) = \sum_{m=0}^{\infty} U'_{nm} \Psi_m \quad (\text{A.5})$$

onde  $k_n^2 = 2(E - E_n)$  é a energia cinética do fotoelétron e  $U'_{nm} = 2V_{nm}$  corresponde ao potencial estático-troca reduzido, tal que

$$U'_{nm} = \langle X_n | U^S + U^E | X_m \rangle \quad (\text{A.6})$$

sendo  $U^S$  está relacionado ao potencial estático e  $U^E$  relacionado ao potencial de troca.

A equação (A.5) é um conjunto infinito que definem diferentes estados finais acoplados pelos potenciais estático-troca. Considerando apenas a interação que produz o estado final ionizado com um elétron no contínuo, temos o caso da fotoionização simples, e os infinitos canais de espalhamento se reduz um único canal de espalhamento, chamado de monocanal, assim podemos escrever:

$$(\nabla^2 - U'(\vec{r}) + k^2)\Psi_k(\vec{r}) = 0 \quad (\text{A.7})$$

E para o problema de fotoionização molecular, o potencial de interação pode ser separado em uma parte puramente Coulombiana e outra parte de curto alcance, de modo que fica:

$$\left( \nabla^2 + \frac{2}{r} - U(\vec{r}) + k^2 \right) \Psi_k(\vec{r}) = 0 \quad (\text{A.8})$$

A equação (A.8) é equivalente à equação de Lippmann-Schwinger:

$$\Psi_k^{(\pm)} = \Phi_k^{C(\pm)} + G^{C(\pm)} U \Psi_k^{(\pm)} \quad (\text{A.9})$$

Onde  $\Psi^{(\pm)}(\vec{r})$  é a função de onda que descreve o orbital do fotoelétron e satisfaz a condição de contorno de onda emergente (+) ou onda incidente (-),  $G^{C(\pm)}$  é uma função de Green Coulombiana e  $\Phi_k^{C(\pm)}$  é uma função de onda puramente Coulombiana.

A função de onda  $\Phi_k^{C(\pm)}$  tem uma solução homogênea dada por:

$$\left( \nabla^2 + \frac{2}{r} + k_n^2 \right) \Phi_k^{C(\pm)} = 0 \quad (\text{A.10})$$

e pode ser expandida em ondas parciais como:

$$\Phi_k^{C(\pm)}(\vec{r}) = \left( \frac{2}{\pi} \right)^{1/2} \sum_{lm} i^l \exp[\pm i\sigma_l] \frac{F_l}{kr} Y_{lm}(\hat{r}) Y_{lm}^*(\hat{k}) \quad (\text{A.11})$$

Sendo  $\sigma_l$  o deslocamento de fase e  $F_l$  é uma função de Coulomb regular.

A função de onda  $\Psi_k^{(\pm)}$  pode ser expandida em ondas parciais como:

$$\Psi_{ki}(\vec{r}) = \left( \frac{2}{\pi} \right)^{1/2} \frac{1}{kr} \sum_{lm'l'm'} i^l [\Psi_k^{(\pm)}(r)]_{lm'l'm'} Y_{lm}(\hat{r}) Y_{l'm'}^*(\hat{k})$$

$$\Psi_{ki}(\vec{r}) = \left( \frac{2}{\pi} \right)^{1/2} \sum_{lm} i^l [\Psi_k^{(\pm)}(r)]_{lm} Y_{lm}^*(\hat{k}) \quad (\text{A.12})$$

A função de Green Coulombiana  $G^{C(\pm)}$  é definida por:

$$G^{C(\pm)} = \left[ \nabla^2 + \frac{2}{r} + k^2 \pm i\varepsilon \right]^{-1} \quad (\text{A.13})$$

cuja expansão em ondas parciais é:

$$G^{C(\pm)}(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{krr'} \sum_{lm} Y_{lm}(\hat{r}) Y_{lm}^*(\hat{r}') F_l [G_l \pm iF_l] \quad (\text{A.14})$$

A função de onda  $\Psi_k^{(\pm)}$  satisfaz a seguinte condição assintótica:

$$\Psi_k^{(\pm)}(\vec{r}) \rightarrow \Phi_k^{C(\pm)}(\vec{r}) + f_k^{(\pm)}(\vec{r}) \frac{1}{r(2\pi)^{3/2}} \exp(\pm i(kr - \gamma \ln 2kr)) \quad (\text{A.15})$$

Onde  $f_k^{(\pm)}(\vec{r})$  é a amplitude de espalhamento que está relacionada à matriz de transição  $T$  por:

$$\begin{aligned} f_k^{(\pm)}(\vec{r}) &= -2\pi^2 T_{fi} \\ f_k^{(\pm)}(\vec{r}) &= -2\pi^2 \langle \Phi_{kf}^{C(\mp)} | U | \Psi_{ki}^{(\pm)} \rangle \\ f_k^{(\pm)}(\vec{r}) &= -2\pi^2 \langle \Phi_{kf}^{(\mp)} | U | \Psi_{ki}^{C(\pm)} \rangle \end{aligned} \quad (\text{A.16})$$

## A.2 – O Método Variacional Iterativo de Schwinger

O método variacional de Schwinger é largamente utilizado na solução de problemas de espalhamento, em virtude de sua robustez e exatidão. O princípio variacional estabelecido para a matriz de transição  $T$  ou para a matriz  $K$  é independente da normalização empregada para a função de onda tentativa.

É necessário encontrar a resolução da equação de Lippmann-Schwinger (A.9), a partir de um princípio variacional para a matriz  $K$ , utilizando um procedimento iterativo baseado no Método Variacional de Schwinger (SVIM). A matriz de reatância  $K$  é definida como:

$$K = \langle \Phi_{kf}^C | U | \psi_{ki} \rangle \quad (\text{A.17})$$

Combinando a equação (A.17) com a (A.9), podemos escrever a matriz  $K$  simplificada como:

$$K = \langle \Psi_{kf} | U | \Psi_{ki} \rangle - \langle \Psi_{kf} | UG^C U | \Psi_{ki} \rangle \quad (\text{A.18})$$

Estabelecendo então um princípio variacional para a matriz  $K$  na forma

$$[K] = \langle \Phi_{kf}^C | U | \Psi_{ki} \rangle + \langle \Phi_{kf} | U | \Psi_{ki}^C \rangle - \langle \Phi_{kf} | U - UG^C U | \Psi_{ki} \rangle. \quad (\text{A.19})$$

O funcional  $[K]$  conduz ao valor exato da matriz  $K$  quando utilizadas funções de onda  $\Psi_k$  exatas e é estável para variações arbitrárias dos vetores de estado  $|\Psi_k\rangle$  e  $\langle \Psi_k|$ , isto é

$$\delta[K] = 0 \quad (\text{A.20})$$

A equação (A.19) é bilinear em  $|\Psi_k\rangle$  e  $\langle \Psi_k|$  e é conhecida como a forma bilinear do princípio variacional de Schwinger.

A solução do problema variacional inicia-se fazendo a expansão  $|\Psi_k\rangle$  num conjunto de funções tentativas, temos:

$$|\Psi_k\rangle = \sum_i^N c_i |\mu_i\rangle \quad (\text{A.21})$$

E substituindo as expressões da equação (A.21) na equação (A.19) obtemos

$$[K] = \sum_n c_i \langle \Phi_{kf}^C | U | \mu_n \rangle + \sum_m c_m \langle \mu_m | U | \Psi_{ki}^C \rangle - \sum_n \sum_m c_m \langle \mu_i | U - UG^C U | \mu_m \rangle \quad (\text{A.22})$$

A exigência de que  $[K]$  seja estacionária em relação às variações de primeira ordem na expansão dos coeficientes  $c_i$  é atingida quando,

$$\frac{\partial[\mathbf{K}]}{\partial c_i} = 0, \quad i = 0, 1, 2, \dots, N \quad (\text{A.23})$$

A condição estabelecida em (A.23) implica num conjunto de  $N$  equações para os  $c_i$ . E este conjunto pode ser escrito numa forma matricial por uma matriz coluna  $\mathbf{A}$  como o produto entre uma matriz quadrada  $\mathbf{D}$  por uma matriz coluna  $\mathbf{C}$ . Sendo esta última a solução para os coeficientes  $c_i$  e dada por:

$$\mathbf{C} = \mathbf{D}^{-1}\mathbf{A} \quad (\text{A.24})$$

A partir dos coeficientes  $c_i$  determinados, é possível escrever a matriz de reatância  $\mathbf{K}$  como:

$$\mathbf{K} = \mathbf{A}^* \mathbf{D} \mathbf{A} \quad (\text{A.25})$$

O procedimento do Método Variacional de Schwinger é basicamente expandir uma função tentativa em um conjunto base  $R_0 = \{\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_N\}$ , gerando uma estimativa para a função de onda (equação A.21) e a matriz de reatância  $\mathbf{K}$ . A solução assim obtida depende então de uma adequada escolha das funções base que expandem a função tentativa.

Para diminuir a importância da escolha da função tentativa, é feito um procedimento iterativo no qual após a iteração inicial o conjunto base é aumentado com o conjunto:

$$S_0 = \{\Psi_{k,l_1,m_1}^{S_0}(\vec{r}), \Psi_{k,l_2,m_2}^{S_0}(\vec{r}), \dots, \Psi_{k,l_p,m_p}^{S_0}(\vec{r})\} \quad (\text{A.26})$$

formado pelas mesmas componentes em ondas parciais da função de onda solução da iteração inicial. Unindo o conjunto base com o conjunto após a iteração, temos o novo conjunto,  $R_1 = R_0 \cup S_0$ , é necessário expandir uma nova função tentativa para ser usada no problema variacional. A solução é dada em uma nova função de onda cujas componentes são dadas por:

$$S_1 = \{\Psi_{k,l_1,m_1}^{S_1}(\vec{r}), \Psi_{k,l_2,m_2}^{S_1}(\vec{r}), \dots, \Psi_{k,l_p,m_p}^{S_1}(\vec{r})\} \quad (\text{A.27})$$

Este novo conjunto de bases de soluções é utilizado substituindo o  $S_0$ , para ampliar a base original  $R_0$ , dando origem a um novo conjunto de base,  $R_2 = R_0 \cup S_1$ , que é usado para expandir uma nova função tentativa para um novo ciclo de cálculo variacional. Este processo se encerra quando a convergência é atingida. a função de onda determinada variacionalmente deve ser solução da equação de Lippmann-Schwinger para um potencial  $U$ .



## APÊNDICE 2 - Regra de Soma de Thomas-Reiche-Kuhn (TRK)

Estruturas hiperfinas ocorrem nos espectros de fotoabsorção de moléculas com poucos átomos na região de sub-ionização. Isso pode levar à saturação em picos nas medidas de fotoabsorção, se a resolução instrumental for mais ampla do que a largura da linha inerente, em experimentos baseados na lei de Beer-Lambert. Geralmente é utilizado medições de fotoabsorção quando problemas de saturação podem ser evitados, uma vez que os dados de perda de energia de elétrons requerem uma normalização auxiliar como a regra de soma de Thomas-Reiche-Kuhn (TRK). E muitas propriedades importantes podem ser obtidas a partir de regras de soma de dipolo [26].

A absorção de um único fóton por uma molécula no estado fundamental muda seu estado eletrônico do fundamental para um estado excitado ou ionizado. Sua probabilidade de transição é expressa em termos da diferencial molecular da força do oscilador ótico ou força do oscilador de dipolo ( $df/dE$ ). É de extrema importância se conhecer a força do oscilador de dipolo para se aplicar a regra de soma TRK.

Atualmente, a forma geral considerada da regra de soma TRK é dada por:

$$S(k) = \int_{E_0}^{\infty} \left( \frac{E}{E_H} \right)^k \left( \frac{df}{dE} \right) dE \quad (\text{A.28})$$

onde  $E_0$  é a energia limite inicial de absorção eletrônica para a molécula e o  $E_H$  é 27,212 eV (a unidade de energia de Hartree). O índice  $k$  pode assumir alguns valores diferentes e cada escolha corresponde a uma propriedade molecular diferente, mostrados na Tabela 3.1.

**Tabela A.1: Propriedades molecular da regra de soma TRK [26]**

Valores para $k$	Propriedade molecular
S(-4)	Momentos ordenados
S(-2)	Polarizabilidade do dipolo estático
S(-1)	Associado com a seção de choque para espalhamento inelástico
S(0)	Número de total de elétrons na molécula
S(+2)	Densidade eletrônica no núcleo

Para verificar a precisão da seção de choque absoluta de fotoabsorção pode-se utilizar a regra de soma TRK para  $S(-2)$  que informa sobre a polarizabilidade estática do alvo molecular, geralmente, utilizados em procedimentos de normalização dos espectros da força do oscilador. A polarizabilidade é uma constante que reflete a distorção da nuvem eletrônica e está diretamente relacionada aos processos eletrônicos que ocorrem na camada de valência, portanto com pouco efeito sobre os orbitais localizados em camadas mais internas.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] TANAKA, H. K. *Fotoionização de moléculas de interesse biológico na região do ultravioleta de vácuo*, Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2012.
- [2] GALANTE, D.; SILVA, E. P.; RODRIGUES, F.; HORVATH, J. E.; AVELLAR, M. G. B. *Astrobiologia uma ciência emergente*. São Paulo. Tikinet Edição. 2016.
- [3] SHAW, A. M. *Astrochemistry from astronomy to astrobiology*. Editora Wiley. 2006.
- [4] COELHO, L. S. *Formação de moléculas orgânicas em ambientes interestelares*. 2013. Dissertação (Mestrado em Astronomia) – Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2013.
- [5] FILHO, K. S. O; SARAIVA, M. F. O. *Astronomia & astrofísica*. Editora da Física. 2ª Edição, São Paulo, 2004.
- [6] SNYDER, L. E.; BUHL, D.; ZUCKERMAN, B.; PALMER, P. *Microwave detection of interstellar formaldehyde*. Physics Review Letters. 22, 679. 1969.
- [7] BOMBACH, R.; DANNACHER, J.; STADELMANN, J.P.;VOGT, J. *Fragmentation of formaldehyde molecular cations*, International Journal Of Mass Spectrometry and Ion Physics, 40, 275-285, 1981.
- [8] LANGHOFF, P. W.; OREL, A. E.; RESCIGNO, T. N.; MCKOY, B. V. *Photoabsorption in formaldehyde: Intensities and assignments in the discrete and continuous spectral intervals*, Journal Chemistry Physics, 69, 4689-4705, 1978.
- [9] MENTALL, J. E.; GENTIEU, E. P.; KRAUSS, M.; NEUMANN, D. *Photoionization and absorption spectrum of formaldehyde in the vacuum ultraviolet*, The Journal of Chemical Physics, 55, 5471-5479, 1971.
- [10] COOPER, G.; ANDERSON, J. E.; BRION, C. E. *Absolute photoabsorption and photoionization of formaldehyde in the VUV and soft X-ray regions*. Chemical Physics. 209, 61. 1996.
- [11] SIGELL-KING, M. R. F.; YENCHA, A. J.; KING, G. C.; MALINS, A. E. R., EYPPER, M. *Formic and acetic acid: Valence threshold photoelectron and photoionization total ion yield studies*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 185, 204-210 (2012).
- [12] ZUCKERMAN, B.; BALL, J. A.; GOTTLIEB, C. A. *Microwave detection of interstellar formic acid*, The Astrophysical Journal, 163, 41-45, 1971.
- [13] WINNEWISSER, G.; CHURCHWELL, E. *Detection of formic acid in Sagittarius B2 by its  $2_{11}-2_{12}$  transition*, The Astrophysical Journal, 200, 33-36, 1975.

- [14] IRVINE, W. M.; FRIBERG, P. KAIFU, N.; MATTHEWS, H. E.; MINH, Y. C.; OHISHI, M.; ISHIKAWA, S. *Detection of formic acid in the cold, dark cloud L 134N*, Astronomy and Astrophysics, 229, 9-12, 1990.
- [15] IRVINE, W. M.; OHISHI, M.; KAIFU, N. *Chemical abundances in cold, dark interstellar clouds*, Icarus 91, 2-6, 1991.
- [16] TAYLOR & FRANCIS, *Ultraviolet radiation inside dark interstellar clouds*, NASA Astrophysics Data System, 16, 123-135, 1992.
- [17] CAZAUX, S.; TIELENS, A. G. G. M.; CECCARELLI, C.; CASTETS, A.; WAKELAM, V. *The hot core around the low-mass protostar Iras 16293-2422: Scoundrels rule!*, The Astrophysical Journal, 593, 51-55, 2003.
- [18] IWINE F. D. *Chemistry in low-mass protostellar and protoplanetary regions*, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 103, 12249-12256, 2006.
- [19] SUTO, M.; WANG, X.; LEE, L. C. *Fluorescence yields from photodissociative excitation of HCOOH, HCOOCH<sub>3</sub>, and CH<sub>3</sub>COOH in the vacuum-ultraviolet region*, Journal Physics Chemistry, 92, 3764-3768, 1988.
- [20] TABAYASHI, K.; AOYAMA, J.; MATSUI, M.; HINO, T.; SAITO, K. *Dissociative excitation of HCOOH by single-vacuum ultraviolet and two-ultraviolet photon*, The Journal of Chemical Physics, 110, 9547-9554, 1999.
- [21] LEACH, S.; SCHWELL, M.; DULIEU, F.; CHOTIN, J.L.; JOCHIIMS, H.W.; BAUMGARTEL, H. *Photophysical studies of formic acid in the VUV. Absorption spectrum in the 6-22 eV*. Phys Chem. Chem. Phys. 4. 2002.
- [22] SCHWELL, M.; DULIEU, F.; JOCHIIMS, H.W.; LEMAIRE, J.L.; FILLION, J.H.; BAUMGRTEL, H.; LEACH, S. *Photophysical studies of formic acid in the vacuum UV: fragmentation, fluorescence, and ionization in the 6-22 eV photon energy range*, J. Phys. Chem. A, 106 (45), 2002.
- [23] JACKSON, J. D. *Classical electrodynamics*, John Wiley & Sons, INC., (1998).
- [24] GREINER, W. *Quantum mechanics, Special chapters*, Editora Springer, (1989).
- [25] NASCIMENTO, E. M. *Estudos sobre a fotoionização de moléculas de interesse tecnológico na região do VUV*, Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, (2003).
- [26] BERKOWITZ, J. *Atomic and molecular photoabsorption: absolute total cross sections*, Volume 1, Editora Elsevier, 2002.
- [27] SAMSON, J. A. R. e YIN, L. *Precision measurements of photoabsorption cross sections of Ar, Kr, Xe, and selected molecules at 58.4, 73.6, and 74.4 nm*. J. Opt. Soc. Am. B, Vol. 6, Nº 12, 1989.

- [28] HOMEM, M. G. P.; IZA, P.; FARENZENA, L. S.; FILHO, R. L. C.; LEE, M. T.; IGA, I. *Cross-section measurements of photoabsorption and ionization quantum yields for tetrahydrofuran in the vacuum-ultraviolet energy range*. Journal Physics B. 42, 235204. 2009.
- [29] [www.lnls.cnpem.br/linhas-de-luz/tgm/overview/](http://www.lnls.cnpem.br/linhas-de-luz/tgm/overview/)  
Visitada em 20 de Agosto de 2018.
- [30] HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. *Princípios de análise instrumental*, Editora Bookman, 6ª Edição, 2009.
- [31] STEINFELD, J. I. *Molecules and radiation, An introduction to modern molecular spectroscopy*, Dover Publications, INC, (2005).
- [32] SAMSON, J. A.; EDERER, D. L. *Vacuum ultraviolet spectroscopy II*, Editora Elsevier, 1999.
- [33] Model 6514 System Electrometer. *Instruction manual*. Keithley instruments, (1998).
- [34] MKS Technology for Productivity, Types 622B, 623B and 626B Absolutes baratrons. *Instruction manual* (2009).
- [35] HOLLAND, D. M. P. *A photoelectron spectroscopy study of the four outermost valence orbitals of formaldehyde*, Chemical Physics, 133, 453 (1989).
- [36] LIDE, D. R. *Handbook of chemistry and physics*, 84ª Edição, Editora CRC Press, 2003-2004.
- [37] LEACH, S.; SCHWELL, M.; TALBI, D., BERTHIER, G.; HOTTMANN, K.; JOCHIMS, H. W.; BAUMGARTEL, H. *He I photoelectron spectroscopy of four isotopologues of formic acid: HCOOH, HCOOD, DCOOH and DCOOD*. Chemical Physics, 283 (15-43) 2003.
- [38] ARRUDA, M. S. *Estudo teórico-experimental dos processos de ionização e fragmentação de moléculas orgânicas induzidos por radiação UVV e raios-X moles*. 2014 (Tese em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia. 2014.
- [39] <https://zeus.ph1.uni-koeln.de/cdms/molecules/#extragalactic>  
Visitada em 20 de Agosto de 2018

## ANEXO 1

Tabela A.2: Moléculas identificadas no meio interestelar [39].

Números de átomos									
2	3	4	5	6	7	8	9	10	>11
H <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	c-C <sub>3</sub> H	C <sub>5</sub>	C <sub>5</sub> H	C <sub>6</sub> H	CH <sub>3</sub> C <sub>3</sub> N	CH <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H	CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> N	HC <sub>9</sub> N
AlF	C <sub>2</sub> H	l-C <sub>3</sub> H	C <sub>4</sub> H	l-H <sub>2</sub> C <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> CHCN	HC(O)OCH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	H <sub>3</sub> C <sub>6</sub> O <sub>2</sub>
AlCl	C <sub>2</sub> O	C <sub>3</sub> N	C <sub>4</sub> Si	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H	CH <sub>3</sub> COOH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	c-C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
C <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> O	l-C <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CN	HC <sub>5</sub> N	C <sub>7</sub> H	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> O	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>
CH	CH <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> S	c-C <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> NC	CH <sub>3</sub> CHO	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	HC <sub>7</sub> N		
CH <sup>+</sup>	HCN	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> CCN	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> OHCHO	C <sub>8</sub> H		
CN	HCO	NH <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> SH	c-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	l-HC <sub>6</sub> H	CH <sub>3</sub> C(O)N		
CO	HCO <sup>+</sup>	HCCN	HC <sub>3</sub> N	HC <sub>3</sub> NH <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> CCHOH	CH <sub>2</sub> CHCHO	C <sub>8</sub> H <sup>+</sup>		
CO <sup>+</sup>	HCS <sup>+</sup>	HCNH <sup>+</sup>	HC <sub>2</sub> NC	HC <sub>2</sub> CHO	C <sub>6</sub> H <sup>+</sup>	CH <sub>2</sub> CCHCN	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>		
CP	HOC <sup>+</sup>	HNCO	HCOOH	NC <sub>2</sub> CHO	CH <sub>3</sub> NCO	H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CN	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> SH		
SiC	H <sub>2</sub> O	HNCS	H <sub>2</sub> CNH	C <sub>5</sub> N	HC <sub>5</sub> O	CH <sub>3</sub> CHNH	HC <sub>7</sub> O		
HCl	H <sub>2</sub> S	HOCO <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O	l-HC <sub>4</sub> H		CH <sub>3</sub> SiH <sub>3</sub>			
KCl	HNC	H <sub>2</sub> CO	H <sub>2</sub> CN	l-HC <sub>4</sub> N					
NH	HNO	H <sub>2</sub> CN	HNC <sub>3</sub>	c-H <sub>2</sub> C <sub>3</sub> O					
NO	MgCN	H <sub>2</sub> CS	SiH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> CCNH(?)					
NS	N <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> COH <sup>+</sup>	C <sub>5</sub> N <sup>-</sup>					
NaCl	N <sub>2</sub> O	c-SiC <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sup>+</sup>	HNCHCN					
OH	MgNC	CH <sub>3</sub>	HC(O)CN	SiH <sub>3</sub> CN					
PN	NaCN	C <sub>3</sub> N <sup>-</sup>	HNCNH						
SO	OCS	PH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> O						
SO <sup>+</sup>	SO <sub>2</sub>	HCNO	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>						
SiN	c-SiC <sub>2</sub>	HOCN	H <sub>2</sub> NCO <sup>+</sup> (?)						
SiO	CO <sub>2</sub>	HSCN	NCCNH <sup>+</sup>						
SiS	NH <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> Cl						
CS	H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	C <sub>3</sub> H <sup>+</sup>							
HF	SiCN	HMgNC							
HD	AiNC	HCCO							
FeO	SiNC								
O <sub>2</sub>	HCP								
CF <sup>+</sup>	CCP								
SiH?	AlOH								
PO	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>								
AlO	H <sub>2</sub> Cl <sup>+</sup>								
OH <sup>+</sup>	KCN								
CN <sup>-</sup>	FeCN								
SH <sup>+</sup>	HO <sub>2</sub>								
SH	TiO <sub>2</sub>								
HCl <sup>+</sup>	C <sub>2</sub> N								
TiO	Si <sub>2</sub> C								
ArH <sup>+</sup>	HS <sub>2</sub>								
N <sub>2</sub>									
NO <sup>+</sup>									

**Anexo 2.** Tabela A.3 Seções de choque de fotoabsorção ( $\sigma_a$ ), fotoionização ( $\sigma_i$ ) e decaimento neutro ( $\sigma_n$ ) e o rendimento quântico ( $\eta$ ) do ácido fórmico. As seções de choque são dadas em Mb.

$E$ (eV)	$\eta$	$\sigma_a$ (Mb)	$\sigma_i$ (Mb)	$\sigma_n$ (Mb)
13,50	0,6687	34,4510	23,0377	11,4133
13,60	0,6626	35,8071	23,7266	12,0805
13,70	0,6537	37,7936	24,7062	13,0874
13,80	0,6386	40,6213	25,9403	14,6810
13,90	0,6382	42,5837	27,1790	15,4047
14,00	0,6328	44,1639	27,9451	16,2188
14,10	0,6355	45,1124	28,6692	16,4432
14,20	0,6452	45,5340	29,3792	16,1548
14,30	0,6515	46,3280	30,1837	16,1443
14,40	0,6745	46,4619	31,3408	15,1211
14,50	0,6939	45,9020	31,8493	14,0527
14,60	0,7150	45,8631	32,7946	13,0685
14,70	0,7450	42,5807	31,7243	10,8564
14,80	0,7713	41,1530	31,7409	9,4121
14,90	0,7990	39,4464	31,5163	7,9301
15,00	0,8169	38,2583	31,2553	7,0030
15,10	0,8403	37,1446	31,2116	5,9330
15,20	0,8543	37,0540	31,6560	5,3980
15,30	0,8711	37,5107	32,6763	4,8344
15,40	0,8841	37,4417	33,1039	4,3378
15,50	0,9014	37,7102	33,9913	3,7189
15,60	0,9097	38,2206	34,7688	3,4518
15,70	0,9146	40,5567	37,0930	3,4637
15,80	0,9317	38,8950	36,2403	2,6547
15,90	0,9279	39,0239	36,2095	2,8144
16,00	0,9150	41,5840	38,0592	3,5348
16,10	0,9186	40,4569	37,1636	3,2933
16,20	0,9067	43,5543	39,4889	4,0654
16,30	0,8969	43,1785	38,7266	4,4519
16,40	0,8894	43,6466	38,8208	4,8258
16,50	0,8808	46,9829	41,3823	5,6006
16,60	0,8749	45,2666	39,6061	5,6605
16,70	0,8697	45,985	39,9599	5,9886
16,80	0,8561	47,8768	40,9868	6,8900
16,90	0,8532	48,1562	41,0876	7,0686
17,00	0,8506	48,9343	41,6223	7,3120
17,10	0,8557	49,3389	42,2199	7,1190
17,20	0,8624	50,3271	43,4043	6,9228
17,30	0,8727	50,6685	44,2185	6,4500
17,40	0,8825	51,4324	45,3978	6,0446
17,50	0,8889	51,8719	46,1115	5,7604
17,60	0,8983	52,2338	46,9295	5,3143
17,70	0,9109	52,7853	48,0808	4,7045
17,80	0,9329	52,7414	49,2020	3,5394
17,90	0,9483	52,3708	49,6632	2,7076
18,00	0,9609	52,3517	50,3047	2,0470
18,10	0,9693	52,2733	50,6685	1,6048

$E$ (eV)	$\eta$	$\sigma_a$ (Mb)	$\sigma_i$ (Mb)	$\sigma_n$ (Mb)
18,20	0,9737	52,0205	50,6524	1,3681
18,30	0,9814	51,7785	50,8154	0,9631
18,40	0,9867	51,4207	50,7522	0,6685
18,50	0,9901	51,1681	50,6615	0,5066
18,60	0,9917	50,7887	50,3672	0,4215
18,70	0,9853	50,6186	49,8745	0,7441
18,80	1	50,6131	50,6131	
18,90	1	50,4873	50,4873	
19,00	1	50,5747	50,5747	
19,10	1	50,6472	50,6472	
19,20	1	50,7098	50,7098	
19,30	1	51,1200	51,1200	
19,40	1	51,1853	51,1853	
19,50	1	51,3532	51,3532	
19,60	1	51,6674	51,6674	
19,70	1	51,7086	51,7086	
19,80	1	51,7040	51,7040	
19,90	1	51,7142	51,7142	
20,00	1	51,4673	51,4673	
20,10	1	51,6069	51,6069	
20,20	1	51,6786	51,6786	
20,30	1	51,6646	51,6646	
20,40	1	51,7495	51,7495	
20,50	1	51,5025	51,5025	
20,60	1	51,4865	51,4865	
20,70	1	51,5028	51,5028	
20,80	1	51,7533	51,7533	
20,90	1	51,7800	51,7800	
21,00	1	51,8133	51,8133	
21,10	1	51,7506	51,7506	
21,20	1	51,8474	51,8474	
21,30	1	51,9350	51,9350	
21,40	1	52,0016	52,0016	



## Anexo 3 – Artigos do formaldeído e ácido fórmico



## Photoabsorption and photoionization cross sections for formaldehyde in the vacuum-ultraviolet energy range

H. K. Tanaka, F. V. Prudente, A. Medina, R. R. T. Marinho, M. G. P. Homem, L. E. Machado, and M. M. Fujimoto

Citation: *The Journal of Chemical Physics* **146**, 094310 (2017); doi: 10.1063/1.4977605

View online: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4977605>

View Table of Contents: <http://aip.scitation.org/toc/jcp/146/9>

Published by the [American Institute of Physics](#)

---

---



**COMPLETELY  
REDESIGNED!**



**PHYSICS  
TODAY**

*Physics Today* Buyer's Guide  
Search with a purpose.

# Photoabsorption and photoionization cross sections for formaldehyde in the vacuum-ultraviolet energy range

H. K. Tanaka,<sup>1,2</sup> F. V. Prudente,<sup>1</sup> A. Medina,<sup>1</sup> R. R. T. Marinho,<sup>1</sup> M. G. P. Homem,<sup>3,a)</sup> L. E. Machado,<sup>4</sup> and M. M. Fujimoto<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, 40.170-115 Salvador, BA, Brazil

<sup>2</sup>Instituto Federal da Bahia, 45.810-000, Porto Seguro, BA, Brazil

<sup>3</sup>Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, 13.565-905 São Carlos, SP, Brazil

<sup>4</sup>Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, 13.565-905 São Carlos, SP, Brazil

<sup>5</sup>Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná, 81.531-990 Curitiba, PR, Brazil

(Received 27 November 2016; accepted 16 February 2017; published online 7 March 2017)

We report a theoretical-experimental investigation on the interaction of vacuum-ultraviolet radiation with formaldehyde ( $\text{H}_2\text{CO}$ ) in the gas phase. Experimentally, the absolute photoabsorption cross sections and the photoionization quantum yields were measured in the (11.0–21.5) eV range using the double-ion chamber technique. Also, the absolute photoionization and neutral-decay cross sections were derived from these data. In addition, in the same energy region, the dissociation pattern was obtained with a time-of-flight mass spectrometer using the photoelectron-photoion coincidence technique, and the absolute photoionization cross sections were derived for each ionic fragment observed. Moreover, theoretical photoionization cross sections were calculated for the ionization of the four outermost molecular valence orbitals ( $2b_2$ ,  $1b_1$ ,  $5a_1$ , and  $1b_2$ ) from the threshold to 35 eV. The calculations were performed using the iterative Schwinger variational method to solve the Lippmann-Schwinger equation in the exact static-exchange level of approximation. In general, there is a good agreement between our experimental and previous data reported in the literature. Our theoretical results show a fair qualitative agreement with the experimental data and with previous theoretical results. Above 20 eV, a better quantitative agreement with the experimental data is also observed. *Published by AIP Publishing.* [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4977605>]

## I. INTRODUCTION

Formaldehyde ( $\text{H}_2\text{CO}$ ) was the first organic molecule detected in interstellar medium<sup>1</sup> and, therefore, has a great importance to astronomers and astrochemists interested in interstellar chemical studies.<sup>2</sup> Besides, formaldehyde is a primary atmospheric pollutant formed as one of the intermediate species in the oxidation pathways of volatile organic compounds (VOCs) in Earth atmosphere, with an important role in the photochemistry of the troposphere.<sup>3</sup> Furthermore, it is the simplest polar molecule with a carbonyl functional group ( $\text{C}=\text{O}$ ) and can be used as a model for more complex molecules. Due to its simplicity, it is an important molecule that can be studied both experimentally and theoretically.

Particularly, the photochemistry of the formaldehyde is of great interest. Photoabsorption and photoionization processes for this molecule have been subject of numerous studies. Experimentally, investigations on photon-formaldehyde interactions, including both relative and absolute measurements, were reported and have been summarized by Cooper *et al.*<sup>4</sup> and, more recently, by Vacher *et al.*<sup>5</sup>

Specifically, earlier experimental investigations on absolute photoabsorption cross sections in the vacuum-ultraviolet (VUV) region include the studies of Fleming *et al.*<sup>6</sup> in the

(6.9–8.3) eV range, Gentieu and Mentall<sup>2</sup> in the (6.7–19.1) eV range, and Mentall *et al.*<sup>7</sup> in the (6.9–20.8) eV range. Absolute photoabsorption and fluorescence cross sections were also investigated by Suto *et al.*<sup>8</sup> in the (6.9–11.8) eV range. Additionally, absolute cross sections were also reported by Cantrell *et al.*<sup>9</sup> in the (3.4–4.1) eV, by Rogers<sup>10</sup> in the (3.4–5.3) eV range, and, more recently, by Smith *et al.*,<sup>3</sup> and Ernest *et al.*<sup>11</sup> in the (3.6–4.1) eV range. Photoabsorption cross sections were also studied using electron energy loss spectroscopy (EELS) by Weiss *et al.* in the (11–16) eV<sup>12</sup> and by Cooper *et al.*<sup>4</sup> in the (3–200) eV range. In the latter work, the absolute scale of the measurements was obtained applying a valence shell Thomas-Reiche-Kuhn (TRK) sum rule normalization procedure, while in the former, the relative data were normalized to the previous optical results of Gentieu and Mentall.<sup>2</sup>

To our knowledge, experimental absolute cross sections for the formaldehyde photoionization process were reported only by Mentall *et al.*<sup>7</sup> using optical method from the first ionization potential (IP) to 20.8 eV and by Cooper *et al.*<sup>4</sup> up to 200 eV through EELS. The latter authors also reported a study of the ionic photofragmentation of formaldehyde, including photoion branching ratios, partial photoionization oscillator strengths, and photoionization quantum yields from the first IP to 80 eV photon energy. In fact, the photoionization cross sections reported by Cooper *et al.* were made absolute by assuming that their ionization quantum yields reach the unity at energies higher than 22.5 eV.

<sup>a)</sup>Electronic mail: mghomem@ufscar.br

Despite the several experimental investigations, from a theoretical point of view, the studies on photon interaction with formaldehyde are quite limited. To our knowledge, the calculations of Langhoff *et al.*<sup>13,14</sup> for photoionization cross sections of formaldehyde in the VUV range, from the IP to 55 eV, are the only ones available in the literature.

In the present work, photoabsorption cross sections and photoionization quantum yields were measured in the (11.0–21.5) eV range, using a double-ion chamber technique.<sup>15</sup> This method enabled us to obtain these quantities directly and in absolute scale above the first IP. Moreover, absolute photoionization and neutral-decay cross sections were derived from these data. The dissociation pattern was obtained with a time-of-flight mass spectrometer (TOF-MS) using the photoelectron-photoion coincidence (PEPICO) technique, and absolute photoionization cross sections were derived for each ionic fragment observed in the mass spectrum. Furthermore, this work was partially motivated by the high-spectral purity radiation available at the toroidal grating monochromator (TGM) beamline<sup>16</sup> of the Brazilian Synchrotron Light Source facility (LNLS)<sup>17</sup> for energies up to 21.5 eV, which is the energy region where the photoabsorption intensities generally shows its maximum.

In addition to the experimental work, we also present a theoretical investigation of the photoionization of the formaldehyde. Theoretical photoionization cross sections were calculated in the energy range from the first IP to 35 eV for ionization of the four outermost molecular valence orbitals, i.e.,  $2b_2$ ,  $1b_1$ ,  $5a_1$ , and  $1b_2$ . The present calculations were performed at the exact static-exchange (SE) level of approximation using the iterative Schwinger variational method (ISVM) to solve the Lippmann-Schwinger equation.<sup>18</sup>

This work is organized as follows: in Sec. II, the experimental procedure is briefly presented. In Sec. III, the theoretical details of the calculations are given. In Sec. IV, the calculated and measured data are reported and compared to other experimental and theoretical results available in the literature. Finally, in Sec. V some concluding remarks are presented.

## II. EXPERIMENTAL

The formaldehyde sample used in the measurements was purchased from Merck with purity better than 99%. It consists of formaldehyde vapors in equilibrium with its solid phase (paraformaldehyde) inside a small vial that was connected directly to the absorption chamber kept at room temperature. The purity of the gaseous formaldehyde was constantly checked with a quadrupole residual gas analyzer attached to the experimental chamber and the presence of dimers of the sample or other contaminants, as water, was considered negligible.

The photoabsorption cross sections ( $\sigma_a$ ) and the ionization quantum yields ( $\eta$ ) measurements were performed using the same experimental setup and procedure presented in previous works<sup>19,20</sup> based on the double-ion chamber technique as reported by Samson and Yin.<sup>15</sup> In addition, PEPICO mass spectra were obtained for several photon energies using a TOF-MS. The setup and the used procedure have already been described in detail elsewhere.<sup>21</sup>

The TGM beamline at the LNLS facility was used as a photon source. Attention is given to minimize the contamination from higher-order harmonics of the synchrotron beamline. A neon-gas filter was used resulting in a high-spectral purity radiation (around 1 ppm) up to the absorption edge of Ne (21.6 eV).<sup>16</sup> Therefore, in the present work, the measurements were limited in the 11.0–21.5 eV range. The absolute energy scale was calibrated observing the energy cutoff at this absorption edge and an uncertainty of  $\Delta E = 0.1$  eV was estimated. The energy resolution was evaluated to be approximately 50 meV at this edge.

In the double-ion chamber technique, the photoabsorption cross section is given by<sup>15</sup>

$$\sigma_a(E) = \frac{1}{nl} \ln \left( \frac{i_1}{i_2} \right), \quad (1)$$

where  $E$  is the photon energy,  $i_1$  and  $i_2$  are the ion currents measured by two ion-collectors of same length ( $l$ ), and  $n$  is the molecular density. The absorption spectrum was obtained in the 11.0–21.5 eV range with steps of 0.01 eV. The measurements were performed several times with an agreement around 1% between individual scans.

The ionization efficiency  $\eta(E)$ , defined as the ratio between the photoionization cross section ( $\sigma_i$ ) and  $\sigma_a$ , is given by

$$\eta(E) = \frac{\sigma_i}{\sigma_a} = \frac{i_1^2}{e(i_1 - i_2)I_0(E)}, \quad (2)$$

where  $e$  is the electron charge and  $I_0(E)$  is the intensity of the photon beam. The  $I_0$  was determined from the measurement of  $i_1$  and  $i_2$  for the standard gases xenon and argon assuming that their ionization efficiencies  $\eta(E)$  are equal to unity.<sup>22</sup> The measurements were performed in the 13.2–21.5 eV range due to the occurrence of strong autoionizing structures in xenon below 13.2 eV.<sup>23</sup>

The neutral-decay cross sections,  $\sigma_n(E)$ , that include all non-radiative decay processes, were obtained directly by the measured photoabsorption cross sections and the ionization quantum yields according to  $\sigma_n(E) = [1 - \eta(E)]\sigma_a(E)$ .

For both  $\eta$  and  $\sigma_a$  measurements, the ion currents were simultaneously recorded by two independent picoammeters (Keithley mod. 6514) and a bias of 25 V was applied in a repeller plate parallel to the ion collectors to optimize the ion detection. The gas pressure inside the ion chamber, kept at 10–100 mTorr range, was measured by a MKS-Baratron manometer (mod. 624B). An overall experimental uncertainty of 4% in the  $\sigma_a$  is estimated and it is attributed mainly to the picoammeters and the capacitance manometer readings. The estimated uncertainties on the ionization yields are about 10% mainly attributed to the  $I_0$  determination. Therefore, an overall uncertainty in the  $\sigma_i$  and  $\sigma_n$  is estimated to be 11%.

## III. THEORY

The details of the theoretical procedure have already been given elsewhere.<sup>24</sup> Therefore, here we present a brief overview of the method. The total photoionization cross

sections rotationally unresolved in a fixed-nuclei frame are

$$\sigma^{L,V}(E) = \frac{4\pi E}{3c} \left| \langle \Psi_i | \mu^{L,V} | \Psi_f \rangle \right|^2, \quad (3)$$

where the superscripts  $L$  and  $V$  are related to the dipole moment operator  $\mu$  expressed in the length ( $L$ ) or velocity ( $V$ ) form;<sup>24</sup>  $|\Psi_i\rangle$  is the electronic ground state of the neutral molecule with  $N$  electrons, and  $|\Psi_f\rangle$  is the single configuration electronic final state composed of the  $(N - 1)$ -electron molecular ionic core orbitals plus the photoelectron continuum orbital.  $|\Psi_f\rangle$  is constrained to have the same symmetry of the initial ground state and a frozen-core approximation is assumed, so the  $N - 1$  ionic core spin-orbitals of  $|\Psi_f\rangle$  are identical to those of the initial state.

Since molecular photoionization can be described as an electron-molecule half-collision, the photoelectron continuum orbital is the solution of one-electron Schrödinger equation

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{N-1}(\vec{r}; \vec{R}) - \frac{k^2}{2} \right] \phi_{\vec{k}}(\vec{r}; \vec{R}) = 0, \quad (4)$$

where  $-\frac{1}{2}\nabla^2$  is the one-electron kinetic energy operator of the photoelectron,  $V_{N-1}(\vec{r}; \vec{R})$  is the interaction potential between the molecular ion and the ejected (continuum) electron,  $\frac{k^2}{2}$  is the energy of the continuum electron, and  $\phi_{\vec{k}}(\vec{r}; \vec{R})$  is the photoelectron orbital which satisfies appropriate boundary conditions. In Eq. (4),  $V_{N-1}(\vec{r}; \vec{R})$  and  $\phi_{\vec{k}}(\vec{r}; \vec{R})$  depend explicitly on the ejected electron position vector  $\vec{r}$  and parametrically on the nuclei position vector  $\vec{R}$ , constrained in the molecular equilibrium geometry.

The interaction potential  $V_{N-1}(\vec{r}; \vec{R})$  was calculated, at the SE level of approximation, from the molecular ion wave function.<sup>18</sup> Eq. (4) is rewritten to integral form, the Lippmann-Schwinger equation, which is then solved by ISVM using the Schwinger variational principle.<sup>18,24</sup>

The electronic ground state configuration ( $^1A_1$ ) for formaldehyde is given by

$$(1a_1)^2(2a_1)^2(3a_1)^2(4a_1)^2(1b_2)^2(5a_1)^2(1b_1)^2(2b_2)^2$$

and was obtained in Hartree-Fock level using standard Cartesian Gaussian basis DZP from Dunning and Hay.<sup>25</sup> The point group  $C_{2v}$  was used in our calculations. In addition, the basis sets were augmented with three uncontracted  $s$  functions (0.0473; 0.0125; 0.0045), four  $p$  uncontracted functions (0.0825; 0.0365; 0.012; 0.0035), and two  $d$  primitive functions (0.15; 0.0375) on the carbon nuclei; three  $s$  functions (0.05; 0.02; 0.005), one  $p$  function (0.04), and two  $d$  functions (1.70; 0.34) on the oxygen nuclei; one contracted  $p$  function from four primitives (26.790 0, 0.018 254 0; 5.956 00, 0.116 461 0; 1.707 00, 0.390 178 0; 0.531 40, 0.637 102 0) and three uncontracted  $p$  functions (0.30; 0.12; 0.04) on the hydrogen nuclei. This basis set gives a SCF energy of  $-113.902\,818$  a.u., and the equilibrium geometry parameters are  $R(\text{C}=\text{O}) = 2.2666$  a.u.,  $R(\text{C}-\text{H}) = 2.0825$  a.u., and  $\theta(\text{H}-\text{C}-\text{O}) = 119.45^\circ$ .

To solve the photoelectron continuum orbitals, we have used different Gaussian basis set depending on the electron outgoing energy from the starting point of the iterative method. Single center partial-wave expansions on the center of mass were used to expand the orbitals ( $l_{\max} = 30$ ) and all the matrix elements ( $l_{\max} = 12$ ). As a check for convergence, we

have increased  $l_{\max}$  in the matrix expansions and observed no significant changes in the calculated cross sections.

In the calculation of the photoionization cross sections, we have considered contributions from the four outermost orbitals. Each ionization channel is calculated separately and the partial cross sections are summed. The dipole-allowed contributions, along the polarization direction  $x$ ,  $y$ , and  $z$ , respectively, are  $(2b_2 \rightarrow ka_2, ka_1, kb_2)$ ,  $(1b_1 \rightarrow ka_1, ka_2, kb_1)$ ,  $(5a_1 \rightarrow kb_1, kb_2, ka_1)$ , and  $(1b_2 \rightarrow ka_2, ka_1, kb_2)$ . The experimental ionization potentials considered in our calculation of the photoelectron wave function for ionization from the  $2b_2$ ,  $1b_1$ ,  $5a_1$ , and  $1b_2$  molecular orbitals were 10.9, 14.4, 16.1, and 17.0 eV, respectively.<sup>26</sup>

## IV. RESULTS AND DISCUSSION

In Fig. 1 we present our experimental results for the photoabsorption cross sections ( $\sigma_a$ ) and the ionization quantum yields ( $\eta$ ) at photon energies from 11.0 to 21.5 eV. Numerical values for some selected photon energies are listed in the [supplementary material](#). In Fig. 1(a) we compare our results for  $\sigma_a$  with the lower-resolution (1 eV FWHM) data of Cooper *et al.*,<sup>4</sup> who reported uncertainty of 5%. A good agreement can be observed for both absolute values and band positions, except between 12.0 and 14.5 eV. However, the shape and position

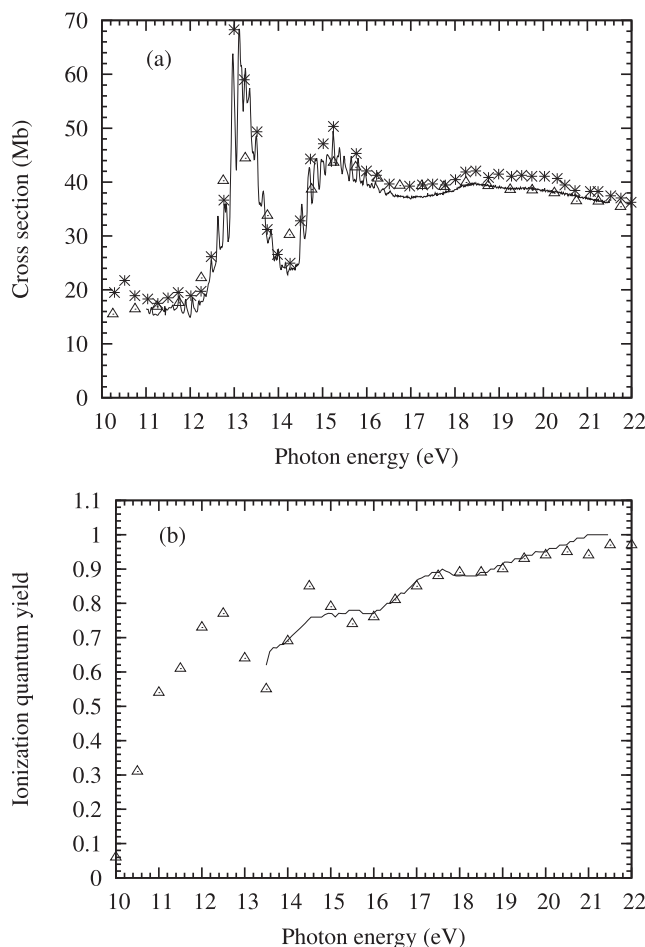


FIG. 1. (a) Photoabsorption cross sections and (b) ionization quantum yields for formaldehyde. Full line, present experimental results (0.05 eV FWHM);  $\triangle$ —low-resolution (1 eV FWHM) experimental data of Cooper *et al.*;<sup>4</sup>  $*$ —high-resolution (0.05 eV FWHM) experimental data of Cooper *et al.*<sup>4</sup>

observed in our spectrum for this band are in quite good agreement with those reported by Weiss *et al.*<sup>12</sup> (not shown in the figure). The maximum value of the band occurs at 13.11 eV, in excellent agreement with the value of 13.13 eV reported by these authors. Furthermore, our data have a good agreement with the absolute values of the high-resolution spectrum reported in Fig. 1 of the work of Cooper *et al.* obtained with a similar energy resolution of our results (0.05 eV FWHM). However, these data are presented only in a very compact graphical form that makes difficult a reasonable extraction of the numerical values. Therefore, only some digitalized points of the high-resolution spectrum of Cooper *et al.* were included for comparison in the present work.

The two bands observed in the photoabsorption spectrum centered at about 13 and 15 eV show a rich structure corresponding to the superexcited states mainly composed of Rydberg series converging to the third and fourth ionization potentials ( $^2A_1$  and  $^2B_2$  ionic states limits), as stated by Mentall *et al.*<sup>7</sup> and Weiss *et al.*<sup>12</sup> Between 11.2 and 12.4 eV, the observed structures could probably be attributed to the autoionized  $^1A_1$  valence state.<sup>7</sup> No attempt was made in the present work to identify the structures observed.

The accuracy of the absolute cross sections values was checked by applying the sum rule  $S(-2)$  to the dipole oscillator strengths ( $df/dE = 9.112 \times 10^{-3} \sigma_a$ ) in order to obtain the static dipole polarizability<sup>22</sup> which can be compared with values obtained using different experimental techniques. The oscillator strengths distributions are shown in the [supplementary material](#) and numerical integration over the entire energy range gives a value of  $(17.0 \pm 0.7)$  a.u. for the static dipole polarizability of formaldehyde, in quite good agreement with the experimental value of 16.55 a.u.<sup>27</sup>

In Fig. 1(b) our values of  $\eta$  measured in the (13.5–21.5) eV range are compared with the results reported by Cooper *et al.*<sup>4</sup> Above 15 eV a very good agreement is observed between the present results and those of Cooper *et al.* This fact is particularly noticeable if one considers that our data are directly obtained in the absolute scale according to Eq. (2), whereas the previous data reported by Cooper *et al.* were made absolute by assuming that  $\eta = 1$  above 22.5 eV. Furthermore, the data of Cooper *et al.* are reported with an energy resolution of 1 eV and this is probably the reason why they observed a significant ion yield below the first ionization threshold (10.9 eV).

Near to the first IP, the quantum yields are significantly smaller than unity, and in general, rise with increasing photon energy. The appearance of the steep increase in the  $\eta$  spectrum of formaldehyde can be associated with the bands located at around 11.0, 14.5, and 16.5 eV in the photoelectron spectrum (PES) reported by Holland,<sup>28</sup> corresponding to the ionic states  $^2B_2$ ,  $^2B_1$ , and  $^2A_1$ , respectively. The presence of steep increases in the quantum yields directly associated with the PES bands indicates that the direct ionization process contributes dominantly to the ion yield in this energy range. Moreover, the enhancement of the relative photoionization efficiency curve reported by Praet and Delwiche<sup>29</sup> between 12.5 and 13 eV, with no correspondence in the PES, is due to the autoionization of the excited Rydberg states in this energy range.<sup>7</sup>

In Fig. 2 we present our results for  $\eta$ ,  $\sigma_a$ ,  $\sigma_i$ , and  $\sigma_n$ . In addition to the direct ionization,  $\sigma_i$  also accounts for contributions from the autoionization processes. As discussed before, the fine structures observed in the  $\sigma_a$  and  $\sigma_i$  spectra can be correlated with the positions of the Rydberg levels converging to the ionic ground states,<sup>7,30</sup> and are not seen at higher energies, where direct ionization becomes the dominant process. The occurrence of superexcited states in the photoabsorption process can lead to the competition between autoionization and neutral-decay channels.<sup>22</sup> The latter channels include the cases where the exceeded energy can be dissipated by fluorescence, through vibrational-rotational degrees of freedom, or by dissociation into neutral fragments. For small molecules, the probabilities of decay by fluorescence and vibrational-rotational dissipation processes are both expected to be small in the low-energy range. For instance, near to 10 eV, Suto *et al.*<sup>8</sup> reported a value around 0.3 Mb for the VUV-fluorescence cross section. Thus, for formaldehyde it is expected that near this energy the neutral-decay channels be dominated by dissociation into neutral fragments. As observed in Fig. 2, the competition between ionic and non-ionic decay channels becomes less important for increasing energies.

In the present work, the branching ratios of the ionic fragments resulting from the dissociation of ionic formaldehyde were determined by using the PEPICO TOF-MS technique in the (11.0–20.0) eV range. This methodology was successfully applied by our group resulting in reliable results for the ionic branching ratios for the formamide<sup>31</sup> and formic acid<sup>32</sup> and was extended here for the study of the formaldehyde. Previous investigations on the ionic dissociation of formaldehyde in the VUV range include the works of Bombach *et al.*,<sup>33</sup> Guyon *et al.*,<sup>30</sup> and Cooper *et al.*<sup>4</sup> Our results show the presence of the cations  $H_2CO^+$ ,  $HCO^+$ ,  $CO^+$ , and  $H_2^+$ , in agreement with those of Bombach *et al.* Furthermore, we have observed the presence of the ion  $H^+$  at energies above 18.5 eV, out of the energy region studied by Bombach *et al.* Our results are also in agreement with those of Guyon *et al.*, but some differences with the results of Cooper *et al.* are observed. This latter work also reported the presence of the  $O^+$ ,  $CH_2^+$ , and  $C^+$  ions.

In Fig. 3 we show our results for the branching ratios in comparison with those of Cooper *et al.*<sup>4</sup> A Table with these data is also presented in the [supplementary material](#). The observed

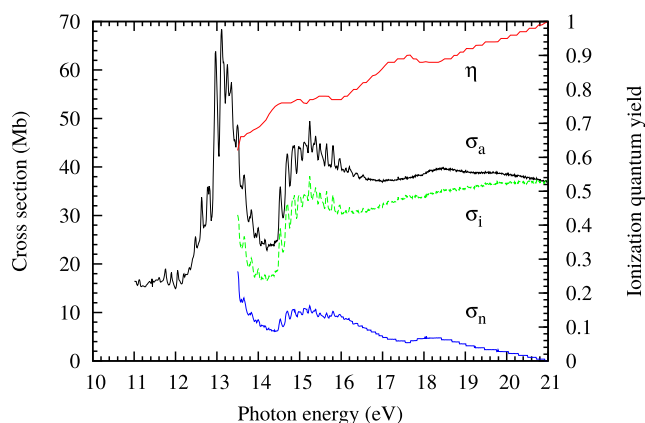


FIG. 2. Present ionization quantum yields ( $\eta$ , red) and photoabsorption ( $\sigma_a$ , black) and photoionization ( $\sigma_i$ , green) and neutral-decay ( $\sigma_n$ , blue) cross sections.

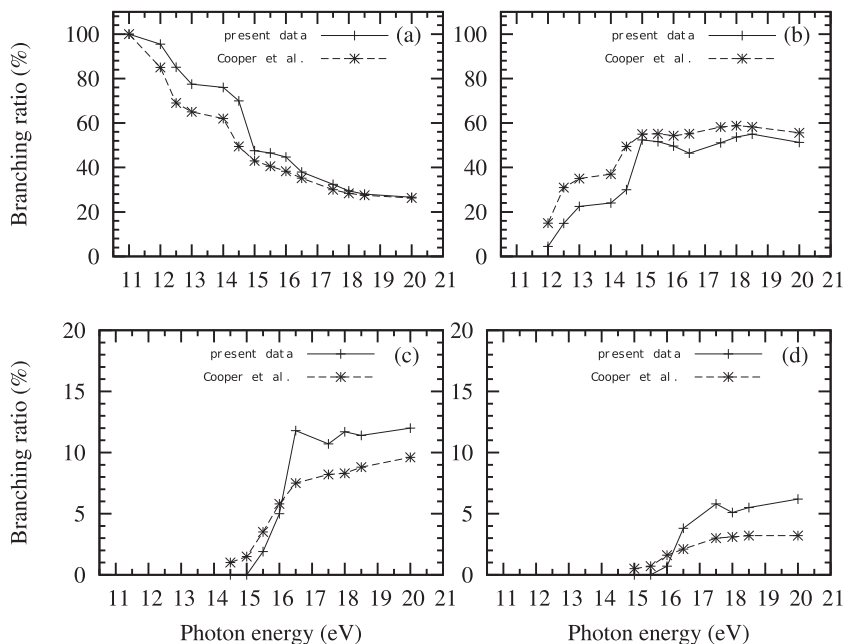


FIG. 3. Present branching ratios for the observed ionic fragments in % relative to  $\text{H}_2\text{CO}$  compared with the results of Cooper *et al.*<sup>4</sup> (a)  $\text{H}_2\text{CO}^+$ ; (b)  $\text{HCO}^+$ ; (c)  $\text{CO}^+$ ; (d)  $\text{H}_2^+$ .

discrepancies can be attributed to the different resolutions in the photon energy between their data and ours. For instance, at 14.5 and 15.0 eV, we did not observe the presence of the cation  $\text{CO}^+$ . The appearance potential of  $\text{CO}^+$  reported by Guyon *et al.*<sup>30</sup> (not shown in Fig. 3) is 14.10 eV but the ion yield at energies below 15 eV is very low, as stated by these authors, and probably below the detection limit of our spectrometer. However, their results are also inconsistent with those reported by Cooper *et al.*, whose branching ratio values are higher than the corresponding values of Guyon *et al.* Again, this is probably due to the low-resolution of the data of Cooper *et al.*

The absolute partial ionization cross sections (PICSs) for each fragment were obtained by the product of  $\sigma_i$  with the respective branching ratios. The results are shown in Fig. 4 and in the [supplementary material](#), in tabular form.

Previous PEPICO measurements reported by Bombach *et al.*<sup>33</sup> show that the direct ionization process leading to the

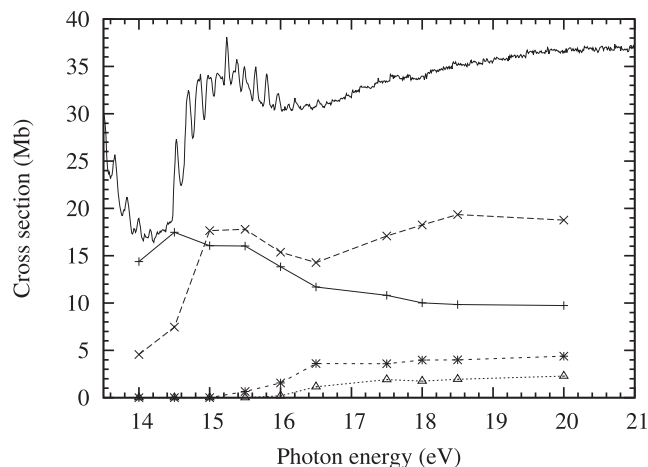


FIG. 4. Present partial photoionization cross sections; +— $\text{H}_2\text{CO}^+$ , ×— $\text{HCO}^+$ , \*— $\text{CO}^+$ , Δ— $\text{H}_2^+$ ; full curve, present total photoionization cross section.

$^2\text{B}_2(2b_2^{-1})$  state accounts almost exclusively for the production of the  $\text{H}_2\text{CO}^+$  ion. In Fig. 5 we compare our measured PICS for this ion with the present dipole-length theoretical curve for  $2b_2^{-1}$  state and with the previous data of Cooper *et al.*<sup>4</sup> Additionally, the contributions of each partial channel to this state ( $2b_2 \rightarrow ka_2, ka_1, kb_2$ ) are also shown. There is a very good agreement between the two experimental data sets for energies above 16 eV. For lower energies, the agreement is only qualitative: both experiments show two narrow structures located at around 13 and 14.5 eV. Our theoretical curve shows only one broad maximum centered around 18 eV, mainly due to a resonance in the ( $2b_2 \rightarrow kb_2$ ) partial channel. In a calculation based on the Stieltjes-Tchebychev method, Langhoff *et al.*<sup>14</sup> also report a similar resonance-like feature (not shown), located around 14 eV, in better agreement with the experimental data. The discrepancies between the theoretical results are

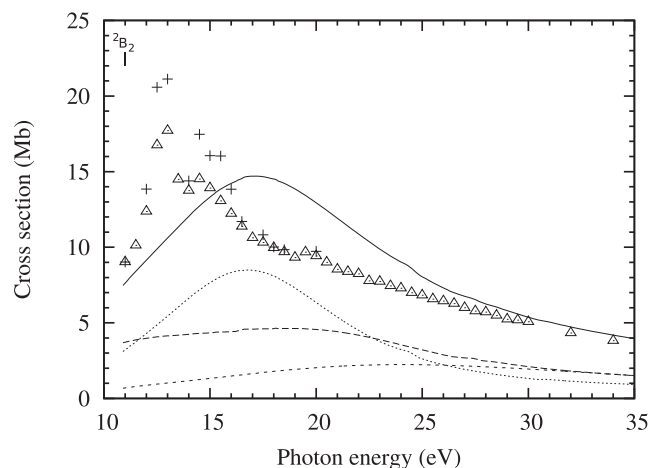


FIG. 5. Partial ionization cross sections (PICS) for the  $\text{H}_2\text{CO}^+$  ion. +—present experimental results; Δ—experimental data of Cooper *et al.*<sup>4</sup> full curve, present theoretical results in the dipole-length form for the  $^2\text{B}_2(2b_2^{-1})$  state. The contribution of each partial channel to the  $^2\text{B}_2$  state is also shown: short-dashed curve,  $2b_2 \rightarrow ka_2$ ; dashed curve,  $2b_2 \rightarrow ka_1$ ; dotted curve,  $2b_2 \rightarrow kb_2$ .



probably due to the lack of correlation-polarization effects in our calculation performed at the exact SE level. The inclusion of the polarization effect in the molecular electronic density is expected to improve the description of the direct ionization in the low-energy region of the spectrum moving the resonances to lower energies and will be subject of future works of our group. However, the comparison between calculated results at the exact SE level with the experimental data would provide information on the role played by several important physical effects, e.g., correlation-polarization effects, multichannel coupling, etc., not included in the calculations.

For the higher energy ionic states, the work of Bombach *et al.*<sup>33</sup> accounts for contributions from the  $\text{HCO}^+$ ,  $\text{CO}^+$ , and  $\text{H}_2^+$  ions. In Fig. 6 we compare our experimental summed cross sections for these ions with the dipole-length theoretical results obtained by summing over the  ${}^2\text{B}_1$  ( $1b_1^{-1}$ ),  ${}^2\text{A}_1$  ( $5a_1^{-1}$ ), and  ${}^2\text{B}_2$  ( $1b_2^{-1}$ ) states. For the sake of completeness, the partial-channel contributions from each individual state are shown in the [supplementary material](#) for both dipole-length and dipole-velocity form. Again, a reasonable agreement can be observed. The small bump observed around 28 eV is due to the contribution from the  $5a_1^{-1}$  state, and it is shifted to higher energy when compared with the maximum reported by Langhoff *et al.*,<sup>14</sup> centered around 22 eV. As discussed above, the reason for the difference could be attributed to the lack of polarization effect in our calculations.

In Fig. 7 we show our total summed ( $2b_2^{-1} + 1b_1^{-1} + 5a_1^{-1} + 1b_2^{-1}$ ) photoionization cross sections in the dipole-length form in the 10.9–35 eV range where the cross section from each individual state can be observed. The contributions from each individual state to the summed dipole-velocity photoionization cross sections are quite similar and are shown in the [supplementary material](#). In Fig. 8 our theoretical summed results for both dipole-length and dipole-velocity are compared with our experimental  $\sigma_i$  results and with the measured data of Cooper *et al.*<sup>4</sup> The previous calculations reported by Langhoff *et al.*<sup>14</sup> are also included for comparison. The values of the dipole-velocity cross sections are systematically lower than

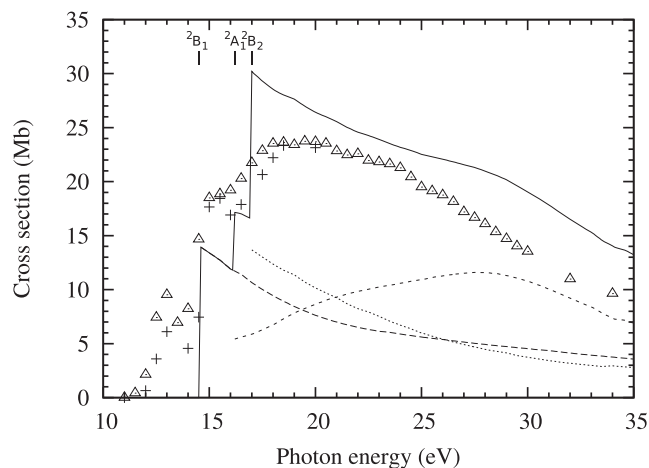


FIG. 6. Summed experimental data for the ions  $\text{HCO}^+$ ,  $\text{CO}^+$ , and  $\text{H}_2^+$ . —+— present experimental results;  $\Delta$ —experimental data of Cooper *et al.*;<sup>4</sup> dashed curve, theoretical dipole-length results for the  ${}^2\text{B}_1$  ( $1b_1^{-1}$ ) state; short-dashed curve,  ${}^2\text{A}_1$  ( $5a_1^{-1}$ ) state; dotted curve,  ${}^2\text{B}_2$  ( $1b_2^{-1}$ ) state; full curve, summed cross sections ( $1b_1^{-1} + 5a_1^{-1} + 1b_2^{-1}$ ).

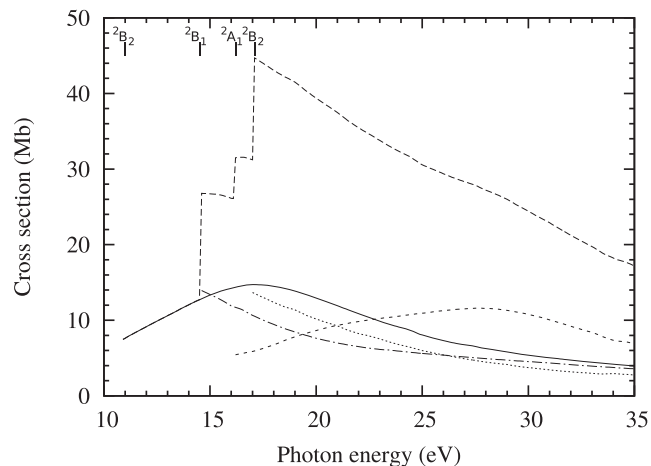


FIG. 7. Present theoretical photoionization cross sections for formaldehyde in the dipole-length form. Full curve,  ${}^2\text{B}_2$  ( $2b_2^{-1}$ ) state; dot-dashed curve,  ${}^2\text{B}_1$  ( $1b_1^{-1}$ ) state; short-dashed curve,  ${}^2\text{A}_1$  ( $5a_1^{-1}$ ) state; dotted curve,  ${}^2\text{B}_2$  ( $1b_2^{-1}$ ) state; dashed curve, summed cross sections ( $2b_2^{-1} + 1b_1^{-1} + 5a_1^{-1} + 1b_2^{-1}$ ).

the dipole-length results and the differences are known to be generally due to the neglect of electronic correlation in the target wave function.<sup>18</sup> It is expected that both dipole-length and dipole-velocity will approximate the experimental cross sections if electronic correlation in the target wave function is accounted for, particularly in the description of the more inner orbitals. The present dipole-velocity cross sections are in better agreement with the results of Langhoff *et al.* at energies above 25 eV. However, above 20 eV a better agreement is observed between our dipole-length calculations and experimental results. At the low-energy region of the spectrum, the structures observed, attributed to the autoionized superexcited states, are not reproduced by the calculations since autoionization effects are not included in our theoretical approach. The description of the autoionized states is a very hard task and is not possible with the present methodology. Due to the lack of these effects in the calculations, it is expected that near the ionization thresholds, where the contribution of autoionization is much more significant, the theoretical results underestimate

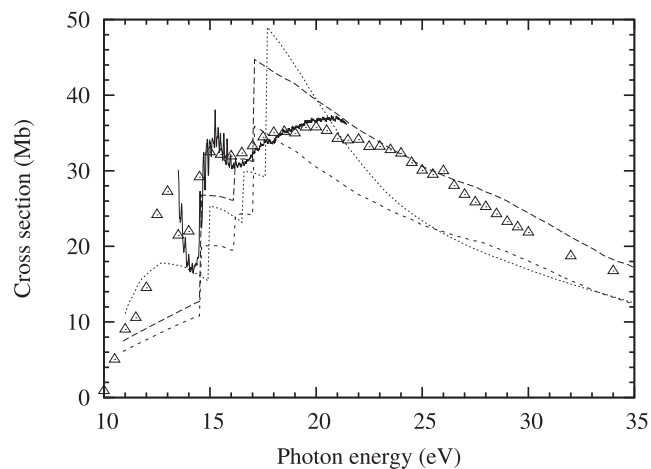


FIG. 8. Summed ( $2b_2^{-1} + 1b_1^{-1} + 5a_1^{-1} + 1b_2^{-1}$ ) photoionization cross sections for formaldehyde. Dashed curve, present dipole-length cross sections; short-dashed curve, present dipole-velocity cross sections; dotted curve, theoretical results of Langhoff *et al.*;<sup>14</sup>  $\Delta$ —experimental data of Cooper *et al.*;<sup>4</sup> full curve, present experimental data.

the experimental cross sections, as observed. In this sense, the comparison of the present calculations with the experimental results would provide information on the role played by the autoionization processes to the overall molecular ionization.

## V. CONCLUDING REMARKS

This work reports a joint theoretical-experimental investigation on the interaction of vacuum-ultraviolet photons with formaldehyde in gas phase. Experimentally, the double-ion chamber technique was used to obtain reliable absolute photoabsorption cross sections and ionization quantum yields in the 11.0–21.5 eV range. From these data, photoionization and neutral-decay cross sections in absolute scale were derived. The dissociative ionization was also investigated through PEPICO technique in the same energy range and the partial ionization cross sections were obtained for the observed ionic fragments. A generally good agreement is observed between our measured data and previous experimental results available in the literature. Theoretically, we report calculated results of photoionization cross sections for ionization out of the four outermost valence orbitals of formaldehyde for photon energies ranging from near threshold to 35 eV. The ISVM at the exact SE level was applied to solve the Lippmann-Schwinger equation to obtain the continuum photoelectron orbitals. In general, our theoretical results show a fair qualitative agreement with the experimental data and with previous theoretical results. Above 20 eV, a better quantitative agreement between experimental data and the theoretical dipole-length cross sections is observed rather than dipole-velocity approximation. The results obtained in the present work could be particularly useful to modeling atmospheric or interstellar/circumstellar environments where the interaction of photons with this molecule plays an important role in the energy balance of the medium.

## SUPPLEMENTARY MATERIAL

See [supplementary material](#) for auxiliary tables containing numerical values of the experimental data for some selected photon energies and graphs showing the complete theoretical photoionization cross sections results in both dipole-length and dipole-velocity form.

## ACKNOWLEDGMENTS

This work has been supported by the Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS) under Proposal Nos. D05A-TGM 11745 and D05A-TGM 15248. The authors acknowledge the assistance from LNLS staff and the financial supports from the Brazilian agencies CAPES, CNPq,

FAPESP, and FAPESB. M.G.P.H. acknowledges FAPESP for the financial support under the Grant No. 2015/08258-2.

- <sup>1</sup>L. E. Snyder, D. Buhl, B. Zuckerman, and P. Palmer, *Phys. Rev. Lett.* **22**, 679 (1969).
- <sup>2</sup>E. P. Gentieu and J. E. Mentall, *Science* **169**, 681 (1970).
- <sup>3</sup>C. A. Smith, F. D. Pope, B. Cronin, C. B. Parkes, and A. J. Orr-Ewing, *J. Phys. Chem. A* **110**, 11645 (2006).
- <sup>4</sup>G. Cooper, J. E. Anderson, and C. E. Brion, *Chem. Phys.* **209**, 61 (1996).
- <sup>5</sup>J. R. Vacher, F. Jorand, N. Blin-Simiani, and S. Pasquiers, *Chem. Phys. Lett.* **476**, 178 (2009).
- <sup>6</sup>G. Fleming, M. M. Anderson, A. J. Harrison, and L. W. Pickett, *J. Chem. Phys.* **30**, 351 (1959).
- <sup>7</sup>J. E. Mentall, E. P. Gentieu, M. Krauss, and D. Neumann, *J. Chem. Phys.* **55**, 5471 (1971).
- <sup>8</sup>M. Suto, X. Wang, and L. C. Lee, *J. Chem. Phys.* **85**, 4228 (1986).
- <sup>9</sup>C. A. Cantrell, J. A. Davidson, A. H. McDaniel, R. E. Shetter, and J. G. Calvert, *J. Phys. Chem.* **94**, 3902 (1990).
- <sup>10</sup>J. D. Rogers, *J. Phys. Chem.* **94**, 4011 (1990).
- <sup>11</sup>C. T. Ernest, D. Bauer, and A. J. Hynes, *J. Phys. Chem. A* **116**, 5910 (2012).
- <sup>12</sup>M. J. Weiss, C. E. Kuyatt, and S. Mieczek, *J. Chem. Phys.* **54**, 4147 (1971).
- <sup>13</sup>P. W. Langhoff, S. R. Langhoff, and C. T. Corcoran, *J. Chem. Phys.* **67**, 1722 (1977).
- <sup>14</sup>P. W. Langhoff, A. E. Orel, T. N. Rescigno, and B. V. McKoy, *J. Chem. Phys.* **69**, 4689 (1978).
- <sup>15</sup>J. A. R. Samson and L. Yin, *J. Opt. Soc. Am. B* **6**(12), 2326 (1989).
- <sup>16</sup>R. L. Cavasso-Filho, M. G. P. Homem, P. T. Fonseca, and A. Naves de Brito, *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 115104 (2007).
- <sup>17</sup>See [www.lnls.br](http://www.lnls.br) for detailed information about the Brazilian Synchrotron Light Source Facility.
- <sup>18</sup>L. E. Machado, M.-T. Lee, and L. M. Brescansin, *J. Chem. Phys.* **110**(15), 7228 (1999).
- <sup>19</sup>M. G. P. Homem, P. Iza, L. S. Farenzena, R. L. Cavasso-Filho, M. T. Lee, and I. Iga, *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* **42**, 235204 (2009).
- <sup>20</sup>M. G. P. Homem, A. López-Castillo, M. Barbatti, L. F. S. Rosa, P. Iza, R. L. Cavasso-Filho, L. S. Farenzena, M. T. Lee, and I. Iga, *J. Chem. Phys.* **137**, 184305 (2012).
- <sup>21</sup>F. Burmeister, L. H. Coutinho, R. R.T. Marinho, M. G. P. Homem, M. A. A. Morais, A. Mocellin, O. Björneholm, S. L. Sorensen, P. T. Fonseca, A. Lindgren, and A. Naves de Brito, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **180**, 6 (2010).
- <sup>22</sup>Y. Hatano, *Phys. Rep.* **313**, 109 (1999).
- <sup>23</sup>R. E. Huffman, Y. Tanaka, and J. C. Larrabee, *J. Chem. Phys.* **39**, 902 (1963).
- <sup>24</sup>R. R. Lucchese, G. Raseev, and V. McKoy, *Phys. Rev. A* **25**, 2572 (1982).
- <sup>25</sup>T. H. Dunning, Jr. and P. J. Hay, in *Methods of Electronic Structure Theory*, edited by H. F. Schaefer III (Plenum Press, N.Y., 1977), pp. 1–27.
- <sup>26</sup>K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki, and S. Iwata, *Handbook of Hel Photoelectron Spectra* (Halsted Press, New York, 1981).
- <sup>27</sup>J. Applequist, J. R. Carl, and K.-K. Fung, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 2952 (1972).
- <sup>28</sup>D. M. P. Holland, *Chem. Phys.* **133**, 453 (1989).
- <sup>29</sup>M. Praet and J. Delwiche, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **1**, 321 (1968).
- <sup>30</sup>P. M. Guyon, W. A. Chupka, and J. Berkowitz, *J. Chem. Phys.* **64**, 1419 (1976).
- <sup>31</sup>M. S. Arruda, A. Medina, J. N. Sousa, L. A. V. Mendes, R. R. T. Marinho, and F. V. Prudente, *J. Phys. Chem. A* **119**, 10300 (2015).
- <sup>32</sup>M. S. Arruda, A. Medina, J. N. Sousa, L. A. V. Mendes, R. R. T. Marinho, and F. V. Prudente, *J. Chem. Phys.* **144**, 141101 (2016).
- <sup>33</sup>R. Bombach, J. Dannacher, J. P. Stadelmann, and J. Vogt, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **40**, 275 (1981).

## Cross sections and asymmetry parameters for formic acid in the vacuum-ultraviolet energy range

H. K. Tanaka,<sup>1,2</sup> M. M. Fujimoto,<sup>3</sup> R. R. T. Marinho,<sup>4</sup> F. V. Prudente,<sup>4</sup> and M. G. P. Homem<sup>5, a)</sup>

<sup>1)</sup>*Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, 40.210-340, Salvador, BA, Brazil.*

<sup>2)</sup>*Instituto Federal da Bahia, 45.810-000, Porto Seguro, BA, Brazil.*

<sup>3)</sup>*Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná, 81.531-980, Curitiba, PR, Brazil*

<sup>4)</sup>*Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, 40.210-340, Salvador, BA, Brazil*

<sup>5)</sup>*Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, 13.565-905, São Carlos, SP, Brazil*

We present a theoretical-experimental investigations of the photoabsorption and the photoionization cross sections for the formic acid in vacuum-ultraviolet energy range. The experimental cross sections were obtained using a double-ion-chamber technique in the energy range near threshold to 21.4 eV. Theoretically, the Padé approximation technique along with the single center partial-wave expansion method were applied to solve the Lippmann-Schwinger equation to obtain the photoionization cross sections and the photoelectron angular distributions for ionization out of the six outermost valence orbitals (10a', 2a'', 9a', 1a'', 8', and 7a') of formic acid for photon energies ranging from near threshold to 35 eV. Our results were obtained in the static-exchange-polarization level of approximation. The disagreement observed between our theoretical cross sections and the experimental data is mainly attributed to autoionization, which is not accounted for in our calculations. Comparisons are made with experimental data available in the literature.

---

<sup>a)</sup>Electronic mail: mghomem@ufscar.br

## I. INTRODUCTION

Formic acid (HCOOH) is the simplest organic carboxylic acid and it is an intrinsically important molecule that can be thought of as being the general prototype of organic acids. In addition, it is an important substance in the production of other organic chemicals like aldehydes, ketones, amides, and esters. This molecule may play an important role in the prebiotic chemistry of the Earth and in the interstellar medium. For instance, young massive star-forming regions are known to produce hot molecular gas cores and formic acid is a typical molecule found in these regions<sup>1</sup>. The detection of this molecule in dark clouds and low-mass protostar regions were also previously reported<sup>2,3</sup>.

Within these context, the role of the photoabsorption and the resulting decay processes of the formic acid can be important to shed light on the underlying physics in such environments. However, few experimental studies can be found in the literature concerning to photoabsorption and photoionization processes of the formic acid in the ultraviolet or in the vacuum-ultraviolet (VUV) energy region. For instance, below to the first ionization potential (IP) the fluorescence spectrum from the dissociative excitation was investigated by Suto *et al.*<sup>4</sup> in the energy range from 4.9 to 11.7 eV. The dissociative excitation of this molecule was also investigated by Tabayashi *et al.*<sup>5</sup> in the energy range from 8 to 11.7 eV. Later, a detailed investigation of the He I photoelectron spectrum were reported by Schwell *et al.*<sup>6</sup> and Leach *et al.*<sup>7</sup>. The same research group also reported a high-resolution photoabsorption spectrum from 6 to 22 eV range<sup>8</sup>, and the fragmentation, fluorescence, and ionization of the formic acid were latter investigated by Schwell *et al.*<sup>9</sup> in the same energy range. On the theoretical side the number of works is also quite limited. The theoretical investigation on the ionic states observed in the photoelectron spectrum of formic acid was presented by Takeshita<sup>10</sup> and the VUV absorption spectrum in the gas phase was reported by Osted *et al.*<sup>11</sup>.

In the present work, experimental photoabsorption, photoionization and neutral decay cross sections are reported from 12.0 to 21.4 eV. The measurements were performed using the double-ion chamber technique<sup>12</sup>. This method enabled us to obtain these quantities directly and in absolute scale above the first IP. In addition to the experimental work, we present a theoretical investigation on the ionization of acid formic. Theoretical photoionization cross sections and the asymmetry parameters were calculated in the energy range from the first

IP to 35 eV for the ionization out of the six outermost molecular valence orbitals, i.e. 10a', 2a'', 9a', 1a'', 8', and 7a'. The present calculations were performed using the Padé approximation technique along with the single center partial-wave expansion method to solve the scattering equations at the static-exchange-polarization (SEP) level of approximation<sup>13,14</sup>. To our knowledge, this is the first theoretical investigation concerning to determination of the asymmetry parameters of the formic acid in the VUV energy range.

This work is organized as follows: in Sec. II, the experimental procedure is briefly presented and the details of the calculations are given in Sec. III. In Sec. IV, the calculated and measured data are reported and compared to other experimental and theoretical results available in the literature. Some concluding remarks are presented in Sec. V.

## II. EXPERIMENTAL

The experiments were performed at the TGM beamline at the LNL facility<sup>15</sup> using a double-ion-chamber spectrometer. Details of experimental setup and procedure have been presented in our previous works<sup>16-18</sup> and will only be briefly described here. The photoabsorption cross section ( $\sigma_a$ ) and the ionization efficiency ( $\eta$ ) curves in function of photon energy ( $E$ ) is given, respectively, by<sup>12</sup>:

$$\sigma_a(E) = \frac{1}{nl} \ln \left( \frac{i_1}{i_2} \right) \quad (1)$$

and

$$\eta(E) = \frac{i_1^2}{eI_0(i_1 - i_2)}, \quad (2)$$

where  $i_1$  and  $i_2$  are the ion currents measured using two ion-collectors of same length ( $l$ )<sup>16</sup>,  $e$  is the charge of electron,  $n$  is the molecular number density, and  $I_0(E)$  is the intensity of the photon beam. The  $I_0$  was determined from the measured  $i_1$  and  $i_2$  for Xe assuming that its  $\eta(E)$  is unity<sup>19</sup>. However, due the occurrence of strong autoionizing structures in Xe below 13.2 eV,  $I_0$  was determined only above this energy. A neon-gas harmonic filter was used resulting in a high-spectral purity radiation (around 1 ppm) up to the absorption edge of Ne (21.6 eV)<sup>20</sup>. Therefore, the absorption spectrum was obtained in the energy range from near ionization threshold to 21.4 eV range, whereas the  $\eta$  values were determined in the interval of 13.2 to 21.5 eV. For both  $\eta$  and  $\sigma_a$  measurements the ion currents were simultaneously

recorded by two independent picoammeters (Keithley mod. 6514) in steps of 0.01 eV. The sample pressure inside the ion chamber was kept in the 10–100 mTorr range measured by a MKS-Baratron manometer (mod. 624B). A bias of 25 V was applied in a repeller plate parallel to the ion collectors to optimize the signal detection. The absolute energy scale was calibrated with an uncertainty of  $\Delta E = 0.1$  eV observing the energy cutoff at Ne absorption edge and the energy resolution was estimated to be approximately 50 meV at this edge.

From the  $\sigma_a$  and  $\eta$  results the photoionization ( $\sigma_i$ ) and neutral-decay ( $\sigma_n$ ) cross sections, that includes all non-ionic processes, are directly obtained by:

$$\sigma_i(E) = \eta(E)\sigma_a(E), \quad (3)$$

and

$$\sigma_n(E) = [1 - \eta(E)]\sigma_a(E). \quad (4)$$

The formic acid was purchased from Sigma-Aldrich with a purity better than 99.5%. The gaseous sample was obtained from the saturated vapor above the liquid sample in a vial attached to the gas handling system. The atmospheric air or other volatile contaminations were eliminated by several freeze-pump-thaw cycles. The quality of the sample was checked during the measurements using a quadrupole mass analyzer attached to the experimental chamber and no contaminants or the presence of dimers were observed.

The standard deviations in the present photoabsorption cross sections were estimated in 6% and is attributed mainly to the picoammeter and the capacitance manometer readings. The standard deviations in the ionization efficiency data are about 12%, and 13.5% for the  $\sigma_i$  and  $\sigma_n$ .

### III. THEORY

The theoretical results were obtained using the computational package e-PolyScat-D developed by Lucchese and co-workers<sup>13,14</sup>. The photoelectron angular distribution cross sections averaged over molecular orientations is given by<sup>14,21</sup>:

$$\frac{d\sigma^{(L,V)}}{d\Omega_{\mathbf{k}}} = \frac{\sigma^{(L,V)}}{4\pi} [1 + \beta_{\mathbf{k}}^{(L,V)} P_2(\cos\theta)], \quad (5)$$

where  $\sigma^{L,V}$  is the total photoionization cross section, obtained in the length ( $L$ ) or velocity ( $V$ ) form of the dipole moment operator,  $\beta_{\mathbf{k}}$  is the asymmetry parameter, and  $\mathbf{k}$  is the momentum of the ejected electron. For nonlinear molecules  $\sigma^{L,V}$  is given in terms of a partial wave expansion by:

$$\sigma^{L,V}(E) = \frac{4\pi^2 E}{3c} \sum_{p\mu lhv} |I_{lhv}^{p\mu(L,V)}|^2, \quad (6)$$

where  $E$  is the photon energy,  $c$  is the speed of light, and  $I_{lhv}^{p\mu(L,V)}$  are the partial-wave components of the dynamical coefficients  $I_{\mathbf{k}}^{(L,V)}$  which can be written in the length ( $L$ ) or velocity ( $V$ ) form of the dipole moment operator, respectively, as:

$$I_{\mathbf{k}}^{(L)} = k^{1/2} \langle \psi_i | \mathbf{r} \cdot \hat{n} | \psi_{\mathbf{k}}^{(-)} \rangle, \quad (7)$$

and

$$I_{\mathbf{k}}^{(V)} = \frac{k^{1/2}}{E} \langle \psi_i | \nabla \cdot \hat{n} | \psi_{\mathbf{k}}^{(-)} \rangle, \quad (8)$$

where  $\hat{n}$  is the direction of polarization of the linearly polarized light. In Eq. 6, the index  $p$  corresponds to the irreducible representations (IR) of the symmetry group of the molecule and  $h$  distinguishes between different bases for the same IR corresponding to the same partial wave ( $l$ ). The index  $\mu$  labels components of vectors belonging to the same IR and  $v$  designates components of the dipole moment operator.

Additionally, the asymmetry parameter  $\beta$  is given in both  $L$  and  $V$  form by:

$$\begin{aligned} \beta_{\mathbf{k}}^{(L,V)} = & \frac{3}{5} \frac{1}{\sum_{p\mu lhv} |I_{lhv}^{p\mu(L,V)}|^2} \sum_{\substack{p\mu l v m m_v \\ p'\mu' l' h' v' m' m'_v}} (-1)^{m'-m_v} \left( I_{lhv}^{p\mu(L,V)} \right) \left( I_{l'h'v'}^{p'\mu'(L,V)} \right)^* \\ & \times (b_{lhm}^{p\mu}) \left( b_{l'h'm'}^{p'\mu'} \right)^* (b_{lhm}^{p_v\mu_v}) \left( b_{l'h'm'_v}^{p'_v\mu'_v} \right)^* [(2l+1)(2l'+1)]^{1/2} (11-m'_v m_v | 2M') \\ & \times (1100|20)(l'l00|20)(l'l-m'm|2-M'), \end{aligned} \quad (9)$$

where the  $(l'l'm'm|L'M')$  are the usual Clebsch-Gordan coefficients. In this equation,  $b_{lhv}^{p\mu}$  are the coefficients of the symmetry-adapted functions in terms of the usual spherical harmonics<sup>22</sup>.

In Eq. 7 and 9,  $\psi_i(\vec{r})$  is the ground state wave function of the neutral molecule with  $N$  electrons and  $\psi_f^{(-)}(\vec{r})$  are the single configuration final state (incoming-wave normalized)

composed by molecular ionic core ( $N - 1$ ) orbitals plus the photoelectron continuum orbital constrained to have the same symmetry of the initial ground state. For  $N - 1$  molecular orbitals of the ion in the final state was assumed frozen-core approximation and they are identical to those of the initial state.

The photoelectron continuum orbital is a solution of the one-electron Schrodinger equation:

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{(N-1)}(\vec{r}, R) - \frac{k^2}{2} \right] \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = 0, \quad (10)$$

where  $-\frac{1}{2}\nabla^2$  is the one-electron kinetic operator energy of photoelectron,  $V_{(N-1)}(\vec{r}, R)$  is the interaction potential between molecular ion and electron scattering,  $\frac{k^2}{2}$  is the energy of continuum electron. The scattering problem is solved by using a single center expansion method, where all three dimensional functions are expanded on a set of angular functions symmetry adapted, according to the irreducible representations of the molecular point group and the scattering equation is solved iteratively using the  $[N/N]$  Padé approximation according to the technique described by Natalense and Lucchese<sup>14</sup>.

#### IV. COMPUTATIONAL DETAILS

Our calculations were performed at static-exchange-polarization (SEP) level of approximation in the  $C_s$  point group. The static-exchange potential was derived exactly from a near-Hartree-Fock self-consistent-field (HF-SCF) target wave function, whereas the correlation-polarization potential was obtained in the framework of the free-electron-gas model, derived from a parameter-free local density<sup>23</sup>. The HF-SCF wave function for ground state formic acid was obtained using the cc-pTZV basis set from the GAUSSIAN 03 code. The calculations were carried out for the trans conformer using the ground state equilibrium geometry given in Ref. [25]. This conformer is lower in energy by 0.169 eV compared with the cis conformer and is 1000 times more abundant at room temperature<sup>24</sup>. The calculations results in a dipole moment of 1.61 D, in reasonable agreement with the experimental value of 1.41 D<sup>25</sup>. The SCF total energy obtained was -188.832694 a.u. The ground state electronic configuration in this HF-SCF approximation is given by:

$$(1a')^2(2a')^2(3a')^2(4a')^2(5a')^2(6a')^2(7a')^2(8a')^2(1a'')^2(9a')^2(2a'')^2(10a')^2.$$



In the resulting photoionization cross sections we have taken into account contributions of the six outermost orbitals. Each ionization channel dipole-allowed ( $a' \rightarrow ka', ka''$  and  $a'' \rightarrow ka', ka''$ ) is calculated separately and the partial cross sections are summed in both  $L$  and  $V$  form. The experimental ionization potential considered in calculation to generate photoelectron from corresponding  $10a', 2a'', 9a', 1a'', 8a',$  and  $7a'$  molecular orbitals are 11.33, 12.39, 14.81, 15.35, 16.97, and 17.28 eV, respectively<sup>6,8</sup>. The wave functions and interaction potentials, as well as the related matrices, were all single-center expanded about the center-of-mass of the molecule in terms of the symmetry-adapted functions<sup>22</sup>. Our partial wave expansion for the molecular orbitals and for the scattering wave functions included up to  $l = 20$ . These expansions give orbital normalization integrals better than 1.05 for all bound orbitals. These cut-off parameters were also used for the continuum orbitals. All the calculated cross sections were converged within  $N = 10$  iterations.

## V. RESULTS AND DISCUSSION

In Fig. 1 we present our results for  $\eta$ ,  $\sigma_a$ ,  $\sigma_i$ , and  $\sigma_n$ . Numerical values for some selected energies are listed in the supplementary material. The fine structures observed in the  $\sigma_a$  and  $\sigma_i$  spectra can be correlated with the positions of the Rydberg levels converging to the ionic ground states<sup>8,9</sup>. These structures are not seen at higher energies, where direct ionization becomes the dominant process. Therefore, in addition to the direct ionization,  $\sigma_i$  also accounts for contributions from the autoionization processes. It is well established that the occurrence of these superexcited states in the photoabsorption process can lead to the competition between autoionization and neutral-decay channels<sup>19</sup>. The latter channels include the cases where the exceeded energy can be dissipated by fluorescence, through vibrational-rotational degrees of freedom, or by dissociation into neutral fragments. For small molecules, the probabilities of decay by fluorescence and vibrational-rotational dissipation processes are both expected to be small in the low-energy range. Thus, it is expected that near this energy region the neutral-decay channels be dominated by dissociation into neutral fragments. As observed in Fig. 1, the competition among ionic and non-ionic decay channels become less important for increasing energies.

In Fig. 2 we present our experimental results for  $\sigma_a$  and  $\eta$  in comparison with previous reported results of Leach *et al.*<sup>8</sup> and Schwell *et al.*<sup>9</sup>, respectively. As shown in Fig. 2(a),

our  $\sigma_a$  results are systematically above the data reported by Leach *et al.*<sup>8</sup> by a factor of about 15%. This discrepancy is not associated with differences in spectral resolution, since both spectra agree very well with respect to the shape and position of the observed bands and structures. To check the accuracy of current data we apply the sum rule  $S(-2)$  to the dipole oscillator strengths ( $df/dE = 9.112 \times 10^3 \sigma_a$ ) to obtain the static dipole polarizability<sup>19</sup> which can be compared with values obtained using different experimental techniques. The oscillator strengths distributions are shown in the supplementary material and numerical integration over the entire energy range gives a value of  $(21.99 \pm 0.7)$  a.u. for the static dipole polarizability of formic acid, in quite good agreement with the experimental value of 22.97 a.u.<sup>26</sup>. In addition, our experimental procedure was continuously tested using Xe as a reference and the data obtained showed an excellent agreement ( $\approx 1$  to 3 %) with the data reported by Samson and Yin<sup>12</sup> for that gas. However, despite the quantitative discrepancy, a quite good qualitative agreement is observed. The position of the bands and all structures observed by Leach *et al.*<sup>8</sup>, attributed to the presence of superexcited states, are well reproduced by the present work.

In Fig. 2(b) our values of  $\eta$  measured in the (13.5–21.4) eV range are compared with the results reported by Schwell *et al.*<sup>9</sup>. Above 17.5 eV a very good agreement is observed between both results. This fact is particularly noticeable if one considers that our data are directly obtained in the absolute scale according to Eq. (2), whereas the previous data of Schwell *et al.* were made absolute by assuming that  $\eta = 1$  above 22.5 eV. On the other hand, the data show a considerable disagreement below 17 eV. The origin of this difference is not clear. This fact results in a significant difference in the photoionization cross sections ( $\sigma_i$ ) obtained in the present work compared with those previously reported<sup>9</sup>. However, despite this disagreement, the steep increases in the ionization efficiency can be directly associated with the PES bands reported by Leach *et al.*<sup>7</sup>, indicating that the processes of direct ionization are predominant in the face of autoionizing processes.

Figures 3 and 4 show our calculated photoionization cross sections and photoelectron angular distributions for ionization of formic acid leading to the ionic states  $(10a')^{-1}$ ,  $(2a'')^{-1}$ ,  $(9a')^{-1}$ ,  $(1a'')^{-1}$ ,  $(8a')^{-1}$ , and  $(7a')^{-1}$ . The values of the dipole-velocity cross sections are systematically lower than the dipole-length results and the differences are known to be generally due to the neglect of electronic correlation in the target wave function.<sup>?</sup> At the present level our formulation provides only the direct contribution to the photoionization

cross sections and does not include any effects arising from autoionization.

In Fig. 5 we show our total summed  $[(10a')^{-1} + (2a'')^{-1} + (9a')^{-1} + (1a'')^{-1} + (8a')^{-1} + (7a')^{-1}]$  photoionization cross sections in the dipole-length form in the 11.0–35 eV range where the cross-section from each individual state can be observed. The contributions from each individual state to the summed dipole-velocity photoionization cross sections are quite similar and are shown in the supplementary material. It is expected that both dipole-length and dipole-velocity will approximate the experimental cross sections if electronic correlation in the target wave function is accounted for, particularly in the description of the more inner orbitals. Below 17 eV our theoretical results underestimate the experimental data probably due to the fact that in this region the autoionization contributes significantly to overall processes. The description of the autoionized states is a very hard task and is not possible with the present methodology. Due to the lack of these effects in the calculations, it is expected that near the ionization thresholds, where the contribution of autoionization is much more significant, the theoretical results underestimate the experimental cross sections, as observed. In this sense, the comparison of the present calculations with the experimental results would provide information on the role played by the autoionization processes to the overall molecular ionization.

## VI. SUMMARY

This work reports a joint theoretical-experimental investigation on the interaction of vacuum-ultraviolet photons with formic acid in gas phase. Experimentally, the double-ion chamber technique was used to obtain reliable absolute photoabsorption, photoionization and neutral-decay cross sections from 12.0 to 21.4 eV photon energy. A generally good agreement is observed between our measured data and previous experimental results available in the literature. Theoretically, we report calculated photoionization cross sections and asymmetry parameters for ionization out of the five outermost valence orbitals of formic acid for photon energies ranging from near threshold to 35 eV. For that, the Padé approximation technique along with the single center partial-wave expansion method to solve the scattering equations at the static-exchange-polarization (SEP) level of approximation. In general, our theoretical results show a fair qualitative agreement with the experimental data and with previous theoretical results. Above 20 eV, a better quantitative agreement between

experimental data and the theoretical dipole-length cross sections is observed rather than dipole-velocity approximation. Our investigation may contribute to the efforts to provide reliable interaction cross sections data for modeling to understand underlying physics in the environments mentioned in the introductory section.

## SUPPLEMENTARY MATERIAL

See supplementary material for auxiliary tables containing numerical values of the experimental data and the complete theoretical results of the photoionization cross sections in both dipole-length and dipole-velocity form.

## ACKNOWLEDGMENTS

This research was supported by the Brazilian agencies FAPESP (grant no. 2015/08258-2), CNPq, CAPES, FAPESB and also by the Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS) under proposal D05A-TGM 11745 and D05A-TGM 15248.

## REFERENCES

- <sup>1</sup>B. Zuckerman, J. A. Ball and C. A. Gottlieb, *Microwave detection of interstellar formic acid*, The Astrophysical Journal **163** (1971), pp. L41–L45
- <sup>2</sup>W. M. Irvine, P. Friberg, N. Kaifu, H. Matthews, Y. Minh, M. Ohishi and S. Ishikawa, *Detection of formic acid in the cold, dark cloud L134N.*, Astronomy and astrophysics **229** (1990), pp. L9–L12
- <sup>3</sup>S. Cazaux, A. Tielens, C. Ceccarelli, A. Castets, V. Wakelam, E. Caux, B. Parise and D. Teyssier, *The Hot Core around the Low-Mass Protostar IRAS16293–2422: Scoundrels rule!*, The Astrophysical Journal Letters **593** (2003) (1), pp. L51–L55
- <sup>4</sup>M. Suto, X. Wang and L. Lee, *Fluorescence yields from photodissociative excitation of formic acid, methyl formate, and acetic acid in the vacuum-ultraviolet region*, The Journal of Physical Chemistry **92** (1988) (13), pp. 3764–3768
- <sup>5</sup>K. Tabayashi, J.-i. Aoyama, M. Matsui, T. Hino and K. Saito, *Dissociative excitation of HCOOH by single-vacuum ultraviolet and two-ultraviolet photon*, The Journal of chemical physics **110** (1999) (19), pp. 9547–9554

- <sup>6</sup>M. Schwell, S. Leach, K. Hottmann, H.-W. Jochims and H. Baumgärtel, *He I photoelectron spectroscopy of formic acid isotopomers HCOOH and DCOOD*, Chemical Physics **272** (2001) (1), pp. 77–90
- <sup>7</sup>S. Leach, M. Schwell, D. Talbi, G. Berthier, K. Hottmann, H.-W. Jochims and H. Baumgärtel, *He I photoelectron spectroscopy of four isotopologues of formic acid: HCOOH, HCOOD, DCOOH and DCOOD*, Chemical Physics **286** (2003) (1), pp. 15–43
- <sup>8</sup>S. Leach, M. Schwell, F. Dulieu, J.-L. Chotin, H.-W. Jochims and H. Baumgärtel, *Photophysical studies of formic acid in the VUV. Absorption spectrum in the 6–22 eV region*, Phys. Chem. Chem. Phys. **4** (2002), pp. 5025–5039
- <sup>9</sup>M. Schwell, F. Dulieu, H.-W. Jochims, J.-H. Fillion, J.-L. Lemaire, H. Baumgärtel and S. Leach, *Photophysical Studies of Formic Acid in the Vacuum UV: Fragmentation, Fluorescence, and Ionization in the 6–23 eV Photon Energy Range*, The Journal of Physical Chemistry A **106** (2002) (45), pp. 10908–10918
- <sup>10</sup>K. Takeshita, *A theoretical study on the ionic states, with analysis of vibrational levels of the photoelectron spectrum, of formic acid (CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and CD<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)*, Chemical physics **195** (1995) (1-3), pp. 117–127
- <sup>11</sup>A. Osted, J. Kongsted and O. Christiansen, *Theoretical study of the electronic gas-phase spectrum of glycine, alanine, and related amines and carboxylic acids*, The Journal of Physical Chemistry A **109** (2005) (7), pp. 1430–1440
- <sup>12</sup>J. A. R. Samson and L. Yin, *Precision measurements of photoabsorption cross sections of Ar, Kr, Xe, and selected molecules at 58.4, 73.6, and 74.4 nm*, J. Opt. Soc. Am. B **6** (1989) (12), pp. 2326–2333
- <sup>13</sup>F. A. Gianturco, R. R. Lucchese and N. Sanna, *Calculation of low-energy elastic cross sections for electron-CF<sub>4</sub> scattering*, The Journal of Chemical Physics **100** (1994) (9), pp. 6464–6471
- <sup>14</sup>A. P. P. Natalense and R. R. Lucchese, *Cross section and asymmetry parameter calculation for sulfur 1s photoionization of SF<sub>6</sub>*, The Journal of Chemical Physics **111** (1999) (12), pp. 5344–5348
- <sup>15</sup>*Brazilian Synchrotron Light Laboratory*,  
URL: <https://www.lnls.cnpem.br/>
- <sup>16</sup>M. G. P. Homem, P. Iza, L. S. Farenzena, R. L. Cavasso-Filho, M. T. Lee and I. Iga, *Cross-section measurements of photoabsorption and ionization quantum yields for tetrahy-*

- drofuran in the vacuum-ultraviolet energy range*, Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics **42** (2009) (23), p. 235204
- <sup>17</sup>M. G. P. Homem, A. López-Castillo, M. Barbatti, L. F. S. Rosa, P. Iza, R. L. Cavasso-Filho, L. S. Farenzena, M. T. Lee and I. Iga, *Experimental and theoretical investigations on photoabsorption and photoionization of trimethylphosphate in the vacuum-ultraviolet energy range*, The Journal of Chemical Physics **137** (2012) (18), p. 184305
- <sup>18</sup>H. K. Tanaka, F. V. Prudente, A. Medina, R. R. T. Marinho, M. G. P. Homem, L. E. Machado and M. M. Fujimoto, *Photoabsorption and photoionization cross sections for formaldehyde in the vacuum-ultraviolet energy range*, The Journal of Chemical Physics **146** (2017) (9), p. 094310
- <sup>19</sup>Y. Hatano, *Interaction of photons with molecules – cross-sections for photoabsorption, photoionization, and photodissociation*, Radiation and Environmental Biophysics **38** (1999) (4), pp. 239–247
- <sup>20</sup>R. L. Cavasso Filho, M. G. P. Homem, P. T. Fonseca and A. Naves de Brito, *A synchrotron beamline for delivering high purity vacuum ultraviolet photons*, Review of Scientific Instruments **78** (2007) (11), p. 115104
- <sup>21</sup>L. E. Machado, L. M. Brescansin, M. A. P. Lima, M. Braunstein and V. McKoy, *Cross sections and photoelectron asymmetry parameters for photoionization of H<sub>2</sub>O*, The Journal of Chemical Physics **92** (1990) (4), pp. 2362–2366
- <sup>22</sup>P. G. Burke, N. Chandra and F. A. Gianturco, *Electron-molecule interactions. IV. Scattering by polyatomic molecules*, Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics **5** (1972) (12), p. 2212
- <sup>23</sup>J. P. Perdew and A. Zunger, *Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems*, Phys. Rev. B **23** (1981), pp. 5048–5079
- <sup>24</sup>C. S. Trevisan, A. E. Orel and T. N. Rescigno, *Low-energy electron scattering by formic acid*, Phys. Rev. A **74** (2006), p. 042716
- <sup>25</sup>D. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th Edition*, v. 85 (Taylor & Francis, 2004)
- <sup>26</sup>A. Alparone, A. Millefiori and S. Millefiori, *Electronic dipole polarizability and hyperpolarizability of formic acid*, Chemical Physics Letters **409** (2005) (4), pp. 288–294

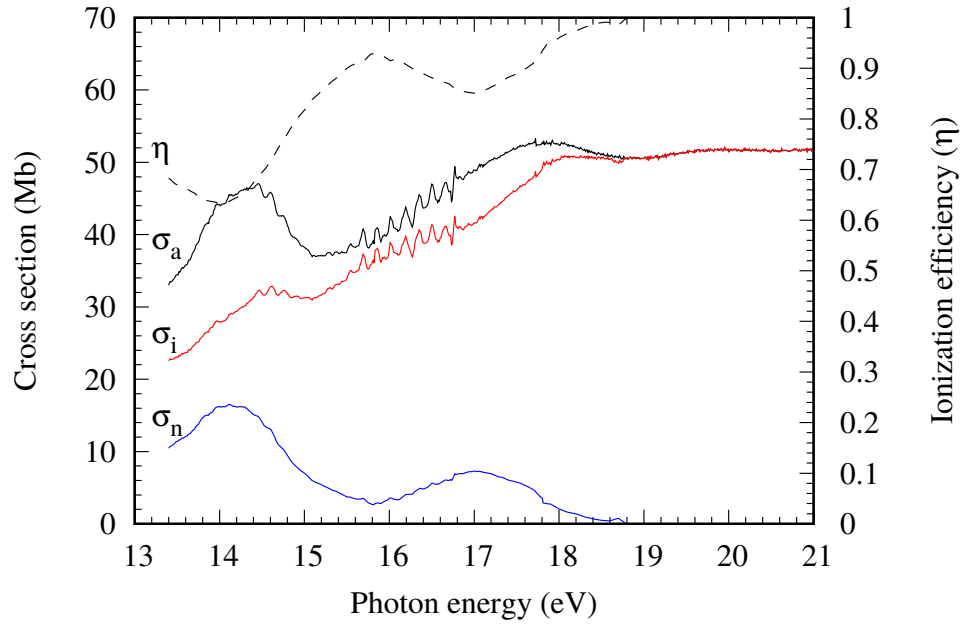


FIG. 1. Present ionization efficiency ( $\eta$ ) and photoabsorption ( $\sigma_a$ ), photoionization ( $\sigma_i$ ) and neutral-decay ( $\sigma_n$ ) cross sections.

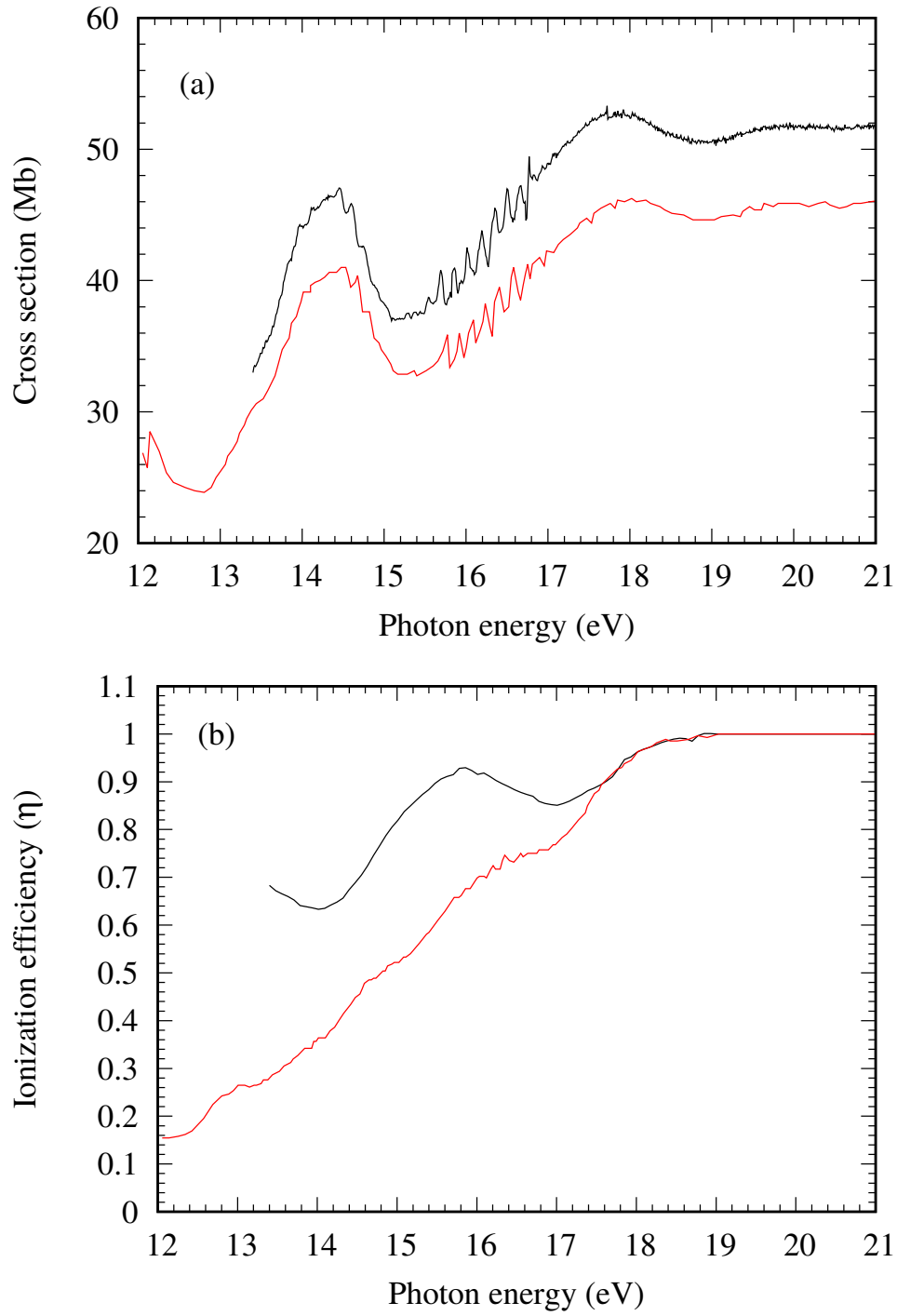


FIG. 2. (a) Photoabsorption cross sections ( $\sigma_a$ ) and (b) ionization efficiency ( $\eta$ ) for formic acid. Full line (black), present experimental results (0.05 eV FWHM); Dotted line (red) experimental results of Schwell *et al.*<sup>9</sup>.



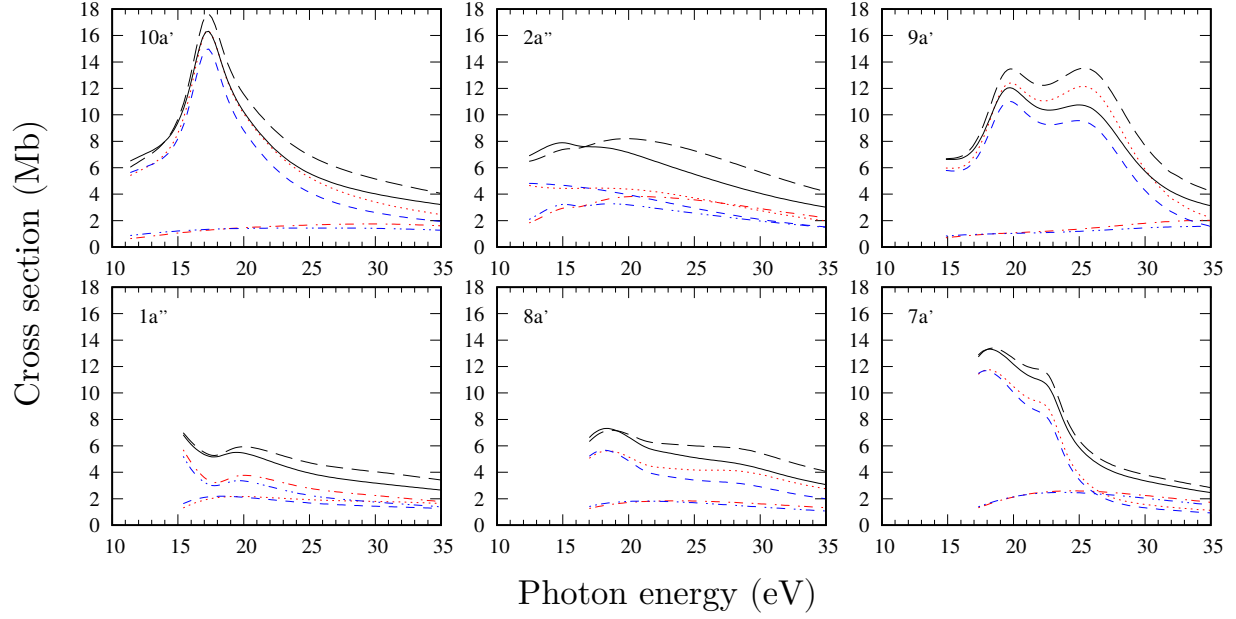


FIG. 3. (color online) Continua contributions to the photoionization cross sections for the six outermost valence orbitals of HCOOH. (.....)  $ka'$ ,  $L$  form; (-.-.-)  $ka''$ ,  $L$  form; (-.-.-)  $ka'$ ,  $V$  form; (-.-.-)  $ka''$ ,  $V$  form; (---) summed,  $L$  form; (—) summed,  $V$  form.

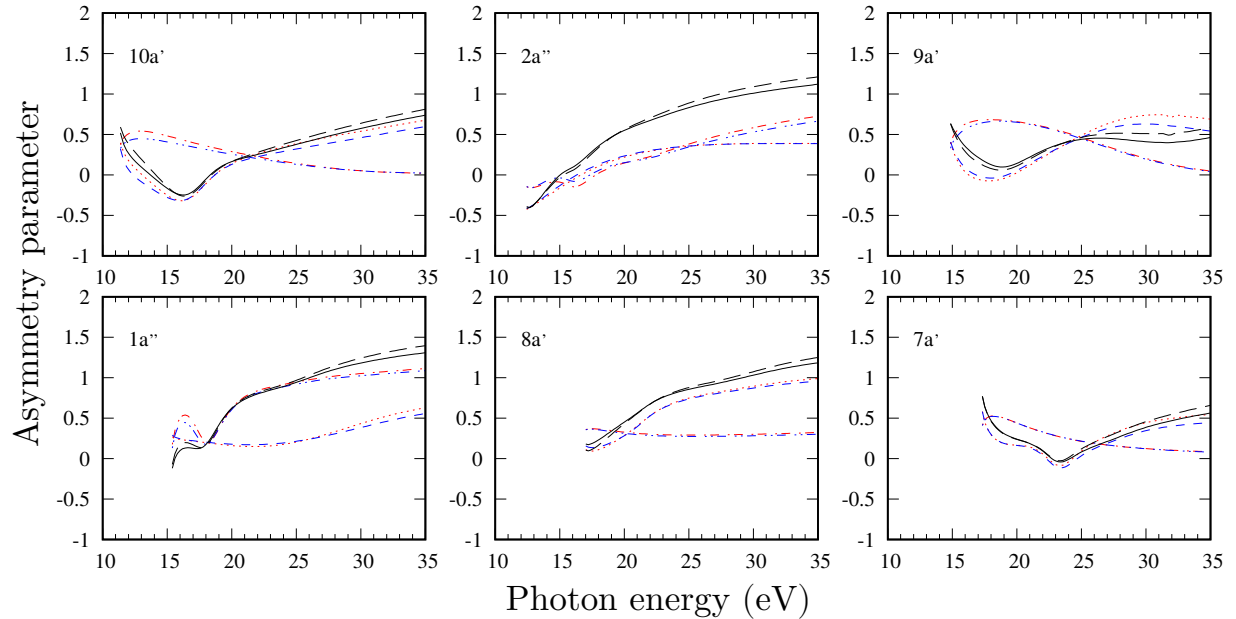


FIG. 4. (color online) Photoelectron asymmetry parameters for the six outermost valence orbitals of HCOOH. (.....)  $ka'$ ,  $L$  form; (-.-.-)  $ka''$ ,  $L$  form; (-.-.-)  $ka'$ ,  $V$  form; (-.-.-)  $ka''$ ,  $V$  form; (---) summed,  $L$  form; (—) summed,  $V$  form.

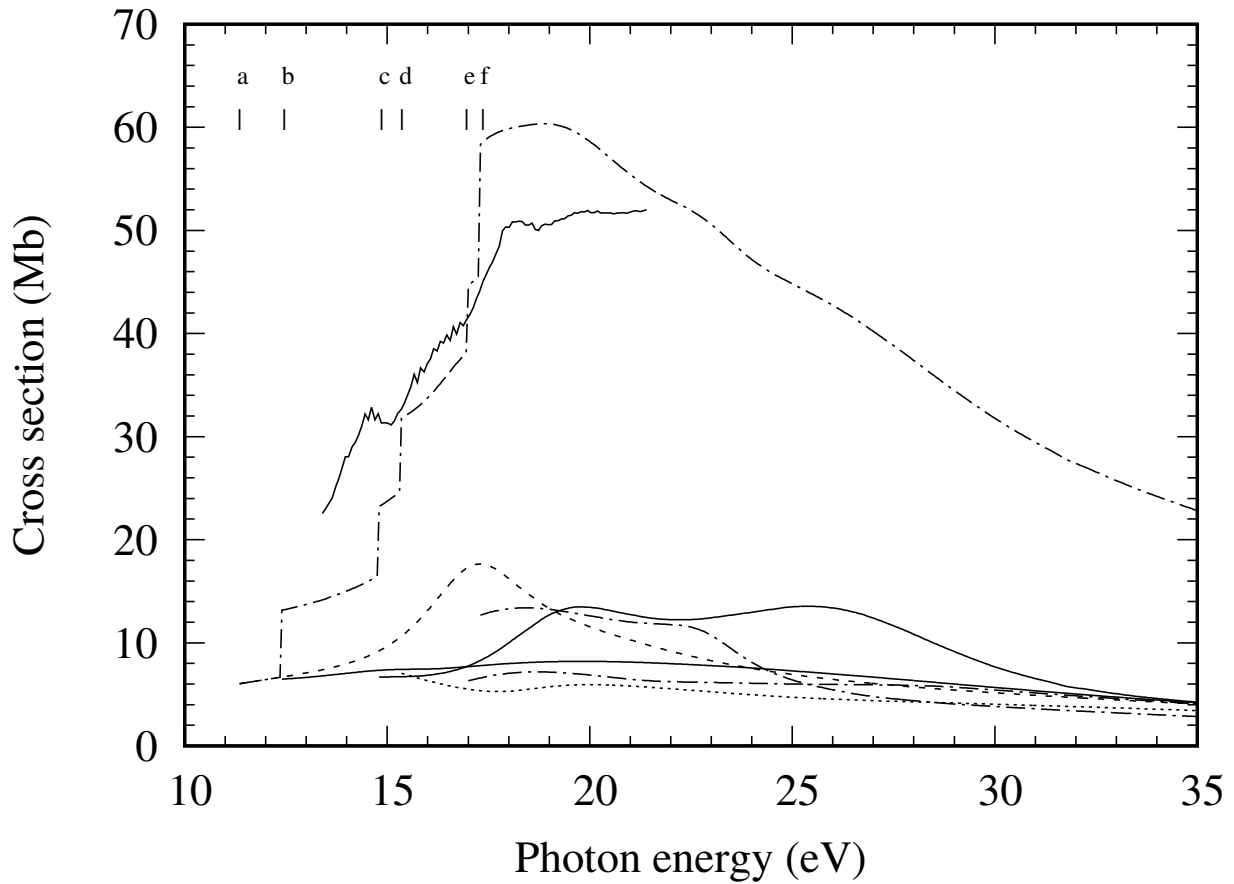


FIG. 5. Present theoretical photoionization cross sections for HCOOH obtained in the dipole-length ( $L$ ) form. (a) Solid line,  $(10a')^{-1}$  state; (b) dashed line,  $(2a'')^{-1}$  state; (c) Solid line,  $(9a')^{-1}$  state; (d) Dotted line,  $(1a'')^{-1}$  state; (e) Dash-dotted line,  $(8a')^{-1}$  state; (f) Dash-dot-dotted line,  $(7a')^{-1}$  state; Long-dash-dotted line, summed cross sections in in the dipole-length form; Solid line, present experimental data.